

## ЛИГНИТЫ ЗАКАРПАТЬЯ, ИХ СОСТАВ И НЕТОПЛИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ.

Цмур Ю.Ю.

В настоящее время большое внимание уделяется нетопливному использованию некондиционных бурых углей с целью получения новых химических продуктов и

материалов. Бурые угли отличаются между собой по возрасту, способам злеганя, физическим и химическим свойствам. Лигниты относятся к разновидности бурых углей /неог-сильный период/ и залегают в недрах около 20 месторождений Карпатского региона. Молодые бурые угли лигниты, находятся на небольшой глубине или выходят на дневную поверхность, окисляются и дают угленодобное вещество, именуемое леонардитом. Окисленные лигниты или леонардиты отличаются от лигнитов повышенным содержанием кислорода и водорода, что обуславливает увеличение в них карбоксильных и фенольных групп, а также хиноидных структур. Основными

компонентами органической части окисления лигнитов являются: гуминовые кислоты /ГК/ фульвокислоты /ФК/, гумины и битумы [1, 2, 3, 4]. Показано [1], что ГК характеризуются более высоким содержанием С, Н, N, S, чем ФК. В свою очередь ФК имеют высокую кислотность, богаче фенольными и спиртовыми ОН - группами, содержат меньшую молекулярную массу, чем ГК. Подтверждено [1], что гуминовые

вещества могут эффективно использоваться в сельском хозяйстве, промышленности, медицине и в сфере охраны окружающей среды. Примечательно, что ФК действуют сильнее на подземные части растений, а ГК - на надземные [1].

Нами установлено, что лигниты Карпатского региона отличаются друг от друга различным содержанием ГК, ФК, гуминов и других физиологически активных компонентов. Этому вопросу будут посвящены последующие наши публикации.

В течении многих лет вплоть до настоящего времени велась промышленная добыча лигнитов для топливного их использования. Исследования показали [2, 5], что лигниты являются низкокалорийным топливом / 6 230-15 491 кДж/кг из-за высокого содержания золы /21-45% и выше/ и влаги /35-63% d/.

На кафедре органической химии Ужгородского госуниверситета, начиная с 1947 г, проводятся фундаментальные научные работы [2, 3-8] с целью разработки рекомендаций по нетопливному использованию закарпатских лигнитов, изучение лигнитов проводится по направлениям: установления состава, полукоксования, исследование возможности получения монтанвоска и сопутствующих биологически активных веществ, использование их в качестве сырья для изготовления регуляторов роста растений и гуминовых удобрений и препаратов для животноводства, а также охраны окружающей среды.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Химический и технический анализ закарпатских лигнитов [2, 3].

Исследования Ильницкого, Затисянского, Березинского, Ужгородского, Королевского, Новоселицкого, Беганьского, Кривского, Ивановского, Шаянского, Рокосовского, Велико-Раковецкого и других месторождений лигнитов показали, что содержание в среднем / в % в пересчете на сухую массу/: углерода 49,14-55,17, водорода 3,95-5,84, азота 0,33-1,22, серы 2,12-2,82, кислорода 19,65-34,87, битумов А+С / растворитель и спирт 1:1/ 6,0-12,8 %, считая на органическую массу /сырье для производства монтанвоска и биологически активных веществ/. Спектральным и рентгенорадиометрическими анализами определено содержание в лигнитах: кобальта меди, цинка, марганца, бора, кальция, железа, алюминия, большинство из которых определено также количественно. Для выяснения возможности использования лигнитов при получении физиологически активных гумусовых препаратов и гумоудобрений нами определено по ГОСТу 9517-76 содержание общих и "свободных" гуминовых кислот большинства месторождений лигнитов Закарпатья. Установлено, что содержание общих гуминовых кислот составляет 9-20 %. Приводим более конкретно, в качестве примеров, результаты наших исследований лигнитов ныне ещё действующей шахты "Ильницкая" Закарпатской области.

Лигнит действующего карьера /I пласт/ имеет рН 5,8-6,4, среднее содержание / в % на сухую массу/: углерода 55,14, водорода 5,26, азота 0,55, серы 3,36, гуминовых кислот "свободных" 16,7 и общих 19,4; битума А-4,04% и битума С 0,67%, считая на органическую массу; зольность 27,8%. Лигнит урочища Кременная имеет рН 2,2-2,9, среднее содержание / в % на сухую массу/: углерода 49,73%, водорода 5,84, азота 0,33, гуминовых кислот "свободных" 15,1 и общих - 16,7; битума А-5,12 и битума С-0,82%, считая на органическую массу; зольность-46,7.

Полукоксы из лигнитов [6]. Полукоксование лигнитов проводили на кафедре органической химии Ужгородского госуниверситета в 1954-1960 гг в лабораторной реторте емкостью 4 л и на Перечинском ЛХК в ретортах, предназначенных для переугливания древесины при температуре 550-580 °С и получены такие результаты % в пересчете на сухой лигнит шахты "Ильницкая, I пласт/: полукоксы 55,0 0,58%, первичной смолы 5,0-6,0, подемольной воды 14,0-18,0, газов 21,0-22,0 /150-170 л/ кг угля /. Зольность полученного полукокса 20,0-30,0 %, теплотворная способность 15 616-26 681 кДж/кг. Фракционной разгонкой первичной смолы получены выходы фракций / в масс. % /; 1/ до 170 С - 6,0-7,0; 2/ 171-230 °С - 19,0-23,0; 3/ 231-300 °С - 41,0-52; остаток /пек/ - 25-27,0. Первичная смола содержит фенолов до 21 %, парафина 12 %, гваякола 3%. Газы полукоксования имели состав / в об.%/: сероводорода 21,0-22,0, двуокиси углерода 9,0-13,0, окиси углерода 11,0-12,0, метана 28,0-35,0, непредельных углеводородов 1,5-1,6, водорода 5,0-8,0, кислорода 5,0-6,0, азота 10,0-11. Теплотворная способность газа 16 412-16 521 кДж/м<sup>3</sup>. Аналогичные результаты

получены при проведении полукоксувания лигнитов шахты "Ильницкая" III пласт/ на Свалявском ЛХК. Установлено, что для получения 1 тонны лигнитного полукокса необходимо в среднем 2,4-2,7 тонны бурого угля шахты "Ильницкая" III пласт, действующей/.

Из лигнитного полукокса на Лесогорском заводе искусственного волокна в 1967 г /Левит Г.В./ в промышленных условиях получен сероуглерод по качеству не уступающему сероуглероду, полученному из древесного угля. Однако, заключение экспертов было о нецелесообразности использования указанного сырья для производства сероуглерода из-за повышенного содержания золы и небольшой механической прочности лигнитного полукокса. Этот вопрос заслуживает внимательного изучения по техническим, экологическим и экономическим показателям.

**Монтан-воск из лигнитов [7].** Среди нетопливного использования лигнитов важное место занимает извлечение из них воска и смол [9]. Воск имеет обширную область применения, высоко ценится на мировом рынке [10]. Сырья для его производства недостаточно [9]. Считаются рентабельные угли для производства монтан-воска с содержанием битумов 8% и выше, имеющие в сыром битуме менее 20% смоляной части. Битуминозность закарпатских лигнитов определялась ранее с применением в качестве растворителя для экстракции смеси спирта и бензола 1:1, что давало завышенные результаты по сравнению с определением битуминозности лигнитов по ГОСТу 10969-74, с применением в качестве растворителя бензола. Не исследовался сырой битум на содержание восковой и смоляной части, химической характеристики этих компонентов.

Нами изучено влияние различных факторов на выделение сырого битума из лигнитов шахты "Ильницкая", в результате чего разработан лабораторный регламент получения монтан-воска из лигнита. Подробно расскажем в следующих публикациях. Установлено, что содержание смоляной части, в зависимости от растворителя при извлечении сырого битума из лигнитов, находится в пределах 55,0-66,0 % от сырого битума, а воска - 34,0-45%. Выход сырого битума - 6-10%, считая на органическую массу. Температура размягчения монтан-воска 78,1-83,5°C. Определены также: кислотное число - 40,1-52,2; число окисления - 67,0-73,0, из смоляной части выделены высшие жирные кислоты:  $C_{23}H_{46}O_2$ ;  $C_{23}H_{38}O_2$  /гненовая/;  $C_{23}H_{42}O_2$  /мелизиновая/.

Таким образом, исследования показали, что несмотря на удовлетворительное содержание сырого битума в лигнитах и хорошего качества получаемого из него монтан-воска, нецелесообразно использовать закарпатский лигнит для производства монтан-воска из-за высокого содержания в сыром битуме смоляной части.

## ВЫВОДЫ

1. Показано основное научное направление кафедры органической химии Ужгородского госуниверситета по разработке рекомендаций по нетопливному использованию закарпатских лигнитов в качестве сырья для полукоксувания, получения монтан-воска и сопутствующих биологически активных веществ, изготовления регуляторов роста растений и гуминовых удобрений, препаратов для животноводства и охраны окружающей среды.

2. Подтверждено, что лигниты Карпатского региона являются низкокалорийным топливом /6 230-5 491 кДж/кг/ из-за высокого содержания золы /21-45% и выше / и влаги /35-63% /.

3. Приведены сведения, характеристики, данные элементного анализа, содержание битумов, гуминовых кислот, микроэлементов и золы закарпатских лигнитов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Burns R.G., Dellagnola G., Miele S., Nardi S., Savaini G., Schnitzer M., Segui P., Vaughan D., Visser S.A. Humic substances effect on soil and plants / Reda edizioni per l'agricoltura.- Milan.- 1986.- p. 170.
2. Куришко А.М. Лигниты Закарпатья, их состав и пути использования / УИИ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция химии и химической технологии топлива.- М.: АН СССР.- 1959.-С.32.
3. Цмур Ю.Ю. Химический и технический анализ закарпатских лигнитов. / Областная научно-техническая конференция "Наука-производству". Тезисы докладов.- Ужгород.- 1988.- С.32.
4. Цмур Ю.Ю. О целесообразности использования лигнитов Закарпатья для изготовления гуминовых удобрений./ Областная научно-техническая конференция "Наука-производству". Тезисы докладов.- Ужгород.- 1988.- С.33.
5. Цмур Ю.Ю. Комплексное использование закарпатских лигнитов. / Областная научно-техническая конференция "Наука-производству". Тезисы докладов.- Ужгород.- 1988.- С. 31.
6. Цмур Ю.Ю., Куришко А.М. Полукокс из лигнитов. / Областная научно-техническая конференция "Наука-производству". Тезисы докладов.- Ужгород. - 1988.- С.34.
7. Цмур Ю.Ю. исследование возможности получения из закарпатских лигнитов монтан-воска. / Областная научно-техническая конференция "Наука-производству". Тезисы докладов.- Ужгород.- 1988.- С.36.
8. Голинка П.и., Цмур Ю.Ю. /младший/. Цмур Ю.Ю. исследование влияния физиологически активных гумусовых веществ лигнита на урожай кукурузы и овощных культур. / Областная научно-техническая конференция "Наука - производству". Тезисы докладов.- Ужгород.- 1988.- С.105.
9. Жарова М.Н., Серова Н.В. Сырьевые ресурсы производства буроугольного воска./Химия твердого топлива.- 1973.- С.109.
10. Роде В.В., Жарова М.Н., Костюк В.А., Кусачев В.Ф., Михайлова Г.С., Большакова В.Д. Основные проблемы повышения и использования буроугольного воска./Химия твердого топлива.-1974.-С.103.
11. Шнапер В.М., Зинчук И.Ф. К выбору оптимальных технологических параметров для экстрагирования горного воска из Александрийских бурых углей./Химия твердого топлива.- 1968.- С.108.

## SUMMARY

### TRANSCARPATHIAN LIGNITS, THEIR COMPOSITION AND NON-FUEL USE

*Tsmour Yu, Yu.*

The main scientific trend of the Organic Chemistry Department of the Uzhorod State University aiming at working out recommendations for non-fuel use of Transcarpathian lignits as raw material for semicoking, obtaining montanwax and accompanying biological active substance, making of regulators of plants growth and humic fertilizers as well as preparations for cattle-breeding and nature protection has been discussed.

It has been proved that lignits of Transcarpathian region are low calorie fuel (6 230 - 15 451 kd/kg) due to high content of ash (21-45% and higher).

Peculiarities, data of elementary analysis, content of bitumen, humic acid, microelements and ashed of Transcarpathian lignits are given.