

УДК 547.992.2:662.73

Влияние окислительного модифицирования на химический состав и свойства угля месторождения Хушуут (Монголия)

С. А. СЕМЕНОВА¹, Н. И. ФЕДОРОВА¹, Д. П. ИВАНОВ², А. Н. ЗАОСТРОВСКИЙ¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: iuxm@yandex.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: bic@catalysis.ru

(Поступила 29.03.12; после доработки 03.05.12)

Аннотация

Приведены результаты сравнительного анализа влияния окислительного модифицирования, проведенного с использованием озона, оксида азота (I) и низкотемпературной кислородной плазмы, на химический состав угля месторождения Хушуут (Монголия) и его способность к термической деструкции.

Ключевые слова: угли Монголии, озонирование, обработка оксидом азота (I), окисление в кислородной плазме

ВВЕДЕНИЕ

Твердые горючие ископаемые Монголии представлены широким рядом гумусовых углей: от наименее зрелых бурых до наиболее метаморфизованных тощих. Хушуутское месторождение тощих каменных углей расположено в западной части Монголии в Кобдоском аймаке. Месторождение относится к Монголо-Алтайскому бассейну и представлено двумя угольными пластами мощностью 15 и 35 м. Разведанные запасы составляют около 88 млн т. В малых количествах уголь потребляется местным населением для энергетических нужд [1]. Промышленная разработка угля в целевые продукты в настоящее время не осуществляется. Обширные доступные запасы и высокий химический потенциал каменных углей Монголии определяют актуальность поиска рациональных путей их комплексного использования, основанных на знании структуры, свойств углей, химизма пиролитических превращений и способов управления ими.

В последние десятилетия при исследовании углей большое внимание уделяется поиску эффективных методов предварительной активации сырья, предшествующей его термико-химической переработке, что позволяет снизить энергозатраты или получить новую, более ценную продукцию с заданными свойствами. С развитием этого направления во многом связывается также решение проблемы повышения реакционной способности углей и создания эффективных технологий нового поколения.

В данной работе изложены результаты исследования влияния различных способов окислительного модифицирования угля монгольского месторождения Хушуут на изменение его физико-химических свойств и реакционной способности в процессе термической деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве методов предварительного воздействия использовали нетрадиционные для промышленных технологий углепереработки

способы модифицирования – озонирование, обработку оксидом азота (I) и окисление в низкотемпературной кислородсодержащей плазме (НТКП). Данные методы привлекались [2–4] для модифицирования поверхности полимеров, углеродных материалов и ископаемых углей с целью придания им гидрофильных свойств.

Озонирование угля (навеска 5 г) проводили в среде хлороформа при 25 °С в термостатированном вращающемся реакторе с непрерывной подачей озонкислородной смеси (2–2,2 об. % озона) в течение 3 ч [5]. Выход растворимых в хлороформе веществ составил <1 %.

Обработку угля (10 г) оксидом азота (I) медицинской квалификации (99,8 %) проводили в реакторе из нержавеющей стали (Parr Instrument) вместимостью 100 см³ в среде бензола (соотношение 1 : 5). Реактор продували гелием и при перемешивании вводили 8,3 г оксида азота (I). Давление в реакторе составляло 16 атм, температура 230 °С, продолжительность обработки 12 ч. Обработанный уголь отделяли от бензола фильтрованием и высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 80 °С [6]. Выход растворимых в бензоле веществ после обработки составил <1 %.

Окисление в НТКП осуществляли на установке, описанной в работе [7], во вращающемся реакторе при следующих условиях: частота 40,68 МГц, мощность 20–70 Вт, напряжение 860–900 В, температура в реакторе 40–50 °С, расход кислорода 5 мл/мин, давление в разрядной зоне реактора 3 мм рт. ст., навеска образца 500 мг. Время обработки (15 мин) соответствовало начальному периоду окисления (потеря массы не более 2 %).

Содержание кислорода в “активной” форме определяли как сумму его количества в виде фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, в “неактивной” форме – как разность общего содержания кислорода и содержания идентифицируемых О-групп. Кислородсодержащие группы определяли по следующим методикам: карбонильные – по реакции с гидроксилмином солянокислым, карбоксильные – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных групп – ионным обменом с гидроксидом натрия.

Выход битумоидов V^d определяли экстракцией угля этанольнобензольной смесью (1 : 1) при

температуре кипения растворителя по методу Грете в течение 6 ч (погрешность 0,2 %).

Технический анализ углей проводили с использованием стандартных методов. Элементный состав органической массы углей определяли на CHNS-анализаторе ThermoFlash2000; содержание кислорода рассчитывали по разности. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре “Инфралюм-ФТ-801” в области 400–4000 см⁻¹. Оптическую плотность полос нормировали по полосе 1460 см⁻¹.

¹³C ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировались на приборе Bruker Avance III 300 WB с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом и развязкой от протонов, подавлением сателлитов вращения (CPTOSS) [8] при частоте 75 МГц. Время контакта 2000 мкс, накопление 1024 сканов, задержка между сканами 5 с, частота вращения образца 5 кГц. При интегрировании сигналов в отдельных спектральных диапазонах получали долю соответствующих атомов углерода от общего их количества. Для этого на спектрах выделяли диапазоны, соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, м. д. [8, 9]: 220–185 – атомы углерода карбонильных групп (C=O); 185–165 – атомы углерода карбоксильных и сложноэфирных групп (COO); 165–145 – ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода (C_{ар}-OH); 145–110, 110–95 – С- и Н-замещенные ароматические атомы углерода (C_{ар} + CH_{ар}); 95–60 – атомы углерода алкильных фрагмен-

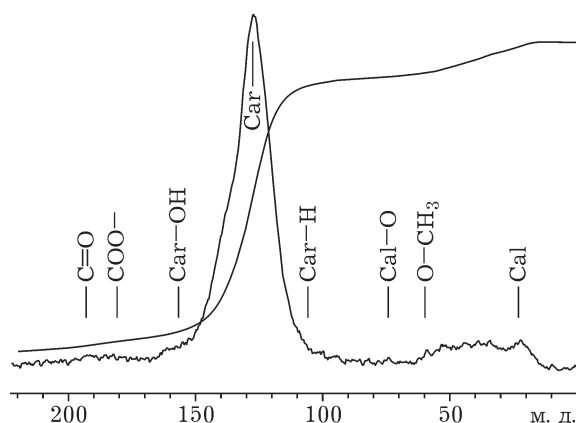


Рис. 1. ¹³C ЯМР-спектр образца угля месторождения Хушут.

тов, связанные с атомами кислорода ($C_{\text{алк}}O$); 60–50 – атомы углерода метоксильных групп (OSi_3); 50–0 – атомы углерода алкильных фрагментов ($C_{\text{алк}}$); 165–95 – степень ароматичности $f_a = (C_{\text{ар}}O + C_{\text{ар}} + CH_{\text{ар}})/100$. Пример обработки ЯМР-спектра приведен на рис. 1.

Термический анализ проводили с использованием термоанализатора фирмы Netzsch STA 409 при следующих условиях: масса образца 40 мг; тигель платиново-иридиевый; нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в среде гелия. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для характеристики термического разложения использовали следующие показатели: T_{max} – температура максимальной скорости разложения; V_{max} – максимальная скорость потери массы в интервале основного разложения; Δt – потеря массы образцом в интервалах температур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемый образец угля месторождения Хушуут имеет следующие химико-технологические характеристики: влага аналитическая $W^a = 1.3\%$, зольность $A^d = 6.2\%$, содержание общей серы $S_{\text{общ}} = 0.5\%$, витринита – 42.9%, семивитринита – 15.2%, инертинита – 40.7%; сумма отошующих компонентов 51.4%; показатель отражения витринита $R_o = 1.85\%$. Данный образец представляет собой малозольное, малосернистое горючее ископаемое IV стадии метаморфизма; согласно ГОСТ 25543–88,

технологическая марка Т (тощий фюзинитовый, 1ТФ). По содержанию углерода и водорода, атомному отношению Н/С, выходу летучих V^{daf} и экстрагируемых спиртобензолом веществ (B^d) анализируемая угольная проба относится к гумусовому углю восстановленного типа (табл. 1).

Функциональный состав угля представлен небольшим количеством карбоксильных, карбонильных и фенольных групп (13.3% от общего содержания кислорода). Основная часть кислорода (86.7%) включена в макромолекулы угля в виде “неактивных” эфирных и гетероциклических (фурановых, лактонных, хиноидных) группировок, что соответствует представлениям о строении гумусовых тощих углей.

Количественный анализ ^{13}C ЯМР-спектров (табл. 2) свидетельствует о том, что в составе органического вещества (ОВ) угля преобладают ароматические фрагменты: их доля, характеризуемая показателем степени ароматичности f_a , составляет около 80%. Около 11% из них приходится на кислородсодержащие ароматические фрагменты; доля кислорода, связанного с углеродом алифатических структур, составляет менее 4%.

По результатам технического и элементного анализа угля (см. табл. 1) используемые методы окислительного воздействия носят модифицирующий характер и не оказывают деструктивного влияния на угольное ОВ. Так, зольность угля практически не изменяется, а увеличение выхода летучих и растворимых в спиртобензоле веществ после обработки озо-

ТАБЛИЦА 1

Химический состав исходных и модифицированных образцов угля месторождения Хушуут

Способы обработки	B^d , %	V^{daf} , %	Элементный состав, % на daf					Атомное отношение		Функциональный состав, мг-экв/г, на daf			Содержание O^* , % на daf
			С	Н	N	S	O	Н/С	O/С	–COOH	–OH	>C=O	
Без обработки	1.4	14.4	86.8	4.0	1.7	0.5	7.5	0.55	0.06	0.03	0.34	0.39	1.0/6.5
Озонирование	5.4	19.3	84.9	3.8	1.7	0.5	9.6	0.54	0.08	0.56	2.04	0.84	5.7/3.9
N_2O	1.5	14.7	87.8	4.3	2.0	0.5	5.9	0.59	0.05	0.05	0.22	1.00	1.3/4.6
НТКП	0.9	13.9	86.2	4.1	1.8	0.5	7.9	0.57	0.07	0.07	0.16	0.46	0.9/7.0

Примечания. 1. B^d – выход спиртобензольного экстракта; V^{daf} – выход летучих веществ; daf – сухое беззольное состояние образца. 2. НТКП – окисление в низкотемпературной кислородсодержащей плазме.

* Первое значение – содержание “активного” кислорода, второе – “неактивного”.

ТАБЛИЦА 2

Параметры фрагментного состава образцов углей из спектров ЯМР ^{13}C

Способы обработки	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %								f_a
	C=O	COO	C _{ар} O	C _{ар}	CH _{ар}	C _{алк} O	CH ₃ O	C _{алк}	
	Диапазон резонансного поглощения, м. д.								
	220-185	185-165	165-145	145-110	110-95	95-60	60-50	50-0	
Без обработки	2.7	2.0	6.4	73.5	2.9	2.4	2.0	8.1	0.83
Озонирование	2.8	3.1	7.1	72.4	2.6	2.8	1.9	7.2	0.82
N ₂ O	2.7	2.2	6.8	77.4	2.4	0.6	1.7	6.2	0.80
НТКП	1.4	1.6	5.9	78.6	2.5	1.5	1.7	6.8	0.87

Примечание. f_a – степень ароматичности, $f_a = (\text{CO}_{ар} + \text{C}_{ар} + \text{CH}_{ар})/100$.

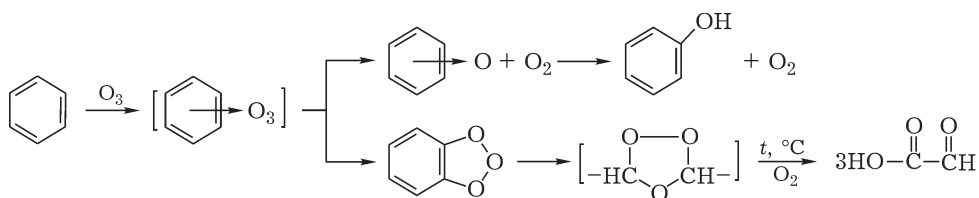


Схема 1.

ном обусловлено удалением дополнительно образованных кислородсодержащих продуктов.

Окислительное воздействие на ОВ угля способствует качественному перераспределению кислородных групп в его составе. В частности, после озонирования угля отмечается существенный прирост всех идентифицируемых О-групп, при этом количество “неактивных” групп снижается, вероятно, за счет вовлечения в процессы окисления эфирных “сшивок” между макромолекулами угля (см. табл. 1, 2).

Увеличению содержания карбоксильных и фенольных групп, в первую очередь, может способствовать взаимодействие молекул озона с бензольными циклами угольного ОВ с образованием π -комплекса [10]. Конечными продуктами могут быть как фенолы, так и

насыщенные (или ароматические в случае деструкции полициклических структур) озониды, разлагающиеся с образованием альдегидных и кислотных групп (схема 1).

При озоноллизе алкил- и нафтоароматических угольных структур возможно “отгорание” насыщенных фрагментов с образованием при этом дополнительного количества фенольных и кетонных группировок [10] (схема 2).

На уменьшение доли алифатического углерода также указывают данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии (см. табл. 2).

По данным [3], окисление оксидом азота (I) – специфичная и селективная реакция по отношению к непредельным соединениям. Она протекает по нерадикальному механизму через 1,3-диполярное циклоприсоединение молекулы N₂O

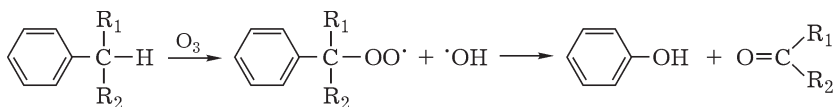


Схема 2.

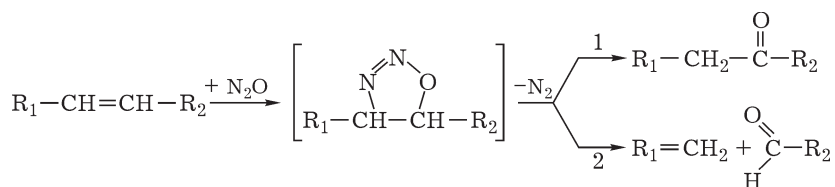


Схема 3.

ТАБЛИЦА 3

Оптические плотности полос поглощения исследуемого образца угля (нормированы по полосе 1460 см^{-1})

Способы обработки	Полосы поглощения, см^{-1}											
	3400	3040	2920	1750	1700	1610	1380	1260	1160	1080	870	750
Без обработки	3.17	0.38	0.65	–	0.89	2.21	0.90	0.85	0.65	1.04	0.15	0.37
Озонирование	3.35	0.56	0.98	–	1.00	2.18	0.80	0.96	0.57	0.80	0.13	0.28
N_2O	2.88	0.43	0.69	–	0.86	2.00	0.88	0.81	0.56	1.13	0.16	0.29
НТКП	1.32	0.29	1.67	0.42	0.52	1.45	0.90	0.88	0.83	0.75	0.14	0.32

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

к С=C-связи алкена с образованием промежуточного оксодиазолинового интермедиата. Распад интермедиата преимущественно идет по механизму водородного сдвига с образованием кетонной группы на одном из атомов углерода при двойной связи (маршрут 1). Однако возможен также распад по так называемому диазомеханизму с разрывом связи С=C и образованием алкена и альдегида (маршрут 2) [3] (схема 3).

Вероятно, применительно к органоминеральному угольному веществу с нерегулярным строением структурных фрагментов селективность реакций карбонилирования снижается. Анализ полученных результатов позволяет предположить, что в заданных экспериментальных условиях, наряду с реакциями кетонизации неопределенных связей, происходит термоокислительная деструкция имеющихся в ОВ кислородных групп, в частности фенольных и алкилэфирных (см. табл. 1, 2). Кроме того, по-видимому, не все промежуточные азотсодержащие циклы подлежат разрушению с удалением N_2 , поскольку в элементном составе угля фиксируется увеличение содержания азота. На сложность преоб-

разований в ОВ угля при его модифицировании в среде N_2O также указывают данные ИК-спектроскопии (табл. 3). Так, обработанный N_2O образец угля характеризуется снижением оптических плотностей полос поглощения ОН- и С=О фенольных групп (3400, 1260 см^{-1}), С=О эфирных групп (1160 см^{-1}) и увеличением оптических плотностей полос поглощения связей С=N и N=O (1080 см^{-1}). Совокупность полученных данных свидетельствует о возможности образования в угольной матрице также и оксодиазолиновых структур.

В условиях низкотемпературной ($T < 70^\circ\text{C}$) кислородной плазмы процессы “травления” поверхности угольных частиц с сопутствующим им газообразованием преобладают над инициированием окислительных преобразований [3, 10]. На это указывает снижение выхода летучих веществ и экстрагируемых нейтральным растворителем компонентов из угля после его модифицирования в НТКП. Суммарное содержание “активных” О-групп при этом изменяется незначительно, а количество “неактивных” (гетероциклических) – возрастает. По данным табл. 2 и 3, окислительной

ТАБЛИЦА 4

Результаты термогравиметрического анализа образцов углей

Способы обработки	T_{max} , $^\circ\text{C}$	V_{max} , %/мин	Δm , мас. %, в интервалах температур, $^\circ\text{C}$			
			160–350	350–800	800–1000	160–1000
Без обработки	593	0.35	1.25	10.65	2.66	14.56
Озонирование	570	0.36	3.90	11.76	2.05	17.71
N_2O	618	0.42	1.79	12.44	3.10	17.33
НТКП	560	0.33	1.41	10.86	2.29	14.56

Примечание. T_{max} – температура максимального разложения; V_{max} – максимальная скорость потери массы в интервале основного разложения; Δm – потеря массы в соответствующем температурном интервале.

деструкции подвергаются периферийные фенольные (3400 см^{-1}) и карбоксильные (1700 см^{-1}) группы, в результате чего в ОВ образуются ангидридные (появление полосы при 1750 см^{-1}) и эфирные (1160 см^{-1}) “сшивки”, возрастает степень ароматичности f_a .

Оценка влияния различных способов окислительного модифицирования на ОВ угля также выполнена с использованием метода термогравиметрического анализа в инертной атмосфере (табл. 4).

Термическая деструкция исходного образца угля характеризуется как минимум тремя стадиями разложения угольного вещества. Первая стадия – в интервале температур $25\text{--}160\text{ °C}$ – обусловлена главным образом десорбцией гигроскопической влаги и иммобилизованных в порах углеводородных веществ. Потеря массы в данном интервале температур составляет 1.5% , что, по данным технического анализа, соответствует содержанию влаги (1.3%). В интервале температур от 160 до 350 °C , очевидно, происходит разложение фрагментов, содержащих функциональные группы O, S и N. Потеря массы в данной температурной области у исходного образца незначительна (1.25%), что может быть связано с низким содержанием гетероатомов в ОВ высокометаморфизованного угля (см. табл. 1). Период основной деструкции угольного ОВ довольно протяженный – от 350 до 800 °C . В этом температурном интервале происходят наиболее значительные изменения ОВ, связанные с деструкцией углерод-углеродных связей, выделением летучих продуктов и формированием коксового остатка. Максимум скорости разложения отмечается при 593 °C . Разложение ОВ продолжается и в более высокотемпературной области процесса ($>800\text{ °C}$), что может быть обусловлено как процессами структурирования углеродного остатка, сопровождающимися выделением низкомолекулярных газов (CO , H_2 и др.), так и разложением неорганических соединений (силикатов и карбонатов), входящих в состав минеральной части угля.

После модифицирования угля ход процесса его термической деструкции изменяется (см. табл. 4). У всех модифицированных проб наблюдается увеличение потери массы Δm в низкотемпературной области процесса ($150\text{--}350\text{ °C}$), что обусловлено развитием процессов дегидратации и декарбонилирования накопленных

кислородных групп (см. табл. 1). Наибольшая потеря массы в этом интервале температур соответствует озонированному образцу.

В интервале основного разложения угольного ОВ ($350\text{--}800\text{ °C}$) интенсивность термической деструкции V_{\max} заметно возрастает только у образца, обработанного оксидом азота (I); температура максимального разложения T_{\max} при этом увеличивается на 25 °C по сравнению с исходным образцом. Вероятно, этому способствует формирование в ОВ при взаимодействии с N_2O более термостойких структур гетероциклического характера, разлагающихся с образованием летучих смолистых продуктов. Для других способов окислительной обработки (в O_3 и НТКП) параметр T_{\max} , напротив, на $23\text{--}33\text{ °C}$ сдвигается в область низких температур, что свидетельствует о формировании в угольном ОВ термически менее устойчивых связей.

Общая потеря массы Δm возрастает (приблизительно на 3%) у образцов, обработанных озоном и оксидом азота (I), причем в первом случае за счет интенсификации термической деструкции в низкотемпературной области процесса ($<350\text{ °C}$), а во втором – в интервале основного разложения угольного вещества ($350\text{--}800\text{ °C}$). Модификация в плазме, по-видимому, в большей степени носит поверхностный характер, так как профиль кривой ДТГ и величина конечной потери массы изменяются несущественно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предварительная окислительная обработка угля месторождения Хушуут (Монголия) озоном, оксидом азота (I) и кислородной плазмой приводит к перераспределению в его составе функциональных кислородных групп и изменению выхода летучих и растворимых продуктов (см. табл. 1).

Методами химического анализа, ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии показано, что наибольшие окислительные преобразования в ОВ происходят вследствие обработки угля озонкислородной смесью. Прирост суммарного количества карбоксильных, карбонильных и фенольных групп (на 4.7%) при этом сопоставим с увеличением выхода спиртобензоль-

ного экстракта (на 4 %) и выхода летучих веществ (на 4.9 %).

При обработке угля оксидом азота (I) помимо низкомолекулярных карбонилсодержащих продуктов в структуре угольного вещества возможно образование азотсодержащих гетероциклических фрагментов.

Проведение модифицирования в условиях низкотемпературной кислородной плазмы сопровождается процессами “травления” поверхностных функциональных групп, которые преобладают над иницированием окислительных преобразований.

Термическая деструкция окисленных образцов угля сопровождается интенсификацией газовыделения в низкотемпературной области (150–350 °С) и в зоне основного разложения угольного ОВ (350–800 °С). В первом случае максимальный эффект достигается в результате предварительного озонирования угля, а во втором – при обработке оксидом азота (I). Действие плазмохимического окисления не приводит к значимым изменениям хода процесса термической деструкции угля.

Полученные результаты могут быть полезны при разработке новых и усовершенствовании существующих технологических процессов переработки углей.

Авторы выражают благодарность научным сотрудникам и инженерам ИУХМ СО РАН, НИОХ СО РАН, ОАО “Кокс” за помощь в выполнении и

обсуждении результатов физико-химических методов анализа углей: С. Ю. Лыршикову (ЯМР-спектроскопия), В. Ю. Малышевой, Л. М. Хицовой, Т. Г. Вычиковой (элементный анализ, ИК-спектроскопия), Н. А. Король (химический анализ О-групп), А. А. Нефедову (ТГ-анализ), А. А. Волгину (ХМ-спектроскопия), В. С. Шведу (петрографический анализ), А. С. Харитонову (обработка угля оксидом азота (I)).

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН и МАН № 13 “Разработка научных основ энергосберегающих технологий глубокой переработки углей Монголии и Западной Сибири РФ методами активирующего химического и физического воздействия”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Bat-Orshikh Erdenetsogt, Insung Lee, Delegiin Bat-Erdene, Luvsanchultem Jargal // *Int. J. Coal Geol.* 2009. Vol. 80. P. 87.
- 2 Атякшева Л. Ф., Емельянова Г. И. // *ЖПХ*. 1982. Т. 56. С. 2627.
- 3 Starokon E. V., Dubkov K. A., Babushkin D. E., Parmon V. N., Panov G. I. // *Adv. Synth. Catal.* 2004. Vol. 346. P. 268.
- 4 Мак-Таггарт Ф. Плазмохимические реакции в электрических разрядах. М.: Атомиздат, 1972.
- 5 Семенова С. А., Патраков Ю. Ф., Батина М. В. // *Химия уст. разв.* 2008. Т. 16, № 4. С. 433.
- 6 Патраков Ю. Ф., Семенова С. А., Федорова Н. И., Иванов Д. П. // *ХТТ*. 2010. № 6. С. 51.
- 7 Семенова С. А., Заостровский А. Н., Патраков Ю. Ф., Семенов И. В. // *ХТТ*. 2010. № 6. С. 38.
- 8 Kalaitzidis S., Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. Vol. 70. P. 947.
- 9 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000.
- 10 Разумовский С. Д. Кислород – элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979.