

УДК 662:74

DOI: 10.15372/ChUR2019165

Воздействие ионизирующего излучения на органические компоненты каменных углей и последующее коксование

С. А. ОНДАР^{1,2}, М. А. МИХАЙЛЕНКО², Б. П. ТОЛОЧКО², А. А. БРЯЗГИН³, В. И. КОТЕЛЬНИКОВ¹, М. В. КОРОБЕЙНИКОВ³¹Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, Кызыл (Россия)

E-mail: ondarsa@tikopr.sbras.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск (Россия)³Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск (Россия)

(Поступила 21.09.19; после доработки 27.09.19)

Аннотация

Исследовано влияние ионизирующего излучения на образцы каменного угля. Установлено, что радиационная обработка угля приводит к росту окисленной и асфальтеновой фракции в экстрактах. Показано влияние ионизирующего излучения на процессы дальнейшей термической деструкции угля. При коксовании обработанных и экстрагированных образцов угля происходит повышение выхода коксовых остатков с макропористой структурой.

Ключевые слова: ионизирующее излучение, каменные угли, экстракция, термический анализ, коксование

ВВЕДЕНИЕ

Коксующиеся каменные угли марок Г и ГЖ представляют собой ценное коксохимическое сырье. При этом процессы получения жидких и газообразных продуктов из каменных углей многостадийны и реагентозатратны.

Одним из методов безреагентного воздействия на органическую массу углей с целью изменения химического состава и стимулирования деструктивных превращений в мягких условиях является радиолит, основанный на применении излучения – потоков γ -квантов, α - и β -частиц, образующихся при радиоактивном ядерном распаде [1–3]. Однако широкое технологическое использование такой обработки достаточно проблематично вследствие риска радиоактивного заражения.

Внедрение мощных электронных ускорителей, позволяющих значительно увеличить энергию электронов и интенсивность ионизирующего излучения (ИИ) без применения проникающей радиации, можно рассматривать как перспективный метод стимулирования углехимических процессов [4–6].

В настоящей статье рассмотрено влияние обработки каменных углей путем облучения пучком ускоренных электронов на процессы термического разложения и коксования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние ИИ изучено на рядовых пробах каменного угля пласта Улуг Каа-Хемского месторождения (Республика Тыва) с размерностью

1–2 мм. Угли марки 1ГРЖ этого месторождения имеют зольность на сухое состояние A^d – 6.4 %, аналитическую влажность W^a – 1.5 %, выход летучих веществ V^{daf} – 47.0 %, низшую теплоту сгорания Q_i^r – 6900 МДж/кг. В целом по месторождению они охарактеризованы как низко- и среднезольные, низкосернистые, малофосфористые, с высокой спекаемостью. Масса исследуемых образцов составляла 20 г.

Эксперименты по радиационной обработке образцов угля проведены с использованием линейного ускорителя электронов ИЛУ-6 (ИЯФ СО РАН, Россия): энергия электронов 2.4 МэВ, импульсный ток пучка 328–330 мА, частота следования импульсов 2.5 Гц. Образцы с толщиной поглощающего слоя менее 1 г/см² перемещали со скоростью 2 см/с под выпускным окном ускорителя. Дозы радиационной обработки составляли 12.5, 25, 50 и 100 кГр.

Облученная дозой 100 кГр и исходная пробы были подвергнуты экстракции хлороформом в аппарате Сокслета в течение 7 ч. Удаление растворителя из экстракта проводилось с использованием водяной бани. Определение количества асфальтенов в экстрагируемом веществе производилось промывкой проб 40-кратным объемом *n*-гексана при ультразвуковом воздействии.

ИК-спектры образцов углей, остатков после экстракции и экстрактов регистрировали с использованием спектрометра “Инфралюм ФТ-801” (Россия) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ при разрешении 4 см⁻¹.

Электронно-микроскопические исследования и полуколичественный анализ элементного состава проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ТМ-1000 (Hitachi, Япония), оборудованного приставкой с системой микроанализа Quantax 50 (Bruker, Германия).

Коксование образцов углей (исходного, обработанных ИИ и подвергнутых экстракции) проведено в муфельной печи без доступа воздуха: нагрев печи с образцами до 850 °С – 1 ч, коксование при температуре 850 °С – 1 ч.

Термический анализ исходного и обработанных ИИ образцов угля проведен с использованием дифференциального термоанализатора STA 409 (Netzsch, Германия) в токе азота (2 мл/мин); навеска образцов свыше 200 мг, нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин, тигель платиново-иридиевый. Образцы перед проведением анализа не подвергались дополнительному механическому воздействию.

Регистрацию спектров комбинационного рассеяния (КР) выполняли с помощью спектрометра

LabRAM HR Evolution (Horiba Scientific, Япония), длина волны возбуждения 532 нм, объектив $\times 100$, дифракционная решетка 600 ш/мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении радиационной обработки не происходило разогрева и какого-либо внешнего изменения образцов, а также их массы. Выход хлороформного экстракта из облученного 100 кГр и исходного образцов составил 3.8 и 3.2 % от массы образца соответственно. Фракционирование экстрактов показало, что после обработки ИИ происходит увеличение содержания асфальтенов в образце с 40 до 60 %. Анализ состава экстрактов методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрией не показал значимых отличий между образцами. Причина этого, вероятно, – наличие множества нелетучих и термически лабильных соединений. ИК-спектры экстрактов, извлекаемых из исходного и облученного дозой 100 кГр углей, представлены на рис. 1.

Методом ИК-спектроскопии проведен сопоставительный анализ характеристических полос поглощения функциональных групп в облученном образце угля до и после экстракции (рис. 2). Экстракции из образцов угля подвергаются прежде всего алифатические углеводороды (исчезновение полосы 720 см⁻¹), карбонилсодержащие соединения не кислотной природы (сильное уменьшение интенсивности полосы при 1750 см⁻¹ и слабое изменение интенсивности при 3700–3200 см⁻¹), содержащие оксигруппы гетероциклические и фенольные соединения (полосы в области 1300–1050 см⁻¹). В то же время можно заключить, что конденсированные ароматические соединения в значительной степени остаются в образце (меньшее изменение интенсивности полосы 814 см⁻¹ по сравнению с полосой 874 см⁻¹ и практически неизменная интенсивность полосы 1600 см⁻¹). В спектре твердого остатка после экстракции появляется полоса $\nu_{C-Cl} = 785$ см⁻¹, что свидетельствует о “захвате” образцом хлороформа.

Масса твердых остатков образцов угля после экстракции увеличивалась по сравнению с исходной. Заметного уменьшения массы не происходило и при сушке твердых остатков при пониженном давлении. По результатам точечного полуколичественного элементного анализа с использованием СЭМ содержание хлора в образцах угля после экстракции изменяется от 1.2 до

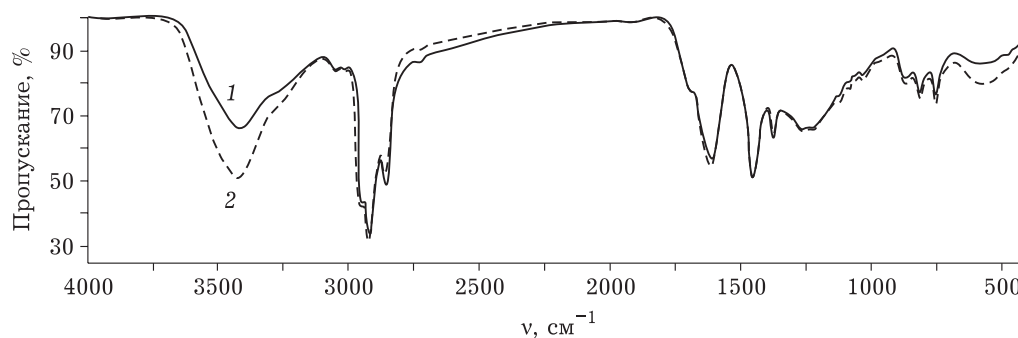


Рис. 1. ИК-спектры хлороформных экстрактов, полученных из исходного (1) и обработанного ИИ (2) образцов угля.

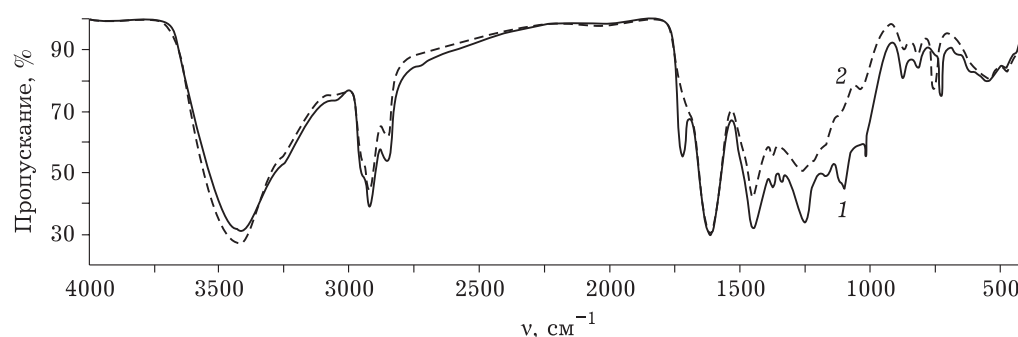


Рис. 2. ИК-спектры облученного образца угля до (1) и после (2) экстракции.

15 % (в среднем 8 %). Адсорбция хлороформа в ходе экстракции исходным и облученным образцами угля позволяет предположить пористую и слоистую структуру исследуемого органического вещества.

На термогравиметрических (ТГ) кривых исследованных образцов можно выделить четыре интервала температур с разной скоростью потери массы: 0–400, 400–490, 490–785 и выше 785 °С (рис. 3, а). Потери массы до 400 °С составляют менее 4 % и связаны преимущественно с удалением влаги и легколетучих веществ. В интервале 400–490 °С наиболее интенсивные потери массы происходят при 450 °С и связаны с деструкцией различных типов молекул органического вещества угля, содержащих наиболее слабые химические связи (вероятно С–О, О–О, S–S). В случае облученных образцов наблюдаются более интенсивные потери массы с наличием скачков при 400–435 °С (см. рис. 3, б). Подобный эффект описан ранее в работе [7] при термическом разложении углей пласта Улуг Каа-Хемского месторождения. После 490–500 °С у всех образцов отмечается замедление процесса разложения (см. рис. 3, в). Облученные образцы при этом демонстрируют меньшую активность. Наблюдаемые явления не от-

ражают, вероятно, истинную картину термолитиза. Кривые потери массы обработанных ИИ образцов в области свыше 500 °С имеют волнообразный характер, обусловленный, по-видимому, неравномерным выходом газообразных продуктов вследствие закупоривания пор в нагретом образце. Значимые потери массы у обработанных образцов продолжают и после прекращения нагревания.

Угли Каа-Хемского месторождения марок Г и ГЖ характеризуются повышенным выходом летучих веществ – 42–46 % [8]. По данным [9], затвердевание пластической массы углей пласта Улуг (переход в полукюкс) происходит в интервале 380–490 °С. Таким образом, процессы затвердевания препятствуют выходу летучих компонентов угля при нагревании.

Воздействие ИИ способствует затвердеванию при более низкой температуре, что приводит к “выбросам” летучих веществ. Отличия в пластификации образцов при термическом воздействии отражаются на морфологии продуктов коксования.

Увеличение выхода коксового остатка после обработки ИИ не коррелирует с изменением выхода экстрагируемых компонентов. Проведены эксперименты по сравнению потерь массы ис-

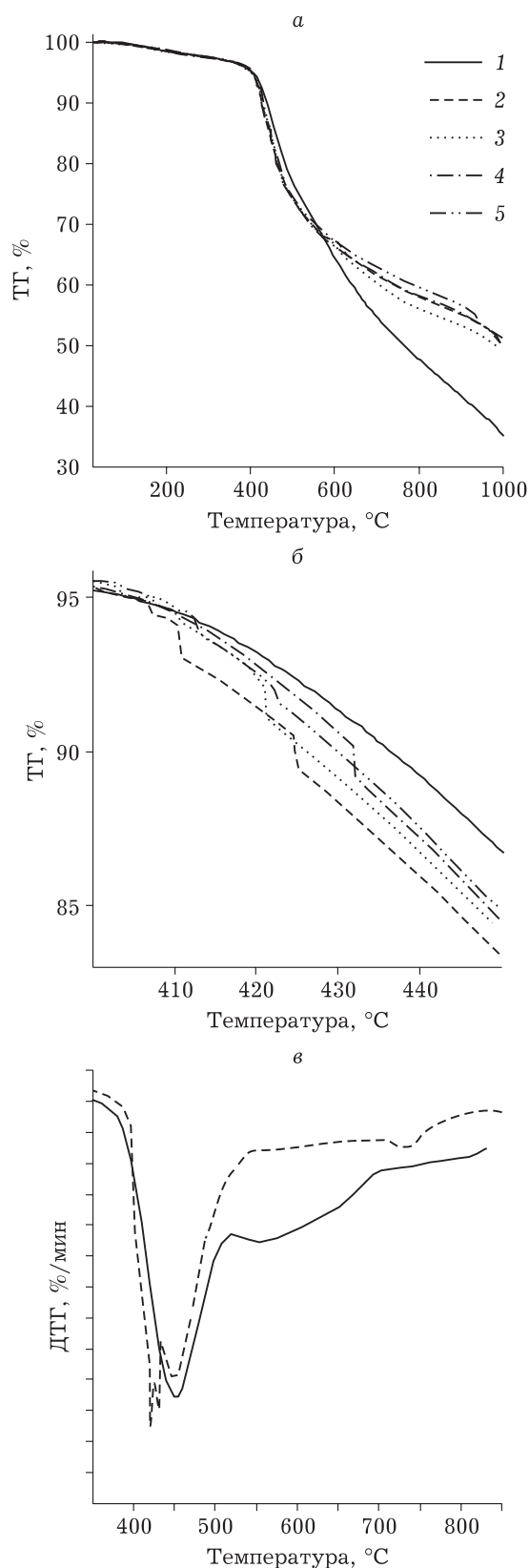


Рис. 3. Кривые ТГ в интервалах 0–1000 (а) и 400–450 °С (б), кривые ДТГ (в) образцов угля: 1 – исходный уголь, 2–5 – образцы, облученные дозами 12,5, 25, 50 и 100 кГр соответственно.

ходного угля и образца после экстракции хлороформом, которые не показали значимых отличий в области свыше 400 °С. Величина коксового остатка после ТГ исследования, с учетом потерь массы за счет интеркаляции растворителя на начальных стадиях нагрева, отличалась незначительно.

Таким образом, можно предположить, что ИИ оказывает наибольшее воздействие именно на фракции органического вещества углей, прочно связанных и не экстрагирующихся хлороформом.

На рис. 4 представлены микрофотографии поверхности кокса, полученного из исходного угля и обработанного дозой 100 кГр образца угля после экстракции хлороформом. Поверхность образца кокса, полученного из исходного угля, практически гладкая и напоминает картину скола аморфного твердого тела. На поверхности кокса, полученного из обработанного ИИ и подвергнутого экстракции образца, в значительном количестве присутствуют полусферические образования, что позволяет предположить механизм выкипания летучих веществ путем концентрирования с образованием пузырьков.

Исследование поверхности методом БЭТ показало увеличение площади удельной поверхности кокса ($\sim 18 \text{ м}^2/\text{г}$), полученного после воздействия ИИ на образец угля, в сравнении с полученным из исходного угля (менее $1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Результаты КР-спектроскопических исследований коксовых остатков, полученных из образцов исходного (1), экстрагированного (2) и обработанного дозой 100 кГр и экстрагированного (3) угля, представлены на рис. 5.

Удаление органической составляющей при экстракции необработанного ИИ угля не оказывает какого-либо заметного воздействия на степень упорядоченности остатков после коксования (положение, структура и соотношение D- и G-полос). В то же время обработка ИИ, по видимому, приводит к существенному изменению именно не экстрагируемой хлороформом составляющей, о чем свидетельствуют уменьшение интегральной интенсивности D-полосы и изменения в области $2500\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$. Повышение интенсивности спектров углеродных материалов может быть обусловлено существованием вторичного упорядочения [10].

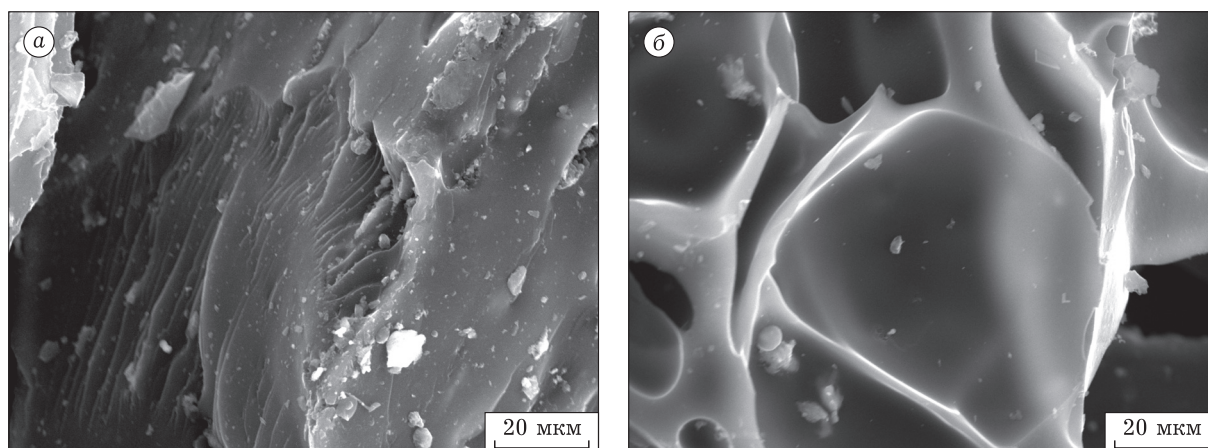


Рис. 4. Микрофотографии поверхностей коксового остатка, полученного из исходного угля (а), и обработанного дозой 100 кГр образца угля после экстракции хлороформом (б).

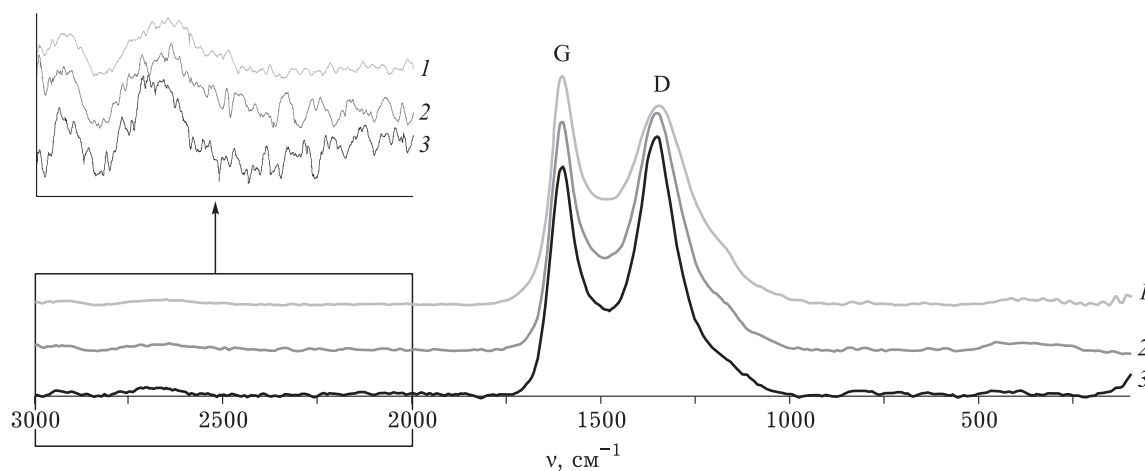


Рис. 5. КР-спектры коксовых остатков: из исходного угля (1), исходного угля после экстракции хлороформом (2) и обработанного дозой 100 кГр образца угля после экстракции хлороформом (3). На врезке приведены КР-спектры этих образцов в интервале 2000–3000 см^{-1} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка каменных углей ИИ на воздухе приводит к некоторому увеличению количества экстрактивных веществ. В хлороформных экстрактах из облученного угля преобладают полярные окисленные соединения. Ионизирующее излучение оказывает влияние также на процессы последующей термической деструкции. По-видимому, после обработки повышается пластичность при нагревании, что затрудняет выход газообразных продуктов деструкции и приводит к формированию макропористой структуры коксовых остатков, которые, согласно данным КР-спектроскопии, обладают большей упорядоченностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № АААА-А19-119062690004-0) и государственного задания ТуВИКОПР СО РАН (проект № АААА-А17-117072710020-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Руднев А. В. Радиолиз углей // Химия тв. топлива. 1985. № 3. С. 3–10.
- 2 Самойленко Г. В., Мелешевич А. П., Дмитрук Т. А. Изменение физико-химических свойств ископаемых углей под действием гамма-излучений / Физико-химическая активация углей: Сб. науч. тр. Киев: Наук. думка, 1989. С. 3–7.
- 3 Ларина Н. К., Игнатова О. К., Горошко В. Д. Влияние облучения на растворимость назаровского бурого угля // Химия тв. топлива. 1975. № 2. С. 55–59.
- 4 Милинчук В. К. Радиационная химия // Сорос. образоват. журн. 2000. Т. 6, № 4. С. 24–29.

- 5 Семенова С. А., Патраков Ю. Ф. Влияние облучения углей ускоренными электронами на выход и состав низкотемпературных экстрактов // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2004. № 4 (41). С. 60–63.
- 6 Патраков Ю. Ф. Методы интенсификации процессов переработки твердых горючих ископаемых // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2005. № 4-2 (49). С. 59–66.
- 7 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. Термическое разложение углей Тувинского месторождения // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 3. С. 319–327.
- 8 Лебедев Н. И. Угли Тувы: состояние и перспективы освоения сырьевой базы. Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН, 2007. 180 с.
- 9 Быкадоров В. С., Вялов В. И., Подкаменный А. А., Шибанов В. И. Улуг-Хемский бассейн и другие угольные месторождения Республики Тыва / Угольная база России. Том III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири (Красноярский край, Канско-Ачинский бассейн; Республика Хакасия, Минусинский бассейн; Республика Тыва, Улугхемский бассейн и др. месторождения; Иркутская область, Иркутский бассейн и угольные месторождения Предбайкалья). М.: ООО "Геоинформцентр", 2002. С. 270–363.
- 10 Aoya M., Koukrtsu Y., Endo S., Shimizo H., Mizukami T., Nakamura D., Wallis S. Extending the applicability of Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks // J. Metamorphic Geology. 2010. Vol. 28, No. 9. P. 895–914.