

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 662:642

С.А. Семенова, Ю.Ф. Патраков

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ УГЛЕЙ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НА ВЫХОД И СОСТАВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭКСТРАКТОВ

Одним из методов безреагентного воздействия на органическую массу углей (ОМУ) с целью изменения химического состава и стимулирования деструктивных превращений в мягких условиях является радиолиз, связанный с использованием в качестве излучения γ -квантов, α - и β -частиц, образующихся при радиоактивном ядерном распаде [1-3]. Однако технологическое использование такой обработки достаточно проблематично.

Внедрение мощных электронных ускорителей, позволяющих значительно увеличить энергию электронов и интенсивность излучения без приме-

нения высокопроникающей радиации, можно рассматривать как перспективный метод стимулирования углехимических процессов [4-6]. Установлено, например, что действие ускоренных электронов на органическое вещество бурого угля сопровождается изменением его реакционной способности в процессе терморастворения [6].

Цель настоящей работы – оценить влияние предварительной модификации каменных углей ряда метаморфизма Кузнецкого бассейна облучением пучком ускоренных электронов на изменение их химического состава и растворимости в органических растворителях.

Для устранения влияния петрографической неоднородности в качестве объектов исследования использовали концентраты мацералов группы витринита (95-98 %). Выделение проводили по визуальным признакам с дополнительным расслаиванием по плотности в смеси CCl_4 -бензол.

Образцы (фракция 0-0,2 мм) обрабатывали в периодическом режиме пучком ускоренных электронов с энергией 1 МэВ, генерируемых электронным ускорителем ELV-8. Величину дозы облучения варьировали от 10 до 200 Мрад.¹

Физико-химические методы исследования: элементный анализ (анализатор CHN-600 фирмы Leco), ИК-спектроскопия (спектрометр Perkin-Elmer FT-IR 2000), низкотемпературная экстракция по-Грефе (растворители – спиртобензольная смесь 6 ч и пиридин 3 ч), функциональный анализ (карбонильные группы – по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильные – с ацетатом натрия, сумма карбоксильных и гидроксильных – с гидроксидом натрия). Характеристика исследуемых образцов представлена в таблице.

Для выявления особенностей радиолитических процессов использовали экстракционную обработку углей спирто-

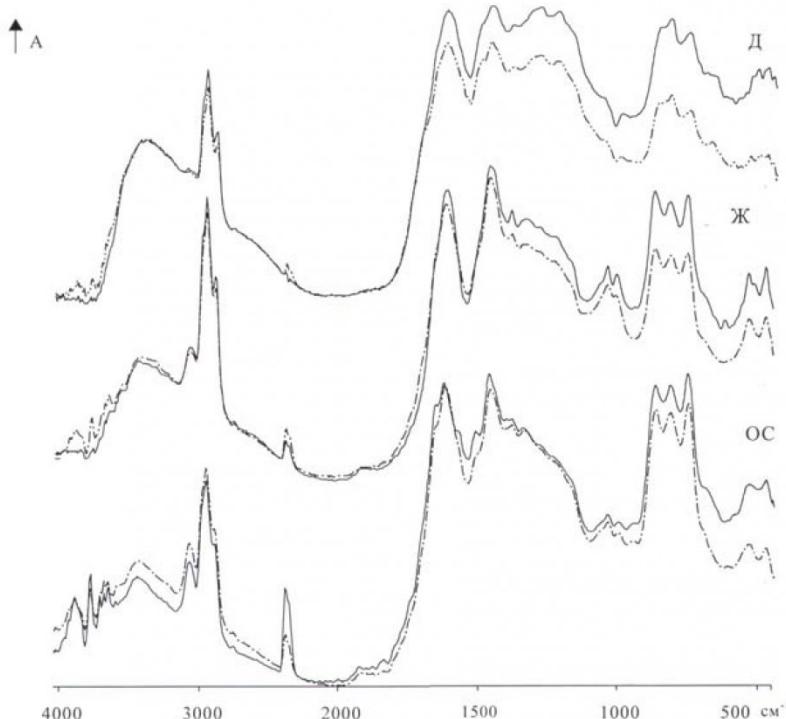


Рис. 1. ИК-спектры исходных (сплошная линия) и облученных при 50 Мрад (пунктир) витринитов Д, Ж и ОС

¹ Обработку углей осуществляли в Государственном научном центре Институте ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск

бензольной смесью и пиридином.

Этанольнобензольная смесь – наиболее часто используемый растворитель для извлечения низкомолекулярных веществ (битумоидов), удерживаемых в ОМУ за счет сорбционных сил. Пиридин, как специфический растворитель, способен разрушать более прочные валентные связи и экстрагировать относительно высокомолекулярные соединения, являющиеся фрагментами макромолекулярной структуры углей.

Данные низкотемпературной экстракции приведены в таблице.

Выход экстрактов из облученных углей уменьшается для низкометаморфизованных образцов (Δ и Γ), увеличивается на средней стадии метаморфизма (\mathcal{J}) и мало изменяется с увеличением зрелости углей (ОС).

Наибольшее изменение выхода растворимых продуктов фиксируется при дозе облучения <50 Мрад, что может быть обусловлено преобладанием деструктивных процессов при малоинтенсивном излучении [7, 8].

Увеличение дозы до 200 Мрад существенного влияния на экстракцию углей не оказывает. Идентичный характер рас-

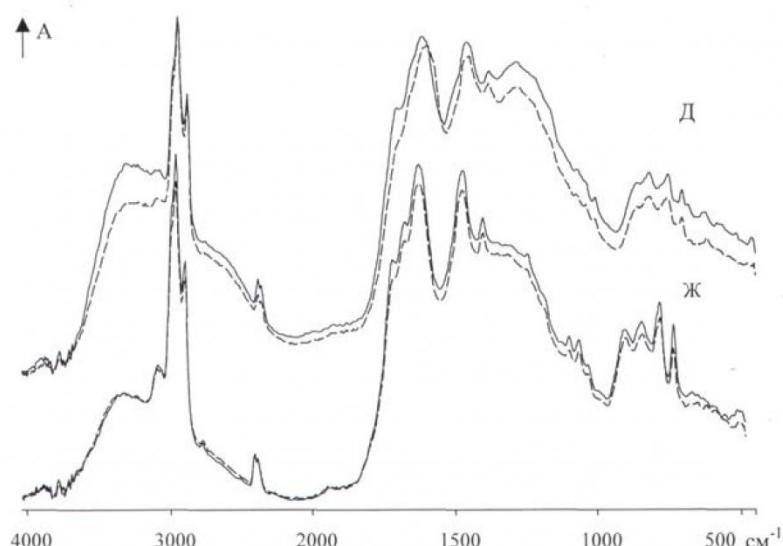


Рис. 2. ИК-спектры пиридиновых экстрактов исходных (сплошная линия) и облученных при 50 Мрад (пунктир) витринитов Δ и \mathcal{J}

творимости облученных углей в обоих растворителях свидетельствует, что радиолитическому воздействию подвергаются как битумоиды, так и макромолекулярная часть угольного вещества.

По данным функционального анализа (таблица) в составе низкометаморфизованных облученных электронами углей уменьшается содержание групп кислого характера (-COOH и -OH), возможно, вызванное реакциями декарбоксилирования и дегидратации, и увеличе-

ние -C=O-карбонильных групп. Для более метаморфизованных образцов наличие карбоксильных групп уже не фиксируется, содержание фенольных гидроксилов изменяется незначительно, а карбонильных групп уменьшается. Максимальные изменения концентрации кислородсодержащих групп наблюдаются при дозе облучения в 50 Мрад (табл.).

В ИК-спектрах облученных электронами углей низкой и средней стадии метаморфизма (рис. 1) уменьшаются полосы

Характеристика исследуемых витринитов

Марка угля, место отбора	Показатель отражения витринита, R_0 , %	Доза облучения, Мрад	Элементный состав, %			H/C	Функциональный состав, мг-экв/г			Выход экстрактов, %	
			C	H	(O+N+S)		-COOH	-OH	-C=O	спирто-бензольных	пиридиновых
Δ , р-з «Задубровский»	0,44	-	79,7	5,8	14,5	0,87	0,085	0,405	0,930	3,7	11,1
		10	77,2	5,7	17,1	0,79	0,079	0,321	1,213	2,0	-
		50	76,6	5,5	17,9	0,86	0,075	0,305	1,134	2,6	9,6
		200	78,1	5,8	16,1	0,89	0,081	0,392	1,212	2,6	10,8
Γ , шахта «Заречная»	0,72	-	81,1	5,8	13,1	0,86	-	0,038	0,545	2,4	14,2
		10	79,4	5,7	14,9	0,86	-	0,055	0,628	1,8	-
		50	79,1	5,4	15,5	0,82	-	0,064	0,492	1,9	8,2
		200	79,8	5,7	14,5	0,86	-	0,040	0,407	2,3	12,8
\mathcal{J} , шахта «Чертинская»	0,98	-	86,5	5,9	7,7	0,81	-	0,026	0,443	0,9	10,3
		10	85,6	5,8	8,6	0,80	-	0,038	0,336	1,1	-
		50	85,9	5,7	8,4	0,79	-	0,067	0,168	1,3	12,8
		200	85,9	5,9	8,2	0,81	-	0,044	0,263	0,7	10,5
ОС, р-з «Томусинский»	1,56	-	88,8	5,0	6,2	0,68	-	0,047	0,316	0,7	1,0
		10	87,9	4,8	7,3	0,65	-	0,048	0,264	0,6	-
		50	87,5	4,7	6,8	0,63	-	0,038	0,234	0,4	1,4
		200	88,3	4,9	6,7	0,66	-	0,046	0,187	0,2	1,1

поглощения в интервале 1100–1300 см^{-1} , что может быть связано с процессами радиационной деструкции CO-эфирных групп алкильного (1060–1150 см^{-1}) и ароматического (1230–1270 см^{-1}) типа [9].

На высокочастотном плече сильной полосы при 1600 см^{-1} фиксируется увеличение поглощения кетонов, сложных эфиров (1720–1780 см^{-1}), а также ангидридов линейного (1720–1780 см^{-1}) и циклического (1750–1880 см^{-1}) строения, образование которых возможно за счет деструкции концевых карбоксильных групп (уменьшение при 1210–1320, 1670–1700 см^{-1}).

Уменьшаются полосы поглощения C=C- (1600 см^{-1}) и C-H-связей (690–870 см^{-1}) ароматического характера, а также CH₂-связей в составе алициклических структур (1440–1480 см^{-1}) при незначительных изменениях CH_x-групп в непредельных (3040 см^{-1}) и алифатических (2850, 2920 см^{-1}) углеводородных фрагментах.

Данный факт может быть связан с радиолитической деструкцией слабоконденсированных (в том числе бензольных) ароматических и алициклических фрагментов ОМУ с образованием структурных единиц алканового и алкенового типа [8].

Изменения в ИК-спектрах высокометаморфизованных модифицированных образцов выражены в меньшей степени и связаны главным образом с уменьшением содержания карбонильных (хиноидных) групп (1650 см^{-1}) и метильного замещения (1380 см^{-1}) ароматических структур (690 см^{-1}). Уменьшение степени влияния радиолиза может быть обусловлено формированием в составе ОМУ высокой степени химической зрелости более однородных по своему составу и прочных типов связей.

Большую информацию об изменении вещественного состава в результате радиолиза можно получить, используя ИК-

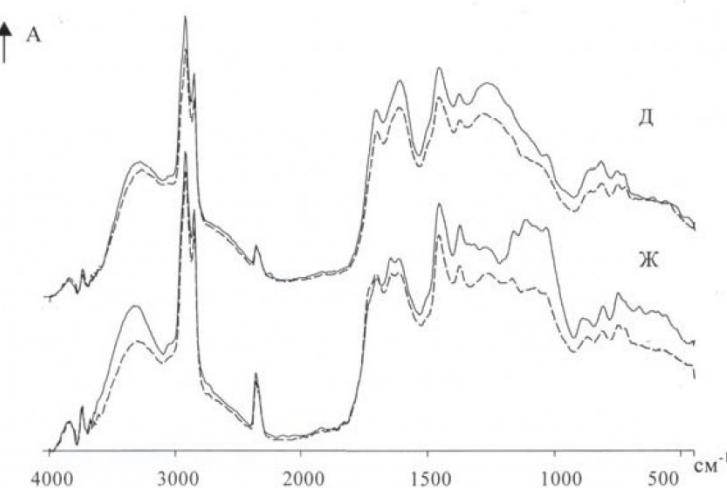


Рис. 3. ИК-спектры спиртобензольных экстрактов исходных (сплошная линия) и облученных при 50 Мрад (пунктир) витринитов Д и Ж

спектроскопию низкотемпературных экстрактов, представляющих изменение ОМУ в более концентрированном виде.

В спектрах пиридиновых экстрактов (рис. 2), качественно характеризующих макромолекулярную структуру ОМУ, изменения аналогичны соответствующим углям.

К ним относятся (ν , см^{-1}): уменьшение интенсивности полос поглощения фенолов (1260, 3400), алифатических и карбоновых кислот (1700–1720, 2500–3300), простых (линейных и циклических) эфиров (1100–1300) для экстрактов из низкометаморфизованных облученных углей.

В экстракты более метаморфизованных образцов переходят вещества с меньшим содержанием алкильных групп (2850, 2920), а также арены с меньшим содержанием замещенного водорода (690–870), что возможно в результате реакций деалкилирования.

Изменения полос поглощения OH- (3400) и C-O- (1100–1300) групп для зрелых углей выражены в меньшей степени, а интенсивность поглощения C=O-групп падает (1690–1730), что коррелирует с данными химического анализа.

В спектрах спиртобензоль-

ных экстрактов (рис. 3) обнаружены следующие особенности (ν , см^{-1}): увеличивается интенсивность полос поглощения сложных эфиров и ангидридов кислот (1700–1750), образование которых возможно за счет радиолитической деструкции карбоксильных групп (уменьшение при 1210–1320, 2500–3200). В значительно большей степени, чем в спектрах углей и пиридиновых экстрактов, уменьшаются полосы поглощения фенольных (1220, 1310, 3200–3500), эфирных (1050–1160), алифатических CH_x- (1380, 1440, 2850, 2920) и ароматических (690–870, 1600, 3040) групп.

Это может быть обусловлено тем, что адсорбированные низкомолекулярные вещества вследствие слабой конденсированности и степени замещенности ароматических циклов более реакционноспособны по отношению к ионизирующему излучению, нежели более жесткая макромолекулярная часть ОМУ.

Полученные данные показывают, что эффекты ионизирующего воздействия электронного пучка существенно определяются условиями облучения и степенью преобразованности органического вещества углей в ряду метаморфизма.

По-видимому, при облуче-

ний низкометаморфизованных углей, в составе которых преобладают ароматические структурные единицы малых размеров с высокой степенью алифатического и кислородного замещения, протекают процессы деалкилирования, дегидратации и декарбоксилирования, сопровождающиеся выделением низкомолекулярных углеводородных и кислородсодержащих газообразных продуктов.

Это согласуется с уменьшением у модифицированных образцов атомного отношения Н/С и выходов спиртобензольного и пиридинового экстрактов (табл.) и подтверждается хроматографическим анализом выделяющихся при радиолизе газов [1].

Особенностью углей средней стадии метаморфизма является укрупнение структурных фрагментов их органического вещества. Поэтому при радиолизе в результате деструкции алкильных или эфирных меж-

фрагментарных связей происходит отрыв молекул большей молекулярной массы, что может способствовать некоторому увеличению выхода экстрагируемых продуктов и незначительному изменению Н/С.

Основу органического вещества высокометаморфизованных углей слагают преимущественно поликонденсированные ароматические структуры, которые, обладая большим сродством к электрону, могут осуществлять захват медленных электронов.

В результате происходит затухание радикальных и ион-радикальных реакций [7, 8], чем и объясняется относительная устойчивость углей высокой степени химической зрелости к действию быстрых электронов.

ВЫВОДЫ

1. Угли низкой степени метаморфизма вследствие слабой структурной организации являются относительно реакционно-

способными к действию ускоренных электронов в отличие от высокометаморфизованных углей, которые по отношению к радиолизу более инертны.

2. Энергия ускоренных электронов вызывает деструкцию кислородсодержащих групп, алифатических и аlicyclicальных заместителей и одиночных бензольных колец. С увеличением степени конденсированности ароматических структур возрастает их устойчивость к радиолитическому воздействию.

3. Действие малоинтенсивного излучения (10, 50 Мрад) стимулирует процессы радиационно-химической деструкции ОМУ. Высокие дозы облучения (200 Мрад) инициируют поликонденсационные и полимеризационные процессы.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта Программы Отделения химии и наук о материалах РАН 4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Руднев А.В. Радиолиз углей // Химия твердого топлива. – 1985. - № 3. – С. 3-10.
2. Самойленко Г.В., Мелешиевич А.П., Дмитрук Т.А. Изменение физико-химических свойств иско- паемых 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 твердого топлива. – 1975. - № 2. – С. 55-59.
4. Голубенко Ю.И., Вейс М.Е., Куксанов М.К. и др. Ускорители электронов серии ЭЛВ: Состояние, применение и новые разработки. – Новосибирск: Изд-во Института ядерной физики, 1997. – 299 с.
5. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Борисевич А.Н., Куксанов Н.К. Действие ускоренных электронов на превращение бурого и каменного углей // Химия твердого топлива. – 2003. - № 2. – С. 63-70.
6. Ермаков А.Н., Житомирский Б.М., Попов В.Н., Теребилин А.В. Радиационный пиролиз углей // Химия твердого топлива . – 1991. - № 5. – С. 43-49.
7. Радиолиз углеводородов: Некоторые физико-химические проблемы. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1962. – 208 с.
8. Пиццецкий С.Я. Механизм радиационно-химических реакций. - М.: Госхимиздат, 1962. – 360 с.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 516 с.

□ Авторы статьи:

Семенова
Светлана Александровна
- канд.хим.наук., доцент каф.
химической технологии твердого
топлива и экологии

Патраков
Юрий Федорович
- канд.техн.наук, доц., зав. лаб. химии и
химической технологии углей
Института угля и углехимии СО РАН