

□ Авторы статьи:

Горюнова
Ирина Петровна
- аспирант каф. химии и техноло-
гии неорганических веществ

Черкасова
Татьяна Григорьевна
- докт.хим.наук, проф., зав. каф. химии и
технологии неорганических веществ

Фадеев
Юрий Александрович
- докт.физ.-мат.наук,
проф. каф. физики

УДК 541.124:552.574.123

С.А. Семенова, Ю.Ф. Патраков

ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП ПРИ ОЗОНОЛИЗЕ УГЛЕЙ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

Изменение кинетики и механизма окисления органического вещества (ОВ) углей озоном имеет важное значение для решения проблем, связанных с преобразованием их химического состава и реакционной способности. Детали процесса озонолиза подробно рассмотрены на примере модельных органических соединений [1] и активированных углей [2,3]. Литературные данные по озонолизу ископаемых углей немногочисленны, а их интерпретация осложнена различиями в природе исходного материала (генетический тип, петрографический состав, степень преобразованности ОВ в ряду метаморфизма) и условиях процесса (в растворителе или в газовой смеси) [4, 5].

Цель данного исследования – установить закономерности накопления функциональных кислородсодержащих групп при озонировании на примере витринитов углей низкой и высокой стадии метаморфизма.

В работе использованы витринитовые концентраты, отобранные по визуальным признакам с дополнительным расслаиванием по плотности в смеси CCl_4 -бензол из углей марки Д шахты «Грамотеинская» и марки Т разреза «Междуреченский» Кузнецкого бассейна. Характеристика исследуемых витринитов представлена в табл. 1.

Озонирование витринитов осуществляли во взвешенном слое угольных частиц (фракция

0,063-0,125 мм) в токе озонокислородной смеси с концентрацией озона 1,5-2% при комнатной температуре. Время озонирования ограничили 0,3, 1, 3, и 6 часами. Озониды, – промежуточные продукты реакции озона с ароматическими фрагментами угля, разрушали нагреванием при 100-105°C в течение 1 часа.

ИК-спектры снимали на фурье-спектрометре

Таблица 1
Характеристика витринитов

Марка угля	Д	Т
<i>Технический анализ, % :</i>		
Влажность W^a	6,2	0,9
Зольность A^d	2,4	2,0
Выход летучих веществ V^{daf}	40,8	11,3
Общее содержание серы S_t^d	0,2	0,3
<i>Элементный состав, % daf:</i>		
Углерод С	78,6	90,5
Водород Н	5,6	4,3
Сумма (O+N+S)	15,8	5,2
<i>Матеральный состав, %:</i>		
Витринит V_t	97,9	97,7
Семивитринит S_v	0,8	1,5
Инертинит I	0,9	0,6
<i>Показатель отражения витринита R_b, %</i>	0,53	2,56

Характеристика озонированных витринитов

Марка угля	Продолжительность озонирования, час	Элементный состав, %ОМУ			Суммарный кислород, %		Выход спирто-бензольного экстракта, %	Потеря массы Δm^* в интервале (160- T_n), %ОМУ
		C	H	O	«активный»	«неактивный»		
Д	-	78,59	5,61	13,14	1,84	11,30	2,11	0,48
	0,3	78,19	5,76	13,39	1,28	12,11	2,83	1,28
	1	78,04	5,62	13,68	1,36	12,32	2,92	1,86
	3	76,17	5,30	15,87	1,81	14,06	3,20	2,18
	6	76,55	5,42	15,37	1,56	13,81	3,83	2,45
Т	-	90,45	4,32	2,73	0,51	2,22	0,10	0,10
	0,3	90,24	4,37	2,89	0,71	2,18	0,25	0,29
	1	90,21	4,39	2,90	0,72	2,18	0,30	0,34
	3	90,19	4,34	2,97	0,81	2,16	0,71	0,58
	6	90,27	4,40	2,83	0,71	2,12	0,67	0,50

* $T_n=400^\circ\text{C}$ для V_t Д и 500°C для V_t Т

Таблица 2

System-2000 фирмы «Perkin-Elmer». Количество кислородсодержащих групп определяли: карбонильных – по реакции с гидроксиламином соляно-кислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных – ионным обменом с гидроксидом натрия [6]. Низкотемпературную экстракцию осуществляли по методу Грефе спиртобензольной смесью 6 часов.

Термический анализ проводили на термоанализаторе фирмы «NETCH». Масса образца 50 мг, тигель – платиново-иридевый, нагрев до 750°C со скоростью 10°C/мин, среда – гелий. В ходе анализа регистрировали потерю массы образца (кривая TG) и скорость потери массы (кривая DTG).

В зависимости от продолжительности процесса озонирования выявлены неоднозначные изменения функционального состава ОВ углей. Для витринита Д низкой стадии метаморфизма характерно уменьшение содержания «активного» кислорода при увеличении количества неидентифицируемых кислородсодержащих групп (табл. 2). Рост содержания «неактивного» кислорода возможен за счет преобразования фенольных групп в хиноидные [1], не регистрируемые по реакции с гидроксиламином на карбонильные группы. С увеличением времени озонирования монотонно возрастает число карбоксильных групп (рис. 1). Количество же карбонильных групп (альдегидных, кетонных) в первые часы окисления уменьшается по сравнению с исходным углем. Данная закономерность может быть обусловлена окислением озоном поверхностных карбонилов до COOH-групп. Дальнейшее увеличение C=O-групп возможно за счет окисления нафтеновых и фурановых циклов, а также C-O-групп мостикового типа с образованием кетонных и сложноэфирных групп [1].

При озонолизе высокометаморфизованного витринита Т, в отличие от предыдущего образца, увеличивается содержание кислорода в «активной» форме при незначительном уменьшении количества неидентифицируемых форм кислорода (табл. 2). Увеличение общего содержания кислорода в угле является следствием накопления карбоксильных, карбонильных и фенольных групп. При этом максимальное увеличение зафиксировано для карбоксильных групп (рис. 1).

Скорость образования функциональных групп с увеличением продолжительности озонирования замедляется. Это может быть связано с тем, что

дальнейшее озонирование (более 3 часов) приводит к «выгоранию» поверхности угольных частиц с образованием газообразных продуктов. На это указывает и относительное уменьшение общего содержания кислорода для образцов, подвергавшихся озонированию в течение 6 часов.

Результаты функционального анализа коррелируют с данными ИК-спектроскопии. В спектрах окисленных образцов витринита Д наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения C=O-хиноидных при 1650-1690 см⁻¹, сложноэфирных, кетонных и карбоксильных групп при 1690-1730 см⁻¹. Уменьшаются интенсивности поглощения CO-эфирных и фенольных групп в интервале 1100-1300 см⁻¹, а также углеводородных алифатических при 2920, 2850, 1440, 1380 см⁻¹ и ароматических при 3040, 1610 см⁻¹ структурных фрагментов угля. Изменяется общая интенсивность деформационных колебаний CH-групп ароматического кольца при 690-870 см⁻¹ (рис. 2).

В спектрах озонированных образцов высокометаморфизованного витринита Т дополнительно увеличиваются полосы поглощения C=O- при 1720-1750 см⁻¹ и COO⁻-групп карбоновых кислот при 1530 см⁻¹ при значительном уменьшении интенсивности полос, отвечающих поглощению ароматических и алифатических структур (рис. 2).

Согласно данных термогравиметрического анализа, все модифицированные угли имеют большую потерю массы в области, предшествующей периоду интенсивного разложения ОВ. В этом интервале термодеструктивные превращения претерпевают структурные фрагменты, содержащие концевые кислородсодержащие группы, а также стабильные низкомолекулярные фрагменты [7].

Для низкометаморфизованного угля Д ограничились температурной областью 160-400°C. Для угля Т с высокой степенью преобразованности ОВ, основное разложение которого протекает в зоне более высоких температур ($T_{max}=552^{\circ}\text{C}$ против 445°C для угля Д), был выбран интервал 160-500°C.

Исследование дериватограмм в выбранных интервалах показали, что для озонированных образцов угля Д отмечается общее увеличение скорости потери массы со слабо выраженным отдельными максимумами. На DTG-кривых модифицированных образцов угля Т регистрируется несколько максимумов скоростей термодеструкции, которые отсутствуют на дериватограмме исходного образца. Наибольший по интенсивности пик соответствует температуре 230°C, при которой возможно разложение образованных при озонолизе термически нестабильных карбоксильных групп. При этом отсутствуют пики при 380 и 470°C, которые имеют место на DTG-кривой исходного угля, что может быть обусловлено окислением более

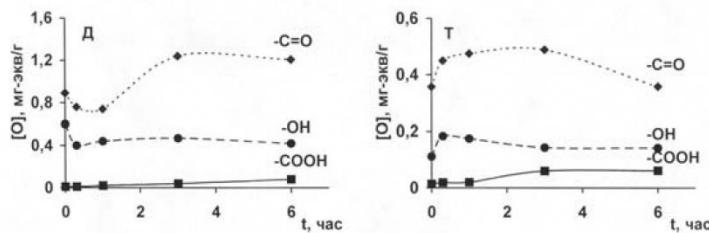


Рис. 1. Изменение концентрации кислородсодержащих групп при озонировании витринитов углей Д и Т

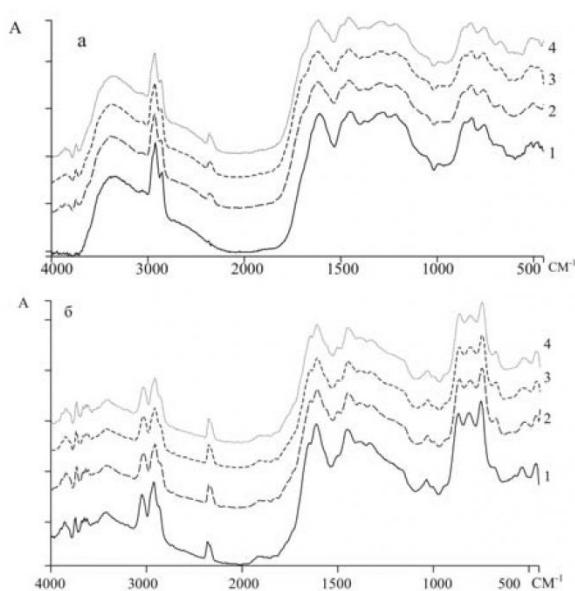


Рис. 2. ИК спектры витринитов Д и Т: 1 – исходный; 2, 3 и 4 – озонированные соответственно 1, 3 и 6 часов

термостойких групп в «неактивной» форме (эфирных, хиноидных).

Максимальное выделение летучих продуктов в низкотемпературной области при термодеструкции озонированных образцов также достигается при 3-х часах озонирования и мало изменяется при увеличении времени обработки.

Данные низкотемпературной экстракции спиртобензольной смесью являются дополнительным доказательством по обоснованию продолжительности процесса озонирования для достижения наилучшей степени активации поверхности угольных частиц. Наибольшее увеличение выхода экстрагируемых продуктов из угля Т зарегистрировано для 3 часов обработки (табл. 2). Для угля Д процессы образования растворимых низкомолеку-

лярных продуктов продолжаются и при дальнейшем озонировании (табл. 2), что коррелирует с незначительным увеличением $\Delta m_{(160-400)OC}$ и может быть обусловлено разрыхлением озоном макромолекулярной структуры угля и проникновением его в межмолекулярное пространство ОМУ.

Таким образом, на основании результатов выполненных исследований можно заключить, что механизм озонолиза не является односторонним и определяется спецификой реакционной способности озона, продолжительностью процесса и особенностями молекулярного строения ОВ угля.

По-видимому, для низкотемпературных углей, структура которых отличается повышенным содержанием кислородных групп и слагается из элементов с низкой степенью конденсированности ароматических ядер с протяженными алифатическими (алициклическими) заместителями, в соответствии с реакционными возможностями озона [1], преобладают процессы окисления фенольных структур. При озонолизе высокометаморфизованных углей более вероятны процессы расщепления торцевых граней полиароматических фрагментов ОВ с образованием стабильных по отношению к озону карбоксильных групп. С увеличением времени озонирования, когда число фенольных структур или кратных углерод-углеродных связей исчерпывается, наступает возможность окисления алифатических или нафтеновых заместителей и реакционных кислородсодержащих групп.

В рамках данного исследования подтверждалась возможность наличия двух типов конкурирующих реакций: реализация в первую очередь механизма электрофильного присоединения озона по π -связям в периферийных ароматических кольцах и осуществление классического механизма радикального окисления углеводородных и кислородных заместителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. –322 с.
2. Трофимова С.Ф. Окисление активированного угля озоном / С.Ф. Трофимова, Л.Ф. Атяшева, Б.Н. Тарасевич, Г.И. Емельянова // Вестник Московского университета. Сер. хим. - 1978. - Т.19. - № 2. - С. 151-155.
3. Атяшева Л.Ф. Изменение структурных характеристик углеродных материалов под воздействием озона / Л.Ф. Атяшева, Г.И. Емельянова // Журнал физической химии. - 1982. - Т. 56. - С. 2627-2629.
4. Егорьев А.Н. Озонирование балхашита // Химия твердого топлива. - 1983. - №3. - С.66-70.
5. Компанец В.А. Исследование озонолиза ископаемых углей / В.А. Компанец, А.В. Зайковский, В.И. Аркушина // Химия и физика угля: Сб. науч тр. - Киев: Наук думка, 1991. - С. 49-55.
6. Структура ископаемых углей и их способность к окислению: Науч. изд. / Р.В. Кучер, В.А. Компанец, Л.Ф. Бутузова. – Киев: Наук. думка, 1980. - 168 с.
7. Бирюков Ю.В. Термическая деструкция спекающихся углей. М.: Металлургия. 1980. –120 с.

□ Авторы статьи:

Семенова
Светлана Александровна
– канд.хим.наук, доц. каф.
химической технологии твердого
топлива и экологии

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