

УДК 552.57 : 547.992

Н.И. Федорова, Ю.Ф. Патраков, В.П. Бервено

## ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕЙ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Опыт использования твердых органических топлив на тепловых электростанциях показывает, что до сих пор не решены проблемы их подготовки и сжигания, обеспечивающие высокую эффективность, надежность и экологическую чистоту работы котельных агрегатов. В существенной степени это связано со значительными колебаниями основных теплотехнических, теплофизических и реакционных характеристик топлива. Тенденция ухудшения качества поступающих на ТЭС углей объясняется неравномерностью состава и свойств топлива, как по ширине, так и по глубине залегания угольных пластов из-за наличия в верхних слоях окисленных углей и породных пропластков.

Поступающий на электростанции уголь определенное время хранится в штабелях и подвергается окислению кислородом воздуха. Далее на стадии подготовки топлива для сжигания уголь измельчается до пылевидного состояния в различных мельничных устройствах в воздушной среде, что также влечет изменение его физико-химических свойств. Следовательно, практический интерес представляют исследования и анализ свойств энергетических углей исходя из обеспечения стабильности их воспламенения и выгорания применительно к условиям реальных топочных процессов. Решение такой задачи может быть использовано для научного обоснования механизма протекания этих процессов, обуславливающих выбор рациональных, высокоэффективных режимов и методов подготовки и сжигания углей переменного качества.

Цель проведенного исследования – изучение влияния механического воздействия и времени хранения на физико-химические свойства и уровень парамагнетизма углей различного марочного состава.

В качестве объектов исследования использовали товарные пробы углей Кузнецкого угольного бассейна марок: Б2 (разрез «Кайчакский»), Д (шахта «Грамотеинская») и Г (шахта «Заречная»), измельченные до размера частиц 0.25–0.5 мм. Выбор углей определен энергетическим направлением их использования, в частности в виде пылевидного, водоугольного и композиционного топлива.

Механоактивационную обработку (МО) угольных образцов осуществляли в аппарате ударно-истирающего принципа действия АГО-2 (разработка ИХТТИМ СО РАН) в воздушной среде.

Содержание кислорода в «активной» форме определяли по сумме его количества в виде фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, а в «неактивной» форме – по их разности. Количе-

ство карбонильных групп определяли по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных – ионным обменом с гидроксидом натрия.

Термический анализ проводили на термоанализаторе фирмы *Netzsch STA 409* в следующих условиях: масса образца порядка 54–56 мг; тигель платиново-иридиевый; нагрев до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин в среде гелия либо кислорода. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ). Для характеристики процесса термического разложения углей были выбраны следующие показатели: температура максимума основного разложения углей ( $T_{\max}$ , °C), скорость разложения в точке перегиба ( $V_{\max}$ , %/мин), потеря массы образца в различных температурных интервалах ( $\Delta m$ , %).

Спектры ЭПР снимали при комнатной температуре на радиоспектрометре фирмы “*RADIO PAN*” SE/X-2543. В качестве стандартов по магнитному полю использовали ионы  $Mn^{2+}$  в кристаллической решетке  $MgO$ , а по интенсивности – дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) и ионы  $Cu^{2+}$  монокристалла  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ . Анализировали ширину ( $\Delta H$ ), интенсивность линии (I), концентрацию парамагнитных центров (НЭ/г) и насыщаемость резонансных переходов неспаренных электронов (НЭ) по отношению интенсивностей линий, записанных при 30db (I<sub>30</sub>) ослабления мощности резонансного электромагнитного СВЧ излучения в резонаторе спектрометра и без ослабления мощности (I<sub>0</sub>): [I<sub>30</sub>/I<sub>0</sub>].

ИК спектры диффузного отражения углей записывали на ИК Фурье спектрометре “*Tensor 27*” фирмы “*Bruker*” с приставкой диффузного отражения “*Easydiff*”. Для этого образцы разбавлялись бромидом калия и размалывались в мельнице. Запись спектров проводилось с разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$  и накоплением 256 сканов.

Для выявления отличительных особенностей химического состава поверхности, термической деструкции и сигналов ЭПР образцы углей хранили в эксикаторе в склянках с притертymi крышками, и все необходимые аналитические исследования проводили непосредственно после механоактивационного воздействия и по истечении 30 дней хранения.

Характеристика исследованных образцов углей приведена в табл. 1. В результате окислительных процессов протекающих при механоактивационной обработке в воздушной среде для углей (марок Д и Г) наблюдается некоторое увеличение атомного отношения О/С и содержания кислорода в виде «активных» кислородсодержащих функ-

циональных групп. Из данных приведенных в табл. 2, видно, что для механообработанных углей характерно достаточно высокое содержание кислорода в OH-форме, а в образцах Д и Г появляется кислород в виде карбоксильных групп.

Отмеченное химическими методами анализа перераспределение кислорода по структурным группам качественно подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах всех марок углей после их механоактивационной обработки в атмосфере воздуха установлено наличие широких полос поглощения в области 3100-3500 см<sup>-1</sup>, относящихся к колебаниям OH-групп фенолов и карбоновых кислот и увеличение интенсивности полос в области 1200-1300 см<sup>-1</sup>, характеризующих поглощение связи C—O в эфирных и фенольных группах, что свидетельствует о наличии на поверхности углей кислородсодержащих функциональных групп, связанных водородными связями различной силы. Отмечается возрастание интенсивности полос поглощения C=O-хиноидных при 1650-1690 см<sup>-1</sup>, сложноэфирных групп и карбоновых кислот при 1690-1730 см<sup>-1</sup>.

После хранения угольных образцов в течение 30 дней установлено, что их технические характеристики не изменились, однако, произошло перераспределение кислорода по функциональным группам. По результатам химического анализа во всех образцах (табл. 2) наблюдается тенденция снижения количества «активных» кислородсодержащих групп на фоне увеличения доли «неактивной» формы кислорода. Последний, как из-

вестно, может быть представлен кислородом гетероциклов, эфирных мостиковых связей, ангидридов и лактонов, а также в группах находящимися в стерически недоступном положении, и, следовательно, являются неопределенными использованными методами химического функционального анализа [1,2].

Полученные результаты подтверждают непрерывность протекания окислительных процессов на поверхности углей при соприкосновении с кислородом воздуха. Увеличение количества «неактивного» кислорода вероятно связано с образованием перекисных соединений за счет рекомбинации с близлежащими кислородсодержащими группами либо свободными радикалами.

Следовательно, основываясь на радикально-цепной перекисной гипотезе окисления углей [2] и принимая во внимание образование свободных радикалов при сверхтонком измельчении [3], можно предположить инициирование процесса окисления при механическом воздействии на стадии образования перекисных радикалов, которые продолжают цепь радикального окисления до образования неактивных молекулярных продуктов. Идущее и после прекращения механического воздействия образование продуктов окисления углей свидетельствует в пользу цепного радикального механизма в отличие от гипотезы термоокисления в момент механического воздействия.

Поскольку природные угли являются соединениями гетерополиконденсационного типа [4,5], ход процессов их термической деструкции в зна-

Таблица 1. Характеристика исследованных проб угля

Образец	Технический анализ, %		Элементный состав, % на daf			H/C	O/C
	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	C	H	(O+N+S)		
Б	8.6	9.9	70.7	4.7	24.6	0.80	0.26
Б мо	8.5	10.3	70.7	4.9	24.4	0.83	0.26
Д	3.9	5.6	77.8	5.3	16.9	0.82	0.16
Д мо	3.7	5.3	77.3	5.3	17.4	0.82	0.17
Г	2.9	5.5	79.1	5.6	15.3	0.85	0.14
Г мо	3.0	5.4	78.8	5.4	15.8	0.82	0.15

Таблица 2. Распределение кислорода по функциональным группам

Образец	Функциональный состав, мг-экв./г ому			Кислород в группах, масс. %	
	-COOH	-OH	>C=O	O* <sub>ф.гр</sub>	O** <sub>н.ф.</sub>
Б исх	0.66	2.50	1.87	7.6	17.0
Б исх <sup>30</sup>	0.63	2.77	1.13	7.4	17.2
Б мо	0.95	2.80	1.39	8.6	15.8
Б мо <sup>30</sup>	1.01	2.86	1.01	8.2	16.2
Д исх	-	0.21	0.46	0.7	16.2
Д исх <sup>30</sup>	-	0.29	0.21	0.6	16.8
Д мо	0.09	1.51	0.47	3.1	14.3
Д мо <sup>30</sup>	0.08	0.98	0.39	2.1	15.3
Г исх	-	0.11	0.70	0.7	14.6
Г исх <sup>30</sup>	-	0.14	0.27	0.4	14.9
Г мо	0.03	0.90	0.21	1.7	14.1
Г мо <sup>30</sup>	0.02	0.74	0.29	1.5	14.3

\*O<sub>ф.гр</sub> – кислород функциональных групп, \*\*O<sub>н.ф.</sub> – «неучтеннная» форма кислорода

<sup>30</sup> – после 30 дней хранения образцов

чительной мере зависит от содержания кислорода и форм, в которых он присутствует в органической массе (ОМУ) [1,2]. Результаты термогравиметрического анализа исходных и механообработанных углей приведены в табл. 3. Анализ полученных термограмм показывает, что до температуры 600<sup>0</sup>С имеются два пика максимума скорости потери массы угольными образцами. Первый максимум (~ 100-110<sup>0</sup>С) обусловлен главным образом потерей влаги. Второй максимум, в интервале температур 400-600<sup>0</sup>С, - определяется основным разложением органической массы углей с выделением летучих углеводородных продуктов.

Считается, что область температур 200-400<sup>0</sup>С характеризуется разложением кислородсодержащих функциональных групп в различных формах. Например, разложение кислых групп начинается уже при температуре 200<sup>0</sup>С, а карбонильных – ближе к температурному интервалу основного разложения. Результаты термогравиметрического анализа (табл. 3) косвенно подтверждают увеличение содержания «активных» кислородсодержащих функциональных групп угольными образцами после ультратонкого измельчения. При пиролизе в инертной атмосфере наблюдается некоторое увеличение потери массы для всех механообработанных образцов в интервале температур 200-400<sup>0</sup>С.

Для углей марок Д и Г можно отметить смещение максимума основного разложения органической массы в сторону больших температур, но потеря массы измельченными образцами в интервале температур 400-600<sup>0</sup>С практически не изменяется (табл. 3). Это позволяет предположить, что сверхтонкое измельчение углей в примененных условиях не влечет за собой глубокой перестройки в объеме угольного вещества и образования принципиально новых структур. Окислительные деструктивные изменения уголь претерпевает, вероятно, только на внешней и внутренней поверхности частиц.

Термогравиметрическим анализом в инертной атмосфере, проведенным после 30 дней хранения угольных образцов, не выявлено принципиальных отличий термической деструкции ОМУ относительно полученных результатов непосредственно после проведения механического воздействия.

Известно, что ЭПР-спектроскопия позволяет регистрировать как стабильные, так и короткоживущие радикалы. В ископаемых углях присутст-

вуют стабильные парамагнитные центры, образующиеся в процессе метаморфизма с g-фактором около 2,003, и ароксильные радикалы, образующиеся в процессе окисления углей кислородом воздуха с g-фактором 2,0034 – 2,0048. Последние радикалы менее устойчивы и изменяются во времени. Ширина линии стабильных парамагнитных центров (ПМЦ) в ископаемых углях связана с размером областей полисопряжения ароматических молекул элементарных структурных фрагментов (ЭТФ). Часть спектра ЭПР углей обусловлена ароксильными радикалами, имеющими другое значение g-фактора. Изменение соотношения вклада каждого типа этих центров в общий спектр приводит к смещению центра линии по магнитному полю и изменению значения g-фактора от 2,003 до 2,0048, а также ширины линии спектра ПМЦ. Кроме этого, у стабильных ПМЦ и ароксильных радикалов различаются времена релаксации – времена передачи поглощенной энергии СВЧ излучения матрице. Это проявляется в изменении интенсивностей линий при записи с различными уровнями мощности СВЧ излучения в резонаторе ЭПР-спектрометра. Это регистрируется в виде отношения интенсивностей линий спектров ЭПР, записанных при разных уровнях мощности СВЧ излучения в резонаторе ЭПР-спектрометра, и называется коэффициентом насыщаемости.

Спектры ЭПР исходных и механообработанных углей сравнивались со спектром ДФПГ. Из анализа полученных данных видно, что g-фактор спектра исходного угля марки Б больше, чем у ДФПГ: центр линии спектра сдвинут в сторону малых полей. После ультратонкого помола данного образца центр линии спектра ЭПР угля смещается ближе к центру линии ДФПГ. Однако в спектрах образца после месяца хранения центр линии сдвигается в сторону слабых полей, но не достигает исходного положения. Значение g-фактора ДФПГ – 2,0037. Отсюда следует, что спектр ЭПР исходного образца угля марки Б обусловлен в основном ароксильными радикалами. При интенсивном измельчении в планетарной мельнице АГО-2 значительная часть кислородсодержащих радикалов преобразуется в устойчивые кислородсодержащие функциональные группы, что и обуславливает сдвиг центра линии спектра дробленного угля Б в сторону больших полей и меньших значений g-фактора.

Таблица 3. Результаты термогравиметрического анализа исследованных проб углей в инертной атмосфере

Образец	T <sub>max</sub> , °C	V <sub>max</sub> , %/мин	Δm, %, при температурах, °C		
			200-400	400-600	600-1000
Б исх	443	1.42	9.5	18.4	10.6
Б мо	444	1.38	9.6	18.4	11.3
Д исх	446	2.25	4.8	23.2	8.5
Д мо	450	2.40	5.6	24.4	10.2
Г исх	445	2.75	4.0	25.8	7.8
Г мо	451	2.46	5.0	25.9	9.9

Обнаруженная тенденция наблюдается и для углей марок Д и Г. Однако, следует отметить, что в спектре ЭПР измельченного угля Д центр линии совпадает с таковым у ДФПГ, что свидетельствует о равенстве значений их g-факторов. После месяца хранения образцов углей Д и Г их спектры ЭПР смещаются в меньшей степени, чем у образца Б. Можно предположить, что угли этих марок менее подвержены процессам окисления при хранении после измельчения, чем уголь марки Б.

Парамагнитные характеристики исследованных образцов (табл. 4) показывают, что процессы измельчения углей сопровождаются перераспределения концентраций ароксильных радикалов и стабильных ПМЦ: уменьшением общей концентрации неспаренных электронов (НЭ) при постоянстве количества стабильных парамагнитных центров, образовавшихся в процессе метаморфизма. Этим же перераспределением ПМЦ обусловлен и рост ширины линии спектра ЭПР углей марок Б и Д.

В процессе ультратонкого помола всех углей

хранение измельченных образцов сопровождается восстановлением концентрации ароксильных радикалов во всех углях, и соответствующими изменениями ширины, интенсивности линий и значений g-фактора их спектров.

Таким образом, на основе данных химического функционального анализа и ИК-спектроскопии установлено, что в результате окислительных процессов протекающих при механоактивационной обработки в воздушной среде для всех марок углей наблюдается увеличение содержания кислорода в виде «активных» кислородсодержащих функциональных групп. В результате сопоставительного анализа выявлена тенденция снижения количества «активных» кислородсодержащих групп на фоне увеличения «неактивной» формы кислорода после хранения угольных образцов в течение 30 дней. Полученные результаты являются подтверждающим фактором непрерывности протекания окислительных процессов на поверхности углей при их соприкосновении с кислородом воздуха. Увеличение количества «неактивно-

Таблица 4. Парамагнитные характеристики исследованных образцов углей

Образец	$\Delta H$ , Гс	Iотн./г	$H\dot{e}/g \times 10^{18}$	$I_{\text{зо}}/I_0$ , отн. Ед
Б исх	6.5	473	3.8	3.0
Б мо	7.4	76	2.6	2.4
Б мо <sup>30</sup>	6.7	344	3.7	2.9
Д исх	6.5	1528	14.1	3.9
Д мо	7.2	1443	10.6	4.3
Д мо <sup>30</sup>	6.6	1292	11.2	4.9
Г исх	7.3	1508	14.3	4.7
Г мо	7.3	1409	10.6	4.7
Г мо <sup>30</sup>	7.1	1570	15.9	5.7

неустойчивые ароксильные радикалы, вероятно, преобразуются в стабильные кислородсодержащие функциональные группы, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и химического функционального анализа (табл. 2). Дальнейшее

«неактивное» кислорода вероятно связано с образованием перекисных соединений за счет рекомбинации с близлежащими кислородсодержащими группами либо свободными радикалами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучер Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / В.А. Компанец, Л.Ф. Бутузова. – Киев: Наук. думка, 1980. – 168 с.
2. Бутузова Л.Ф. Превращения различных форм кислорода при пиролизе бурого угля / Л.Ф. Бутузова, Л.Н. Исаева, В.И. Саранчук // Химия твердого топлива, 1990. - №1. – С. 9-15.
3. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 176 с.
4. Саранчук В.И. Надмолекулярная организация, структура и свойства / А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев. - Киев: Наук. думка, 1988. – 192 с.
5. Гюльмалиев А.М. Современное состояние проблемы взаимосвязи структуры и свойств органической массы углей / С.Гагарин, Т.Г. Гладун, Г.С. Головин // Химия твердого топлива, 2000. - №6. – С. 3-50.

□ Авторы статьи:

Федорова  
Наталья Ивановна  
– канд. хим. наук, с.н.с. Института  
углехимии и химического  
материаловедения СО РАН  
Тел. 8 (3842) 36-34-10

Патраков  
Юрий Федорович  
– докт. хим. наук, зав. лабораторией  
Института угля и углехимии СО РАН  
Тел. 8(3842) 36-34-10

Бервено  
Виктор Петрович  
– канд. хим. наук, в.н.с. Института  
углехимии и химического  
материаловедения СО РАН  
e-mail: chem@kemnet.ru