

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса.– Л.: Химия, 1980. – С. 234-246.
2. Горяев М.А. Полупроводниковые свойства фотографических материалов.// Успехи научной фотографии, М.: Наука, 1986, т.24.
3. Саввин Н.И Кочетов И.А. и др. Определение продуктов сернистой химической сенсibilизации галогенсеребряной фотографической эмульсии // V Всесоюзн. Собрание «Радиационные гетерогенные процессы» Тез. Докл., Кемерово, 1990.
4. Белоус В.М. Люминесцентные исследования процессов, происходящих при ХС галогеносеребряных эмульсий.// Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1989, т.25.
5. Dodonov V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // Z. Kristallogr. Suppl. issue. – 1991. – No 4. – P. 102.
6. Додонов В.Г. Применение малоуглового рассеяния для анализа структуры неоднородных материалов. Пакет прикладных программ // IX Международн. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9. Тез. докл. – Томск, 1996. – С. 139-140.

□ Авторы статьи:

Кагакин  
Евгений Иванович  
– докт.хим.наук, профессор,  
зам. декана ХТФ КузГТУ  
Тел. (3842)58-07-06

Додонов  
Вадим Георгиевич  
– канд.физ.-мат.наук, доцент  
каф. химической технологии твер-  
дого топлива и экологии КузГТУ.  
Тел. 3842-58-60-39

УДК 547.992.2:662.73

С. А. Семенова

### ОЗОНОЛИЗ В ИССЛЕДОВАНИИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНА

В отличие от традиционных окислителей (минеральных кислот, пероксида водорода, перманганата калия, ацетата марганца и др.), используемых в химии и химической технологии, озон обладает рядом преимуществ: высокой реакционной активностью и селективностью к определенным типам связей и гетероатомам; отсутствием необходимости в ужесточении условий процесса (наличие катализаторов; повышение температуры и давления); возможностью реализации процесса как в газовой, так и в жидкой средах и др. [1].

Метод озонирования все чаще привлекается для решения аналитических и прикладных задач в области исследования и переработки природного углеводородного сырья (нефтей, битумов, ископаемых углей) и их составных компонентов (химических продуктов нефте- и углепереработки) [2, 3].

В углехимии специфика реакций озона широко используется при изучении особенностей строения органического вещества (ОВ) углей. Так, доминирование в составе продуктов жидкофазного озонирования фузинитовых бурых углей многоосновных бензолкарбоновых кислот авторы [4] объясняют окислительной деструкцией полизамещенных бензольных или слабоконденсированных ароматических структур. На основании ана-

лиза состава продуктов озонирования горючих сланцев в ледяной уксусной кислоте (н-моно-, н-дикарбоновых, лактоно- и метоксикилот) авторы [5] делают вывод о преимущественно насыщенном характере их структуры, звенья в которой соединены кратными углерод-углеродными и сложноэфирными связями.

Несмотря на большое количество публикаций по озонированию твердых горючих ископаемых (ТГИ), обобщение результатов исследовательских работ ряда авторов связано с некоторыми трудностями, обусловленными отсутствием систематического и методологического подхода к изучению процесса озонирования. В Институте угля и углехимии СО РАН проводятся систематизированные исследования влияния озона на изменение химического состава и строения горючих ископаемых различного генотипа. Работы выполняются на петрографических концентратах, выделенных из основной угольной массы деминерализацией в тяжелых средах или кислотной обработкой. Модификация озном ОВ ТГИ в газовой фазе используется для преобразования их реакционной способности в термических и экстракционных процессах. Возможности жидкофазного озонирования привлекаются для «разборки» высокомолекулярного угольного вещества на относительно низко-

Таблица 1. Характеристика горючих ископаемых Кузнецкого бассейна (деминерализованных)\*

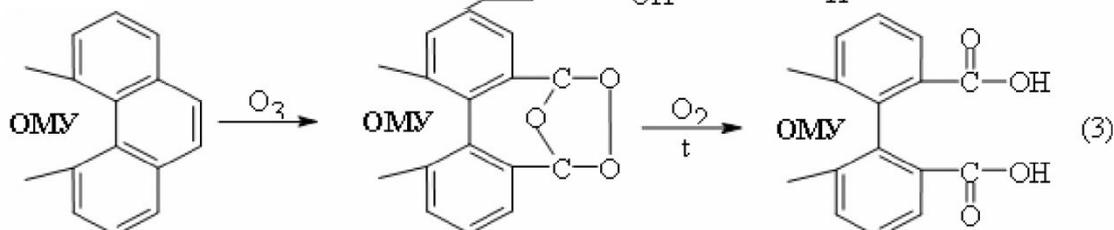
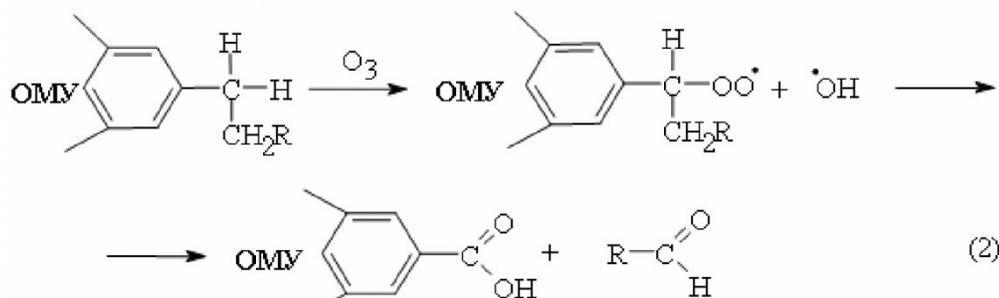
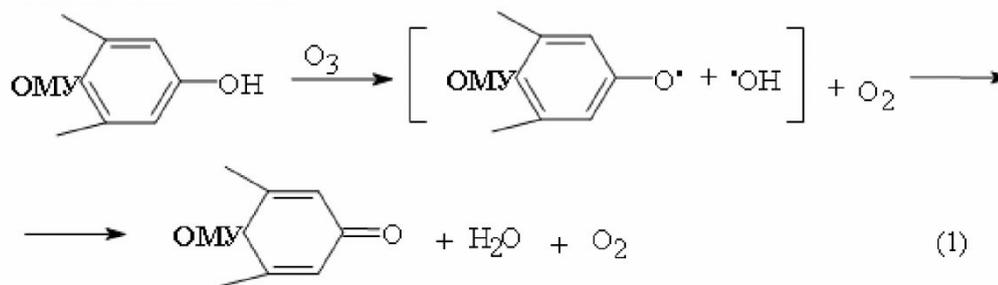
Образец ТГИ, место отбора прбы	Отражение витринита, R <sub>0</sub> , %	Элементный состав, % на daf				Содержание кислорода в группах, % на daf		Н/С	О/С	Выход спирто-бензольного экстракта, %
		С	Н	Н+S	О	«активных»	«неактивных»			
Дмитриевский горючий сланец	0,30	77,9	10,0	1,2	10,9	3,4	7,5	1,54	0,10	6,1
		63,1	7,1	1,1	28,7	15,1	13,6	1,35	0,34	10,2
Барзасский сапромиксит	0,40	82,7	7,2	2,3	7,8	1,8	6,0	1,04	0,07	6,3
		79,3	6,6	2,0	12,1	4,6	7,5	1,01	0,12	12,5
Б, р-з Итатский	0,41	71,5	5,5	2,2	20,8	8,9	11,9	0,92	0,22	3,6
		69,4	4,9	2,0	23,7	7,6	16,1	0,85	0,26	5,9
Д, ш. Грамотеинская	0,63	77,2	5,4	2,8	14,6	1,1	13,5	0,84	0,14	3,1
		77,6	4,8	2,6	15,0	1,0	14,0	0,74	0,15	5,4
Г, ш. Заречная	0,73	79,5	5,5	3,2	11,8	1,0	10,8	0,83	0,11	1,2
		79,3	4,8	3,0	12,9	0,8	12,1	0,73	0,12	3,6
Ж, ш. Чертинская	0,98	86,2	5,7	3,8	4,3	1,1	3,2	0,79	0,04	0,6
		85,6	4,7	3,5	6,2	0,9	5,3	0,66	0,05	2,2
К, р-з Томусинский	1,25	88,1	5,1	2,7	4,1	0,9	3,2	0,70	0,03	0,2
		87,3	5,0	2,9	4,8	1,4	3,4	0,69	0,04	1,8
ОС, р-з Томусинский	1,45	88,7	4,6	3,0	3,7	0,7	3,0	0,62	0,03	0,2
		87,9	4,6	3,1	4,4	1,3	3,1	0,62	0,04	2,1
Т, р-з Красногорский	1,84	90,3	3,9	2,9	2,9	0,6	2,3	0,52	0,02	0,1
		89,3	3,9	3,1	3,7	1,3	2,4	0,52	0,03	1,5

\* Верхнее значение ячейки столбца соответствует исходным, нижнее – озонированным образцам

молекулярные компоненты, которые отражают особенности строения исходных органических веществ.

#### Газофазное озонирование ТГИ

Анализ результатов озонирования ТГИ различного генетического типа и петрографического состава, залегающих на территории Кузнецкого



бассейна (витринитовые гумусовые угли, липтинитовый сапромикситовый уголь, альгинитовые горючие сланцы), позволили выявить основные направления взаимодействия озона с их органическим веществом [6]. Установлено, что влияние озонирования и направления озонолитических превращений ОВ в значительной степени определяются особенностями структурной организации и химического состава ТГИ (табл. 1).

Для низкометаморфизованных гумусовых углей (марки Б, Д и Г) наиболее характерны реакции окисления фенольных гидроксиллов (1) и радикальные реакции озона с алкильными заместителями бензольных колец (2)<sup>1</sup>.

Для более зрелых углей (марки ОС, Т) предпочтительны реакции электрофильного присоединения озона по π-связям конденсированных ароматических структур (3).

ОВ углей средней стадии метаморфизма (марки Ж, К), освобожденное в ходе углефикации от кислородных заместителей и алкильной «бахромь», которые вызывают стерические препятствия и замедляют скорость озонолитических реакций,

растворителями веществ (табл. 1) [7]. Это доказывает, что озонолитическое воздействие способствует частичному разрушению крупных макромолекулярных ассоциатов в угольном ОВ с увеличением доли низкомолекулярных, растворимых в спиртобензоле, соединений. В составе углеводородной фракции низкотемпературных экстрактов возрастает доля низкомолекулярных n-алканов, уменьшается степень конденсации и алкильной замещенности ароматических колец.

Различные проявления озонолитических превращений ОВ в зависимости от генетического типа и степени метаморфизма накладывают отпечаток на поведение ТГИ в термических процессах.

В частности, изменяются характеристики процесса пиролиза углей (табл. 2): температура максимального разложения, потеря и скорость потери массы, состав и выход газообразных продуктов термической деструкции [8]. Так, после озонирования низкометаморфизованных гумусовых углей (Б, Д и Г) наблюдается некоторое увеличение температуры и скорости максимального разложения; для более зрелых гуммитов (К, ОС и Т), барзасси-

Таблица 2. Результаты термогравиметрического анализа ТГИ (исходный/ озонированный)\*

Образец ТГИ	T <sub>1</sub> , °C	T <sub>2</sub> , °C	T <sub>max</sub> , °C	V <sub>max</sub> , %/мин	Δm (160-700 °C), %
Дмитриевский сланец	430/423	482/480	462/459	12,3/9,20	74,2/70,5
Барзасский сапромиксит	441/427	506/497	476/467	6,59/5,17	48,0/48,4
Б	342/346	527/521	440/443	1,20/1,31	36,3/37,0
Д	350/355	520/530	440/445	1,81/1,98	37,1/38,7
Г	370/380	530/530	445/450	2,76/2,94	36,2/37,1
Ж	400/405	540/540	465/470	2,23/2,04	28,9/28,3
К	435/430	550/555	490/490	1,09/0,96	20,1/19,3
ОС	445/455	570/575	500/495	0,97/0,86	17,5/16,3
Т	480/485	800/800	560/550	0,42/0,33	12,7/11,6

\* T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub> – начальная и конечная температуры периода основного разложения ОВ; T<sub>max</sub> – температура максимальной скорости разложения; V<sub>max</sub> – скорость разложения в точке перегиба; Δm – потеря массы.

обладает наибольшей реакционной способностью.

Барзасский сапромикситовый уголь и горючий сланец, сформированные из органического материала низшего ранга (водная растительность, животный планктон), и обладающие повышенным относительно гумусовых углей атомным отношением Н/С, также характеризуются высокой реакционной активностью по отношению к озону. Установлено, что для этих ископаемых характерны окислительные реакции озона с ненасыщенными связями линейных алкильных или циклических (нафтеноароматических) фрагментов

Обработка углей озоном способствует увеличению выхода экстрагируемых низкокипящими

та и горючего сланца напротив, фиксируется уменьшение этих параметров. По-видимому, обработка озоном низкометаморфизованных углей способствует интенсификации процесса пиролиза за счет выделения летучих (смолистых) кислородсодержащих продуктов в зоне основного разложения; пиролиз других исследуемых ТГИ протекает с удалением накопленных О-групп в низкотемпературной области процесса, что способствует развитию реакций поликонденсации в интервале более высоких температур.

Установлено стимулирующее действие озона на процесс термического растворения в среде водорододонорного растворителя углей ряда метаморфизма [9]. Осуществление процесса возможно при существенно меньших температурах с изменением при этом состава образующихся жидких продуктов. Энергия активации термического рас-

<sup>1</sup> В реакциях (1-3) «ОМУ» означает «органическая масса углей».

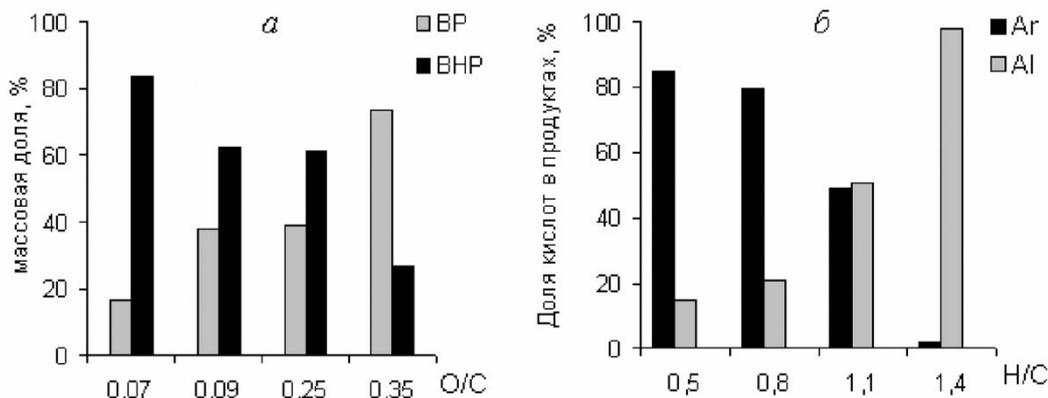


Рис. 1. Доля водорастворимых (BP) и водонерастворимых (BHP) веществ в жидких продуктах озонирования ТГИ в хлороформе в зависимости от O/C (а) и доля кислот в BP-продуктах (б) в зависимости от H/C (Ar – ароматические, Al – алифатические кислоты)

творения озонированных углей уменьшается в среднем на 20-50 кДж/моль. Влияние озонирования отражается на уменьшении выхода асфальтенов и увеличении выхода масел у низко- и высокометаморфизованных углей. В составе асфальтенов возрастает содержание кислорода, уменьшаются молекулярная масса и степень замещенности ароматических колец. При терморазложении озонированных углей марок Б, Д, Г и Ж развиты процессы смолообразования, а у более зрелых К и ОС – газовой выделения.

Таким образом, газофазное озонирование – эффективный способ модификации ОВ горючих ископаемых различного генезиса и степени химической зрелости, который оказывает влияние на изменение их реакционной способности в процессах термической и экстракционной переработок.

#### Жидкофазное озонирование углей

В отличие от газофазного озонирования, ограниченного размерами диффузионной области угольных частиц, скорость жидкофазного озонирования существенно возрастает за счет повышения концентрации озона в органических растворителях и одновременного растворения образующихся продуктов реакции [1]. В растворимое состояние при этом возможно перевести более 90 масс. % ОВ ТГИ.

Отмечено, что помимо структурных особенностей ОВ ТГИ на выход и состав образующихся продуктов существенное влияние оказывают условия озонирования (продолжительность процесса, температура, полярность используемого в качестве контактной среды растворителя).

В зависимости от выбранных условий в составе угольных продуктов могут доминировать более или менее крупные структурные «осколки» ОВ (например, ароматические кислоты или продукты их деструкции, в т.ч. шавелевая кислота и  $\text{CO}_2$ ).

Так, при проведении процесса в среде апро-

тонного растворителя хлороформа основными продуктами озонирования гумусовых углей являются высокомолекулярные водонерастворимые соединения [10], доля которых возрастает с ростом степени метаморфизма углей (рис. 1, а). Низкомолекулярные водорастворимые вещества состоят главным образом из алифатических, ароматических кислот, кетонов и оксидов алканов. С ростом степени метаморфизма углей в составе продуктов озонирования существенно возрастает (до 80 отн. %) доля ароматических дикарбоновых кислот (рис. 1, б).

В составе водорастворимых продуктов озонирования барзасского сапромиксита идентифицированы моно- (пальмитиновая  $\text{C}_{16}$  и стеариновая  $\text{C}_{18}$ ), дикарбоновые ( $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ ) алифатические кислоты и стероидные (гидрофенантренкарбоновые) кислоты [11].

Из алифатических большая доля приходится на кислоты  $\text{C}_6$  и  $\text{C}_9$ , присутствие в продуктах которых свидетельствует о деструкции озонем «участков» с ненасыщенными связями – остатков полимеризации непредельных жирных кислот (в частности, линолевой ( $\text{C}_{18}$ )). Доля бензолкарбоновых кислот в продуктах озонирования сапромиксита составляет около 50 %.

Очевидно, пропорциональное содержание соединений алифатического и циклогидроароматического характера может свидетельствовать об обособленном положении барзасского сапромиксита между собственно сапропелитами и гумитами.

Основными компонентами продуктов озонирования дмитриевского горючего сланца являются прямоцепные моно- ( $\text{C}_9$ - $\text{C}_{22}$ ) и дикарбоновые ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_{11}$ ) алифатические кислоты, большая доля из которых приходится на адипиновую кислоту  $\text{C}_6$ . Доля ароматических кислот в продуктах сланца невелика – около 5 %.

Доминирование в продуктах алифатических кислот возможно вследствие деструкции озонем

ковалентных и кратных углерод-углеродных связей в линейных или разветвленных (в т.ч. циклических) алкильных цепях протяженной длины - основных структурных звеньев ОБ сапропелитового происхождения.

При озонировании в органических растворителях фюзенизированных и выветрившихся естественноокисленных углей компонентный состав продуктов озонирования почти целиком состоит из растворимых в воде веществ [12].

Полученные продукты представлены смесью ароматических дикарбоновых кислот – главным образом фталевой и ее алкилпроизводными. На долю бензолполикарбоновых (тримеллитовой и пиромеллитовой) кислот в сумме приходится около 20 %.

Лишь в незначительных количествах (около 2 %) в составе водорастворимых веществ содержатся окси-, гидроксид- и азотсодержащие ароматические соединения. То есть, основная масса продуктов озонирования фюзенизированных и окисленных в пластах углей представляет собой концентрат бензолкарбоновых кислот достаточно однородного состава.

Таким образом, метод жидкофазного озонирования позволяет прогнозируемо «дробить» макромолекулярную структуру твердых горючих ископаемых на относительно низкомолекулярные «сегменты», имеющие общие генетические корни с органическим веществом их первоисточников (наземной растительности, водорослей, бактерий и микроорганизмов).

С учетом высоких скоростей окисления, низкой стоимости и доступности реагентов, жидкофазное озонирование ископаемых углей вполне можно рассматривать как альтернативный каталитическому окислению нефтяных углеводородов способ получения концентратов алифатических и бензолкарбоновых кислот.

При этом вовлечение в переработку низкосортных и некондиционных твердых топлив, отходов угледобычи и углепереработки может позволить существенно расширить спектр продуктов углехимического происхождения.

*Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 07-08-96019 р\_урал\_а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. - М.: Наука, 1974. - 322 с.
2. Камьянов В.Ф., Сивирлов П.П., Литвинцев И.Ю., Антонова Т.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. - № 7. - С.141-147.
3. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Торховский В.Н. и др. // Нефтехимия. 2005. - № 3. - С. 45-49.
4. Передникова З.М., Румянцева З.А., Гарцман Б.Б. и др. // Химия твердого топлива. 1986. - №1. - С. 33-38.
5. Егорьков А.Н., Мостецкий И., Яковлев В.И., Проскуряков В.А. // Там же. 1977. - № 2. - С. 53-57.
6. Patrakov Yu.F., Fedyaeva O.N., Semenova S.A., et al. // Fuel. 2006.- № 85. - С.1264-1270.
7. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Камьянов В.Ф. // Химия твердого топлива. 2002. - № 1. - С. 32-37.
8. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А. // Там же. 2004. - № 2. - С. 71-76.
9. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Федорова Н.И. // Там же. 2005. - № 2. - С. 32-39.
10. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Федяева О.Н., Покровский Л.М. // Там же. 2007. - № 2. - С. 27-32.
11. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Батина М.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. - Т.16. - С. 433-439.
12. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф. // Журнал прикладной химии. 2007. - Т. 80. - С. 1791-1796.

□ Автор статьи:

Семенова  
Светлана Александровна  
- канд. хим. наук, доц. каф.  
химической технологии твердого  
топлива и экологии КузГТУ,  
с.н.с. лаб. химии и химической  
технологии углей Института  
угля и углехимии СО РАН  
Тел. 384-2-36-34-10,  
e-mail: chem@kemnet.ru