

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 662.6.543

Н.И. Фёдорова, С.А. Семенова

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ УГОЛЬНОГО ШЛАМА НА ИЗМЕНЕНИЕ ЕГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ПИРОЛИЗЕ

В настоящее время уголь занимает и будет занимать в будущем большой удельный вес в топливно-энергетическом балансе страны. В программном документе «Энергетическая стратегия России на период до 2020 года» предусматривается доведение добычи угля в 2020 г. до 430 млн. т. Вместе с тем следует отметить, что добываемый уголь часто не отвечает требованиям потребителей по основным качественным показателям: зольности, влажности, теплотворной способности и спекающим свойствам. Повышение качества добываемых углей на современном этапе возможно только с применением методов обогащения.

В угольной промышленности Кузнецкого бассейна находятся в эксплуатации 37 обогатительных фабрик и установок, в том числе 21 обогатительная фабрика - для обогащения коксующихся углей. Планируемый рост добычи угля в Кузбассе сопровождается увеличением объемов его обогащения и, соответственно, увеличением объемов отходов обогащения (шламы, кек и т.д.). За истекший период эксплуатации углеобогатительных фабрик региона в наружных отстойниках, илонакопителях, гидроотвалах скопилось большое количество угольных шламов, содержащих значительное (от 30 до 70 %) количество горючей массы. Однако, шламы, которые на сегодняшний день рассматриваются как отходы обогащения, в то же время могут служить сырьевой базой для некоторых отраслей промышленности. Следовательно, исследования, направленные на поиск и разработку приемлемых технологий использования складируемого в шламонакопителях низкосортного топлива являются актуальными.

Использование методов физико-химического воздействия в качестве одной из стадий подготовки углей к переработке привлекает все большее внимание исследователей и производственников, поскольку позволяет эффективно управлять процессами получения продуктов с применением термической деструкции, в том числе коксов, адсорбентов, углеводородных продуктов. Например, таковыми могут являться разнообразные окислительные методы модификации, которые часто используются для интенсификации процессов переработки углей и нефти [1]. Наряду с озонированием, уже зарекомендовавшим себя в нефтехимии

[2], одними из новых способов окислительного воздействия могут стать окисление в низкотемпературной плазме (НТКП) [3] и обработка закисью азота [4].

Цель работы – охарактеризовать образцы углеотходов обогащения комплексом физико-химических методов исследования и выявить влияние окислительного модифицирования на их поведение в процессе пиролиза.

В качестве объекта исследования была использована точечная пробы угольного шлама, отобранная из шламоотстойника обогатительной фабрики (ОФ) «Зиминка» (Прокопьевско-Киселевский район Кузбасса) с глубины до 1 м массой около 50 кг. Далее пробы углеотхода в лабораторных условиях была доведена до сыпучего состояния, после чего сокращена до массы 1 кг и доведена до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу при температуре 60 °C в течение 3 ч. Подготовленная таким образом пробы подвергалась аналитическим исследованиям.

Технический анализ шлама проводили стандартными методами. Золу для химического анализа получали медленным озолением аналитической пробы шлама в муфельной печи при температуре 850 °C в течение 3 ч. Состав органической массы углей определяли методами элементного анализа. Низкотемпературную экстракцию проводили спиртобензольной смесью (1:1) по методу Грефе в течение 6 ч (погрешность 0.2 %).

Содержание кислорода в «активной» форме вычисляли суммированием его количества в виде фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, в «неактивной» форме – по разности. Количество кислородсодержащих групп определяли: карбонильных – по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных групп – ионным обменом с гидроксидом натрия.

Петрографический анализ выполняли на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей системы «SIAMS-620» (Россия). Подсчет микрокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз. ИК-спектры образца шлама регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфраком-ФТ-801» в области 400-4000 cm^{-1} .

Термический анализ проводили на термоанализаторе фирмы *Netzsch STA 409* при следующих условиях: масса образца 40 мг, тигель платиново-иридиевый, нагрев до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин в среде гелия. В ходе анализа регистрировали потерю массы (TG) и скорость потери массы (DTG). Для характеристики термического разложения использовали показатели: T_{max} – температура максимальной скорости разложения, V_{max} – скорость разложения в точке перегиба. Потерю массы (Δm) рассчитывали в интервалах температур наиболее интенсивного разложения образца.

Озонирование угля (навеска 5 г) проводили в среде хлороформа при 25 °C в терmostатированном вращающемся реакторе с непрерывной подачей озоно-кислородной смеси (2-2.2 об. % озона) в течение 3 ч. [5]. Выход растворимых в хлороформе веществ <1 %.

Обработку закисью азота медицинской квалификации (99.8 %) проводили в реакторе изготовленного из нержавеющей стали (*Parr Instrument*) объемом 100 см³, снабженном мешалкой, в который загружали 10 г образца шлама в смеси с 50 мл бензола. Реактор продували гелием и при перемешивании вводили закись азота в количестве 0.188 моль. Давление в реакторе - 16 атм., температура - 230 °C, продолжительность обработки - 12 ч. Обработанный уголь отделяли от бензола фильтрованием и высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 80 °C [4].

Окисление в кислородсодержащей плазме проводилось на установке [3] в неподвижном тонком слое частиц шлама при следующих условиях: частота – 40,68 МГц, мощность – 20-70 Вт, напряжение – 860-900 В, температура в реакторе –

40-50 °C, расход кислорода – 5 мл/мин, давление в разрядной зоне реактора – 3 мм. рт. ст., навеска образца – 100 мг. Время обработки (не более 30 мин) соответствовало начальному периоду окисления (потеря массы не более 1-2 %).

В отечественной практике для классификации отходов добычи и обогащения углей используются ряд показателей, которые подразделяются на следующие группы: источники образования и крупность, литолого-минералогические характеристики, характеристика органического вещества, характеристика состава минеральных компонентов, поведение при нагревании и теплофизические свойства. В данной работе использовали перечень некоторых параметров и шкалу их количественной оценки, опубликованных в работе [6].

Для определения крупности аналитической пробы шлама был проведен ситовый анализ, результаты которого см. в табл. 1. Видно, что в испытуемом образце преобладают частицы мелких классов, в основном размером менее 63 мкм.

Результаты технического анализа и элементный состав изученного образца угольного шлама приведены в табл. 2. Исследования показали, что шлам является малозольным (9.6 %), низкосернистым (S_t^d < 0.5 %), высокоуглеродистым (C^d > 20%) видом отходов углеобогащения.

Для определения степени углефикации и вещественного состава органической массы пробы угольного шлама был проведен петрографический анализ (табл. 3).

По показателю отражения витринита ($R_o = 0.92$) и $C^{daf} = 90.3\%$ исследованный угольный шлам ОФ «Зиминка» относится к среднематаморфизованным углеотходам. Очевидно, высокое со-

Таблица 1. Гранулометрический состав образца угольного шлама ОФ «Зиминка»

Класс крупности, мкм	Выход, %			
	200 – 500	125 – 200	63 – 125	0 – 63
				22
				8
				25
				45

Таблица 2. Характеристика исследованных образцов угольного шлама ОФ «Зиминка»

Код образца угля	Технический анализ, %				Элементный состав, % на daf				Атомное отношение	
	W^a	A^d	V^{daf}	S_t^d общ	C	H	N	O	H/C	O/C
исх	1,5	9,6	21,8	0,3	90,3	4,6	2,2	2,9	0,61	0,02
озон	1,3	8,7	25,3	0,2	83,3	4,3	2,2	10,2	0,62	0,09
N_2O	2,5	9,8	19,1	0,1	88,0	4,8	2,4	4,8	0,65	0,04
НТКП	1,8	10,1	21,1	0,1	87,2	4,9	2,1	5,8	0,67	0,05

Таблица 3. Характеристика петрографического состава образца угольного шлама ОФ «Зиминка»

Петрографические параметры, %					Показатель отражения витринита R_o , %
Vt	Sv	I	Me	ΣOK	
16,9	16,7	65,7	0,7	77,4	0,92

держание углерода в продукте наряду с относительно низким показателем R_o обусловлено тем, что основным петрографическим составляющим является наиболее обуглероженный компонент инертинит I (65.7 %). При этом доли семивитринита Sv и витринита It практически одинаковы и не очень велики (~ 17 %). По содержанию отходящих компонентов ΣOK (~ 77 %) и высокой доле инертинита I данный образец шлама является фузенизированным, и, следовательно, обладает низкими спекающими свойствами.

Химический состав золы исследованного образца шлама приведен в табл. 4. Из анализа полученных данных можно заключить, что исследованный образец угольного шлама является среднеглиноземным (Al_2O_3 в золе в пределах 15 – 28 %), маложелезистым (Fe_2O_3 в золе в пределах 1.5 – 5 %) и среднекальциевым ($\text{CaO} + \text{MgO} < 6\%$) видом отходов углеобогащения.

Для изучения особенностей термического

ядно, связана с низким содержанием кислорода, азота и серы в органическом веществе (ОВ) исходного шлама (табл. 2), так как в данном температурном интервале преимущественно протекают процессы, связанные с разрывом гетероатомных связей [7].

В интервале температур 350–600 °C происходит наиболее значительные изменения ОВ шлама, связанные с деструкцией углерод-углеродных связей, выделением летучих продуктов и формированием полукокса. Максимум скорости разложения отмечается при 495 °C. В высокотемпературной области процесса (600–800 °C и выше) наблюдается достаточно значимая потеря массы образцом, которая может быть обусловлена как процессами структурирования углеродного остатка, сопровождающимися выделением низкомолекулярных газов (CO , H_2 , CH_4 и др.), так и разложением неорганических соединений (силикатов и карбонатов), входящих в состав минеральной части угольного

Таблица 4. Химический состав пробы золы образца угольного шлама
ОФ «Зиминка» (масс. %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5	прочие
50,8	26,1	2,1	2,7	1,3	0,8	0,3	1,2	0,8	13,9

Таблица 5. Результаты термогравиметрического анализа
образцов угольного шлама ОФ «Зиминка»

Образец	T_{\max} , °C	V_{\max} , % /min	$\Delta m, \% \text{ масс.}, \text{при температурах, } ^\circ\text{C}$				
			150-350	350 - T_{\max}	$T_{\max} - 600$	600-800	150-1000
исх	495	0,90	0,7	5,0	5,9	5,8	19,0
озон	493	0,65	5,0	4,7	5,2	5,8	23,1
N_2O	498	0,64	2,0	4,9	5,0	6,2	20,2
НТКП	491	0,81	0,7	4,2	5,9	5,8	18,8

Таблица 6. Распределение кислорода по функциональным группам
в образцах угольного шлама ОФ «Зиминка»

Образец	Функциональный состав, мг-экв/г			Содержание кислорода, % на daf		Выход сп.- бенз. экс- тракта, % на daf
	C=O	COOH	OH	«актив- ного»	«неактив- ного»	
исх	0,52	нет	0,20	0,7	2,2	0,6
озон	1,19	0,40	0,97	3,8	6,4	6,3
N_2O	0,62	0,02	0,11	0,7	4,1	1,2
НТКП	0,32	нет	0,17	0,5	5,3	1,5

разложения угольного шлама был проведен термогравиметрический анализ в инертной атмосфере, результаты которого приведены в табл. 5.

Термическая деструкция исходного образца шлама характеризуется как минимум тремя стадиями разложения угольного вещества. Первая стадия – в интервале температур 25–150 °C – обусловлена главным образом десорбцией гигроскопической влаги и иммобилизованных в порах углеводородных веществ. Потеря массы в данном интервале температур составляет 1.5 %, что соответствует количеству влаги, определенной аналитическим методом (табл. 2).

Незначительная потеря массы в интервале температур от 150 до 350 °C (0.7 %) образца, веро-

шлама.

Для исследования изменения реакционной способности в процессе пиролиза образец угольного шлама подвергали предварительной окислительной модификации различными методами: озонолизом, обработкой закисью азота и низкотемпературной кислородной плазмой. Используемые методы обработки оказали существенное влияние на элементный и химический состав угольного шлама (табл. 2, 6).

Во всех окисленных образцах угольного шлама наблюдается увеличение в несколько раз атомного отношения O/C. Однако, результаты химического анализа (табл. 6) свидетельствуют о том, что результаты окислительных преобразований в ОВ

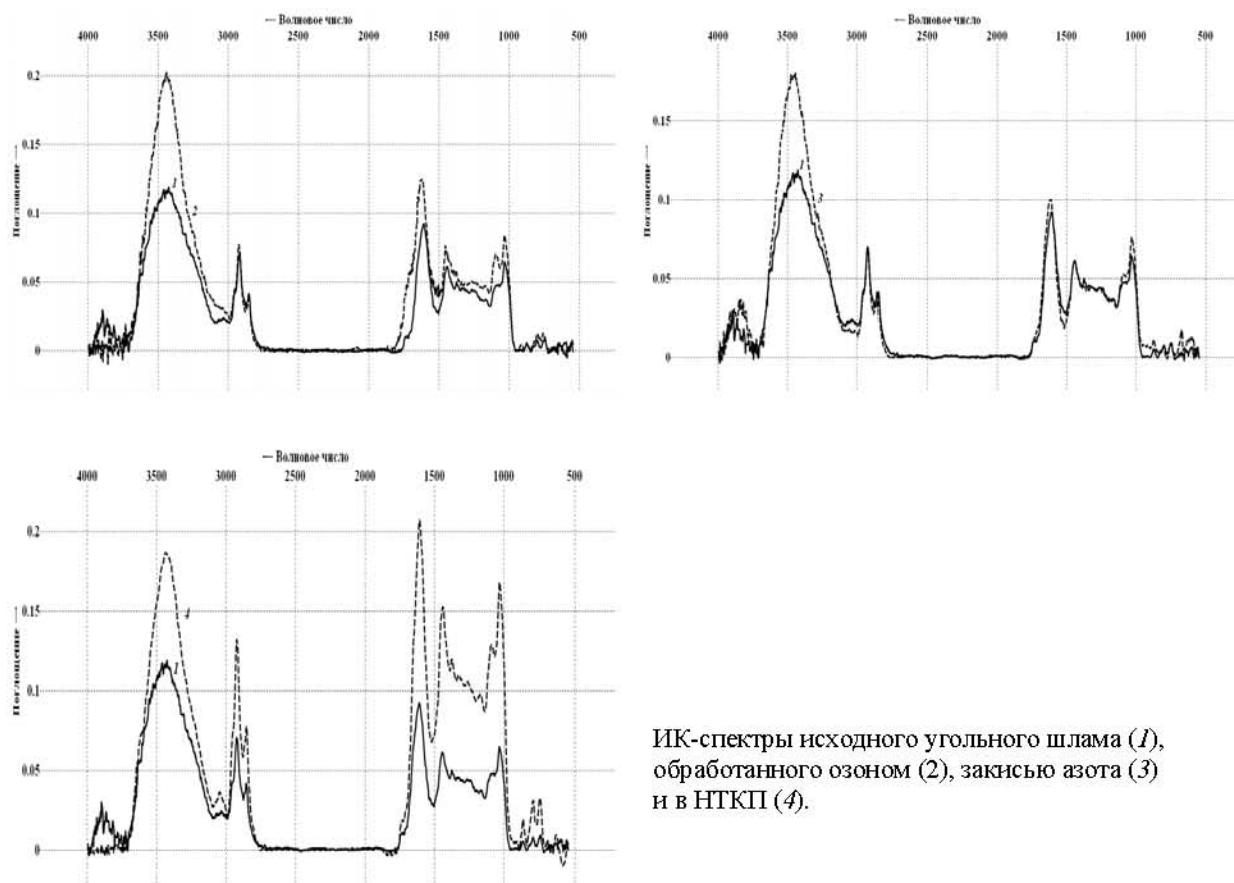
шлама при различных способах воздействия неоднозначны. Так, при обработке угольного шлама озоном кислород в его составе прирастает как в виде идентифицируемых карбоксильных, карбонильных и фенольных групп, так и в виде так называемого «неактивного» кислорода, включающего кислород в гетероциклах и эфирных группах. При других способах обработки количество активного кислорода изменяется незначительно, и окисление, вероятно, связано, главным образом, с образованием эфирных (меж- и внутримолекулярных сшивок в ОВ) и гетероциклических (лактонных, хиноидных) кислородных форм. Наибольшее влияние по степени воздействия на ОВ угольного шлама оказывает обработка озоном.

Результаты химического анализа кислородсодержащих групп подтверждаются данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре исследуемого угольного шлама присутствуют следующие частотные области поглощения (см. рисунок): кислородных групп - OH-гидроксильных (широкая полоса при 3200-3500 cm^{-1}), C=O-карбонильных (полоса в виде плеча при 1650-1800 cm^{-1}) и C-O в эфирных, фенольных, карбоксильных группах (группа полос при 1080-1260 cm^{-1}); ароматических C=C- (1600) и C-H-групп (3040, 700-900 cm^{-1}); алифатических CH₂- и CH₃-групп (2925, 2860, 1465, 1380 cm^{-1}). Всем окисленным образцам характерно увеличение интенсивности полос, отвечающих поглощению кислородсодержащих групп: OH-групп, участвующих в образовании водород-

ных связей (3200-3400 cm^{-1}), C=O-групп хинонов (1650 cm^{-1}), лактонов и ангидридов (1800 cm^{-1}). Для озонированного образца дополнительно фиксируется увеличение поглощения C=O-групп карбоновых кислот в области 1700-1750 cm^{-1} , а для обработанного в кислородной плазме - C-O-эфирных групп (1100-1260 cm^{-1}). При этом общее увеличение интенсивности спектра после плазменной обработки шлама возможно из-за эффекта травления поверхности угольных частиц [8].

В соответствии с качественными преобразованиями в структуре угольного вещества с участием кислородсодержащих групп, изменяется и выход спиртобензольных экстрактов из модифицированных образцов. Так, увеличение доли «активных» O-групп в составе озонированного образца, способствует максимальному увеличению выхода экстрагируемых веществ (табл. 6), в то время как формирование «неактивных» кислородных форм в ОВ шлама, обработанного в O-плазме и N₂O, в меньшей степени стимулирует образование низкомолекулярных растворимых продуктов.

Выявленные закономерности изменения функционального состава ОВ (табл. 6) объясняют поведение окисленных различными методами образцов шлама при термической деструкции. У всех исследованных проб наблюдается увеличение потери массы Δm в низкотемпературной области процесса (150-350 $^{\circ}\text{C}$), что обусловлено процессами дегидратации и декарбоксилирования, сопровождающими разложение накопленных ки-



ИК-спектры исходного угольного шлама (1), обработанного озоном (2), закисью азота (3) и в НТКП (4).

слородных групп различного характера (табл. 6). Наибольшая потеря массы в данном интервале температур соответствует озонированному образцу.

В интервале основного разложения угольного ОВ ($350 - 600^{\circ}\text{C}$) интенсивность термической деструкции у всех окисленных образцов снижается, что проявляется в уменьшении скорости процесса $V_{max..}$. Подобное поведение исследуемых образцов в процессе пиролиза возможно вследствие образования при окислении в структуре угля межмолекулярных C-O- и C-C-шивок, способствующих формированию более крупных и термически устойчивых фрагментов. В случае окисления озоном и закисью азота дополнительное влияние на снижение скорости максимального разложения могут оказывать поликонденсационные процессы, сопровождающие термическую деструкцию «активных» кислородсодержащих групп.

Таким образом, химическими и физико-химическими методами анализа охарактеризован образец угольного шлама ОФ «Зиминка». Установлено, исследованный шлам является малозольным, низкосернистым, высокоуглеродистым, а по показателю отражения витринита - среднеметаморфизованным видом отходов углеобогащения. По составу основных компонентов золы его можно отнести к среднеглиноземным, маложелезистым, среднекальциевым видам углеотходов.

Предварительная окислительная модификация шлама исследованными методами приводит к

увеличению атомного отношения O/C, различных форм кислородсодержащих функциональных групп и как следствие к увеличению количества битумоидов, извлекаемых спиртобензольной смесью из его органического вещества.

Методами химического анализа и ИК-спектроскопии показано, что наибольшее влияние по степени воздействия на органическое вещество угольного шлама оказывает предварительная обработка озono-кислородной смесью. Установлено возрастание атомного отношения O/C в 6 раз и выхода спиртобензольного экстракта практически в 10 раз.

Термогравиметрическим анализом показано, что термическая деструкция окисленных образцов угольного шлама сопровождается интенсивным газовыделением в низкотемпературной области ($150 - 350^{\circ}\text{C}$), что может быть связано с разрушением образованных кислородсодержащих групп. В интервале $350 - 600^{\circ}\text{C}$ у всех окисленных образцов наблюдается снижение скорости разложения органического вещества угольного шлама.

Авторы статьи выражают благодарность старшим научным сотрудникам ИУХМ СО РАН Заостровскому А.Н. и ИК СО РАН Иванову Д.П. за помощь в проведении экспериментов по модифицированию шлама.

Работа выполнена в рамках планов НИР ИУХМ СО РАН и проекта РФФИ р_сибирь_a № 10-08-98006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кричко А.А. Нетопливное использование угля / В.В. Лебедев, И.Л. Фарберов. -М.: Недра, 1978. - 253 с.
2. Химическая активация дизельных фракций озоном для процесса гидроочистки / Н.М. Лихтеров [и др.]. // Нефтехимия, 2005. - Т. 45. - № 1. - С. 3-14.
3. Семенова С.А. Модификация витринитовых углей в низкотемпературной кислородной плазме / С.А. Семенова, А.Н. Заостровский, Ю.Ф. Патраков, И.В. Семенов // Химия твердого топлива, 2010. - № 6. - С. 38-42.
4. Патраков Ю.Ф. Модификация органического вещества бояхеда закисью азота / Ю.Ф. Патраков, С.А. Семенова, Н.И. Федорова, Д.П. Иванов // Химия твердого топлива, 2010. - № 6. - С. 51-55.
5. Семенова С.А. Жидкофазное озонирование фузенизированных компонентов угля марки СС / С.А. Семенова, Ю.Ф. Патраков // Журнал прикладной химии, 2007. - Т. 80. - Вып. 11. - С. 1791-1796.
6. Шпирт М.Я. Рациональное использование отходов добычи и обогащения углей / М.Я. Шпирт, В.А. Рубан, Ю.В. Иткин. - М.: Недра, 1990. - 224.
7. Химия и переработка угля / В.Г. Липович [и др.]. - М.: Химия, 1988. - 366 с.
8. Химия плазмы (Низкотемпературная плазма. Т. 3) / Л.С. Полак [и др.] - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. - 328 с.

□Авторы статьи:

Федорова

Наталья Ивановна,
канд. хим. наук, с.н.с. лаб. ката-
лизации в углехимии, Институт уг-
глехимии и химического материа-
ловедения СО РАН,
e-mail: semlight@mail.ru

Семенова

Светлана Александровна,
канд. хим. наук, доцент каф. хи-
мической технологии твердого
топлива и экологии КузГТУ,
e-mail: semlight@mail.ru