

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 662.73 : 552

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЯ

CHANGES IN THE CHEMICAL COMPOSITION AND SURFACE PROPERTIES AT THE ATMOSPHERIC OXIDATION OF COAL

Патраков Юрий Федорович,

доктор хим. наук, профессор, e-mail: yupat@icc.kemsc.ru

Patrakov Yuriy F., Dr. Sc., Professor

Семенова Светлана Александровна,

кандидат хим. наук, доцент, e-mail: semlight@mail.ru

Semenova Svetlana A., C. Sc., Associate Professor

Усанина Анна Сергеевна,

кандидат хим. наук, доцент, e-mail: usaninaanna@mail.ru

Usanina Anna S., C. Sc., Associate Professor

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (Институт угля СО РАН), 650056, г. Кемерово, пр. Ленинградский, 10. Россия
Federal research center of coal and coal chemistry, Siberian branch of the Russian Academy of Sciences (Institute of coal SB RAS), 650056, Kemerovo, Leningradskiy Ave., 10. Russia

***Аннотация.** В статье представлены результаты изменения химической структуры и свойств поверхности угольных частиц на начальной стадии атмосферного окисления. Для этого использовали методы ИК-спектрального анализа и смачиваемости поверхности угля водой. По характеру изменения показателей окисленности и гидрофильности угольной поверхности можно предположить, что хранение мелких классов угля марки Ж в течение трех месяцев в атмосферных условиях принципиально не отразится на его флотационных свойствах.*

***Abstract.** The article presents the results of changes of the chemical structure and the surface properties of coal particles at the initial stage of atmospheric oxidation. This used the methods of IR spectral analysis and the wettability of coal surface by water. By the nature of the changes in the indices of oxidation and hydrophilicity of the coal surface can be assumed that the storage of small classes of coal grade G for three months at atmospheric conditions fundamentally affect its flotation properties.*

***Ключевые слова:** каменный уголь, окисление, структура угля, поверхность угля*

***Keywords:** coal, oxidation, structure of coal, surface of coal*

Актуальность работы. Одной из актуальных задач, связанных с добычей и переработкой ископаемых углей, является исследование закономерностей их естественного окисления атмосферным

кислородом с целью поиска рациональных путей управления этим самопроизвольным процессом. Расширение познаний об изменении состава органической массы углей (ОМУ) на ранних стадиях окисления необходимо, поскольку инициирование окислительных процессов определяет вероятность самовозгорания угля, вызывает отравление рудничного воздуха, способствует потере потребительских свойств углей, а в случае глубокого окисления в пластах или подземных пожаров - сокращению балансовых запасов.

На развитие процесса окисления оказывает влияние множество факторов - от особенностей строения (ОМУ), их физико-химических свойств, обусловленных степенью углефикации и петрографическим составом, вида и характера распределения минеральных включений до естественных условий залегания и хранения углей - влажности среды, температуры, глубины погружения пласта или толщины штабеля.

Окисление углей способствует значительным преобразованиям их физико-химических свойств. К внешним изменениям относятся уменьшение блеска у витринитовых углей, появление клиновидных трещин, у сильно окисленных углей - сажистой, волокнистой текстуры, повышенных хрупкости и переизмельчаемости. По сравнению с равнометаморфизованными неокисленными, окисленные угли обладают повышенной зольностью, плотностью и влагоемкостью, выход летучих веществ на низкой стадии метаморфизма как правило снижается, а у зрелых выветрившихся углей возрастает; уменьшается высшая теплота сгорания и спекаемость. Органическая часть окисленных углей наряду с минеральной становится гидрофильной, трудно поддается флотационному обогащению и оседает вместе с минеральными веществами при разделении в тяжелых средах. Наряду с увеличением гигроскопичности, обусловленной приростом и перераспределением кислородсодержащих групп, у выветрившихся бурых углей возможно уменьшение выхода гуми-

новых кислот, а у каменных углей формируются отсутствовавшие ранее продукты, растворимые в щелочных растворах [1-3]. При этом процесс окисления протекает стадийно и включает ряд последовательно-параллельных стадий, в результате чего на определенных этапах некоторые технологические параметры могут изменяться как в лучшую, так и в худшую сторону. Например, на начальной стадии окисления механическая прочность углей возрастает, а с увеличением глубины окислительной деструкции - падает.

В литературе имеется множество работ по влиянию окисления на эксплуатационные свойства угля как сырья для энергетической и коксохимической отраслей промышленности [1-3]. Исследования в области влияния атмосферного окисления на обогатимость и флотационные свойства углей весьма недостаточны и нуждаются в дополнительном изучении.

Цель работы - выявить закономерности изменения химического состава ОМУ на начальной стадии окисления в сухой и влажной средах во взаимосвязи с изменением показателя смачиваемости угольной поверхности.

Методы исследования. В экспериментах использовали пробу угля марки Ж (шахта Чертинская, Кузбасс), отобранную без контакта с воздухом непосредственно из пласта вне зоны окисления. Разделка и отбор проб производили в атмосфере азота. Характеристика исследуемого угольного образца с размером зерен менее 0,2 мм приведена в табл. 1.

Исходная проба хранилась в запаянной колбе под инертным газом (N_2). Окисление угольных проб проводили при комнатной температуре в атмосфере воздуха в эксикаторах с осушителем ($CaCl_2$) и влажной средой с периодическим перемешиванием образцов. С определенной периодичностью (1 мес.) угольные пробы извлекались из эксикаторов для определения изменения технических характеристик, структурных параметров и показателя смачивания поверхности.

Таблица 1. Химико-технологические параметры исследуемой пробы угля

Table 1. Chemical and technological parameters of the studied coal sample

Марка угля	Влага аналитическая W^a , %	Выход летучих веществ V^{daf} , %	Зольность A^d , %	Σ (ОН+СООН), мг-экв/г	Степень окисленно- сти O_k , отн. ед.	Показатель гидрофиль- ности HI , отн. ед.	Краевой угол смачи- вания θ , град
Ж	1,1	37,4	44,1	0,183	0,73	0,95	50,6

ИК-спектры углей регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфралюм-ФТ-801» в области 400-4000 см^{-1} . Оптическую плотность полос поглощения нормировали по полосе 1460 см^{-1} (поглощение С-Н связей, являющихся мерой органического вещества) в результате получали полуколичественные данные содержания тех или иных структур в ОМУ [4].

ИК-спектральный параметр HI (показатель гидрофильности) рассчитывали по отношению суммарной интенсивности (суммы интегральных оптических плотностей (D)) полос поглощения кислородсодержащих гидроксильных (3400 см^{-1}) и карбоксильных (1710 см^{-1}) групп к сумме D CH_x -алифатических (2920 см^{-1}) и CH -ароматических (3040 см^{-1}) групп:

$$HI = (D_{3400} + D_{1710}) / (D_{2920} + D_{3040}).$$

Степень окисленности O_k определяли по отношению суммарной интенсивности полос поглощения карбонильных (1690 см^{-1}) и эфирных (1260 см^{-1}) групп к интенсивности полосы поглощения алифатических CH_x -алифатических связей [5]:

$$O_k = (D_{1690} + D_{1260}) / D_{2920}.$$

В качестве характеристики смачиваемости поверхности угля использовали краевой угол смачивания θ , который отсчитывали от касательной к свободной поверхности жидкости, проведенной в точке раздела трех фаз (жидкой, газообразной, твердой) в сторону жидкости. Порошкообразный образец (фракция < 100 мкм) предварительно прессовали в таблетки цилиндрической формы, $p = 400$ МПа. Равновесную форму и краевой угол

капли регистрировали с помощью скоростной видеокамеры [6].

Обсуждение результатов. Среди физико-химических методов исследования состава и структуры поверхностных слоев угольных частиц инфракрасная спектроскопия (ИКС) дает наиболее существенную информацию о фрагментарном строении ОМУ и изменениях ее состава в результате внешних воздействий. В таблице 2 представлены зависимости изменения оптических плотностей характеристических полос поглощения структурных фрагментов ОМУ в результате хранения угля в сухой и влажной средах: ОН-гидроксильных (3400 см^{-1}), CH -ароматических (3040 см^{-1}), CH_2 -алифатических (2920 см^{-1}), С=О-карбоксильных (1700 см^{-1}), С=О-карбонильных (1650 см^{-1}), С=C-ароматических (1610 см^{-1}), CH_3 -метильных (1380 см^{-1}) и С-О-эфирных (1260 см^{-1}) групп.

Характер изменения функциональных групп указывает на стадийность процесса окисления. Так, на протяжении трех мес. окисления угля в сухой и влажной средах отмечается монотонное увеличение относительного содержания гидроксильных и карбонильных групп. Наряду с карбонильными отмечается устойчивый рост полосы поглощения С=C-ароматических групп при 1610 см^{-1} , чему, очевидно, может способствовать образование С=О-групп в сопряжении с ароматическим кольцом хиноидного типа [3]. Более длительное хранение (около 3 мес.) приводит к торможению накопления карбонильных групп (1650 см^{-1}) при устойчивом росте гидроксильных

Таблица 2. Нормированная оптическая плотность характеристических полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых углей*

Table 2. Normalized optical density of characteristic absorption bands in the IR spectra of the studied coals

Код образца	Время хранения, мес.	3400	3040	2920	1700	1650	1610	1380	1260
1	0	1,25	0,13	1,34	0,14	0,89	1,30	0,41	0,09
2	1	1,38	0,13	1,27	0,13	0,93	1,35	0,40	0,08
-/-	2	1,50	0,13	1,18	0,13	0,95	1,38	0,42	0,09
-/-	3	1,58	0,12	1,13	0,14	0,94	1,40	0,44	0,10
-/-	4	1,63	0,09	1,11	0,14	0,87	1,35	0,48	0,11
-/-	5	3,73	0,08	1,06	0,31	1,49	1,83	0,45	0,13
3	1	1,60	0,13	1,57	0,19	0,99	1,32	0,43	0,10
-/-	2	1,75	0,12	1,45	0,22	1,02	1,35	0,42	0,10
-/-	3	1,80	0,10	1,31	0,23	1,03	1,39	0,42	0,09
-/-	4	1,84	0,10	1,42	0,15	0,98	1,45	0,44	0,09
-/-	5	2,59	0,09	1,68	0,24	1,24	1,56	0,44	0,11

*1- исходный образец, 2 - окисленный в сухой атмосфере, 3 - окисленный во влажной среде.

(3400 см⁻¹). Карбоксильные группы (1700 см⁻¹) имеют тенденцию к увеличению только у угля, находящегося во влажной среде. Количество эфирных групп изменяется не столь существенно и однозначно; колебания значений указывают на возможность участия эфирных мостиков в окислительных реакциях ОМУ как с их деструкцией, так и образованием межфрагментарных сшивок [1, 3]. Повторное увеличение интенсивности окислительных преобразований в ОМУ при обоих вариантах окисления фиксируется по истечении 5 мес. хранения, что свидетельствует о начале вторичных деструктивных окислительных процессов.

Увеличение доли кислородных групп в ОМУ возможно вследствие вовлечения в реакции окисления углеводородных фрагментов. При этом на ранних стадиях окисления с кислородом, вероятно, вступают во взаимодействие алифатические фрагменты ОМУ. При этом возможны как деструкция периферийных алифатических цепей (2920 см⁻¹) (табл. 2), как в случае окисления сухого угля, так и увеличение их доли, как у влажного, за счет присоединения водорода в виде пометиленовых циклов, образующих слабые связи [1].

Ароматические фрагменты (3040 см⁻¹) в начале процесса более стабильны в сухой атмосфере и вступают в реакции при более продолжительном окислении (более 3 мес.) (табл. 2). Присутствие влаги, по-видимому, активирует связи в ароматических фрагментах, что приводит к их деструкции или преобразованию в нафтеновые циклы [1]. Увеличение при этом доли метильных групп (1380 см⁻¹) не противоречит этим предположениям.

Таким образом, влажность воздуха способствует более интенсивному поглощению кислорода углем в течение первых трех мес. окисления, чем при сухом хранении. По истечении этого времени скорость сорбции кислорода углем, по-видимому, уменьшается, что проявляется в снижении интенсивности прироста кислородсодержащих групп (табл. 2, рис. 1). Замедление процесса накопления О-групп со временем, очевидно, связано с образованием на реагирующей поверхности угля нарастающего слоя продуктов окисления, который тормозит дальнейшее взаимодействие ОМУ с кислородом воздуха [7]. Полученные закономерности (фракция угля < 0,2 мм) согласуются с данными [2, 3, 7] для мелких угольных

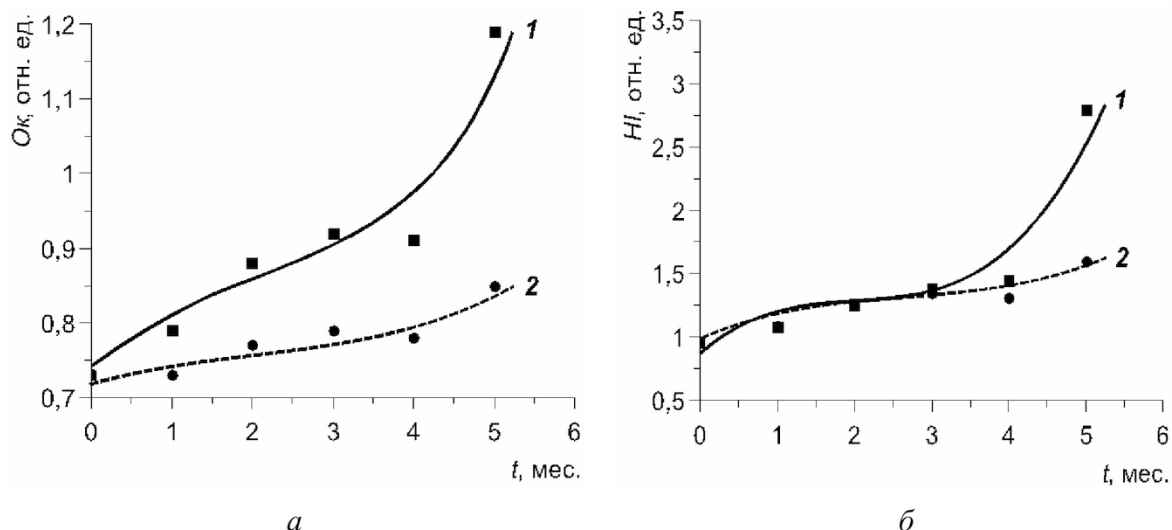


Рис. 1. Изменение степени окисленности O_k (а) и показателя гидрофильности HI (б) в зависимости от продолжительности окисления угля в сухой (1) и влажной (2) средах

Fig. 1. The change in the degree of oxidation O_k (a) and parameter of hydrophilicity HI (b) depending on the duration of the oxidation of coal in dry (1) and wet (2) environments

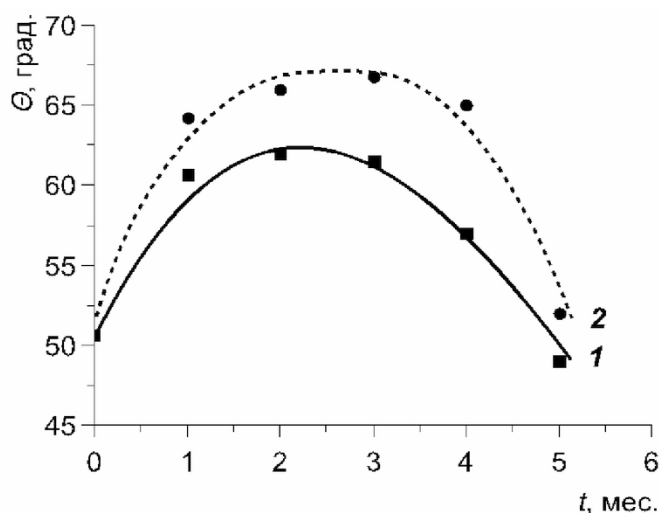


Рис. 2. Изменение краевого угла смачивания θ в зависимости от продолжительности окисления угля в сухой (1) и влажной (2) средах

Fig. 2. The change in wetting angle depending θ on the duration of the oxidation of coal in dry (1) and wet (2) environments

фракций. Увлажнение более крупных фракций, напротив, дезактивирует процесс окисления вследствие заполнения парами воды крупных пор и трещин, что приводит к уменьшению скорости сорбции кислорода [2, 3].

Вместе с тем, не смотря на большой прирост в ОМУ функциональных кислородсодержащих групп в первые 3 мес. хранения, показатель гид-

рофильности HI у угля, окисленного во влажной среде, изменяется незначительно, а степень окисленности O_k имеет меньшие значения, чем у угля сухого типа хранения (рис. 1). Это может быть обусловлено перераспределением водорода в ОМУ и, как следствие, увеличением доли алифатических или алициклических фрагментов при мокром окислении угля.

Наличие на внешней поверхности угольных частиц тех или иных функциональных групп, придающих им гидрофильные или гидрофобные свойства, оказывает значимое влияние на взаимодействие угля с водой и флотационными реагентами в процессах обогащения углей. С использованием метода определения краевого угла смачивания установлено, что на протяжении трех месяцев хранения угля аналитической крупности ($< 0,2$ мм) в атмосферных условиях показатель θ имел тенденцию к увеличению, возрастая от 50 до 62-68 град. с большими значениями для угля, находящегося во влажной среде (рис. 2). Дальнейшее хранение угля приводит к существенному снижению краевого угла смачивания, то есть повышению его гидрофильности, следовательно, может негативно отразиться на флотировании угольных частиц.

Полученные сведения согласуются с литературными данными о положительном влиянии слабого поверхностного окисления на результаты флотации каменных углей [8, 9]. Можно полагать, что улучшению флотационных свойств на начальном этапе окисления угля способствует перераспределение фрагментарного состава ОМУ с увеличением доли алифатического водорода и карбонильных групп, способствующих более прочному закреплению на угольной поверхности флотореагента – аполярного собирателя.

Заключение. Полученные с использованием метода ИК-спектроскопии данные являются весь-

ма информативными для исследования изменений химического состава ОМУ на начальном периоде атмосферного окисления. Другие использованные для сравнения химические (элементный состав, химический функциональный анализ) и технологические (выход летучих веществ, высота спекше-гося остатка) методы исследования на данном этапе исследования оказались менее чувствительными к изменениям структурных и качественных характеристик угля.

Сопоставление данных ИК-спектроскопии (рис. 1) и смачивания поверхности (рис. 2) свидетельствует о том, что уголь, хранящийся во влажной среде, имеет более низкую степень окисленности и более высокий краевой угол смачивания, чем уголь, окисленный в сухой атмосфере.

На основании полученных результатов можно полагать, что хранение в естественных атмосферных условиях углей средних стадий метаморфизма в течение трех месяцев не окажет заметного влияния на ухудшение их флотационных свойств.

Авторы выражают благодарность за помощь в выполнении работы и физико-химических методов анализа: ведущим инженерам ФИЦ УУХ СО РАН А.В. Шиляеву, Ю.А. Харлампенковой (лаб. НОТОНУ ИУ), В.Ю. Малышевой, Л.М. Хицовой (ЦКП).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. - М.: Недра, 1972. - 216 с.
2. Саранчук В.И. Окисление и самовозгорание угля. - Киев: Наук. думка, 1982. - 166 с.
3. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. - Киев: Наук. думка, 1980. - 168 с.
4. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. - Л.: Недра, 1971. - 140 с.
5. А.С. № 991823. Способ определения окисленности углей. / Бубновская Л.М., Попов В.К., Русьянова Н.Д. ФГУП ВУХИН; Зарегистрировано 1981.
6. Архипов В.А., Палеев Д.Ю. Патраков Ю.Ф., Усанина А.С. Определение краевого угла смачивания угольной поверхности // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2011. № 5. С. 23.

7. Веселовский В.С. Начальная стадия окисления каменных и бурых углей // Химия твердого топлива, 1971. № 5. С. 51.
8. Классен В.И. Флотация углей. - М.: Гос. Науч-тех. изд-во по горному делу, 1963. - 380 с.
9. Власова Н.С., Классен В.И., Плаксин И.Н. Исследование действия реагентов при флотации углей. - М.: Изд-во Академии наук СССР, 1962. - 174 с.

REFERENCES

1. Kukharenko T. A. In the layers of the Oxidized brown coals. - M.: Nedra, 1972. - 216 p.
2. Saranchuk V. I. The Oxidation and ignition of coal. - Kiev: Sciences. Dumka, 1982. - 166 p.
3. Kucher R. V., Kompanets V. A., Butuzova L. F. Structure of fossil coals and their ability to oxidation. - Kiev: Sciences Dumka, 1980. - 168 p.
4. Glebovskaya, E. A. Application of infrared spectroscopy in petroleum Geochemistry. - Leningrad: Nedra, 1971. - 140 p.
5. With. No. 991823. A method for determining the oxidation of the coals. / Bubnovsky L. M., Popov V. K., Rusanova N. D. FGUP VUKHIN; Was 1981.
6. Arkhipov V. A., Paleev, D. Yu. Patrakov Y. F., Usanina A. S. determination of the contact angle of wetting the coal surface // Physical-technical problems of mining, 2011. No. 5. P. 23.
7. Veselovskiy V. S. the Initial stage of the oxidation of coal and brown coal // Solid fuel Chemistry, 1971. No. 5. P. 51.
8. Klassen V. I. Flotation of coal. - M.: State Scientific-technical publishing house of mining, 1963. - 380 p.
9. Vlasova N.. Klassen V. I., Plaksin I. N. The study of the action of reagents in the flotation of coal. - M.: Publishing house of the USSR Academy of Sciences, 1962. - 174 p.

Поступило в редакцию 27.02.2017

Received 27.02.2017