

УДК 662.74:681.142.2

Сравнение надмолекулярной организации бурых углей различных месторождений

П. Н. КУЗНЕЦОВ, Л. И. КУЗНЕЦОВА, С. М. КОЛЕСНИКОВА, Я. В. ОБУХОВ

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)**E-mail: kuzpn@krsk.infotel.ru*

(Поступила 25.01.2001; после доработки 11.03.2001)

Аннотация

Установлена связь показателей надмолекулярного строения бурых углей с содержанием в них кальция. Показано, что катионы кальция (и поливалентные катионы других щелочноземельных металлов), выполняют роль ионных мостиковых сшивок органической массы, затрудняют формирование графито-подобной фазы в угле, уменьшают степень межслоевой упорядоченности пакетов в этой фазе, придают жесткость надмолекулярной структуре и уменьшают содержание экстрагируемых спиртобензолом веществ и способность к набуханию в ТГФ. Выявлены соответствующие линейные корреляционные соотношения.

ВВЕДЕНИЕ

Установление взаимосвязей между составом, строением и реакционной способностью углей – центральная задача углехимии, с решением которой связывается прогресс в создании новых эффективных процессов их глубокой переработки. Органическую массу угля (ОМУ) можно рассматривать как природный самоассоциированный полимер нерегулярного состава со сложным молекулярным строением [1]. Его пространственная надмолекулярная структура включает аморфные (неупорядоченные) и кристаллические (сравнительно упорядоченные) участки, различающиеся плотностью упаковки, подвижностью фрагментов и их средним размером. К настоящему времени накоплено достаточно данных [2–4], указывающих на то, что надмолекулярное строение является фактором, который во многом определяет термохимические превращения углей.

В формировании пространственной структуры наряду с валентными мостиковыми связями значительную роль играют множествен-

ные межмолекулярные взаимодействия между различными функциональными группами и структурными фрагментами. В природных углях присутствуют также соединения различных металлов, которые могут находиться в виде дискретных минералов либо входить в состав ОМУ. В бурых углях часто повышено содержание соединений щелочноземельных металлов преимущественно в виде солей карбоновых кислот [5, 6], которые могут оказывать влияние как на строение, так и на реакционную способность ОМУ.

В наших ранее выполненных работах [7–11] для установления взаимосвязи реакционной способности углей с их строением был применен подход, базирующийся на предварительном химическом модифицировании отдельных функциональных групп и структурных фрагментов в угле с помощью селективных реагентов. На примере регулярных серий селективно модифицированных образцов бурых углей Канско-Ачинского бассейна (КАБ) было установлено, что в формирование их надмолекулярного строения значительный вклад вносят поливалентные катионы метал-

лов (среди которых преобладают катионы кальция) [10, 11]. Установлены корреляционные зависимости степени превращения угля в реакции гидрогенизации от коэффициента набухания в тетрагидрофуране (ТГФ), который отражает особенности надмолекулярного строения. Показано, что наличие этой связи обусловлено стерическими ограничениями при диффузии молекул растворителя к реакционноспособным фрагментам, находящимся в объеме надмолекулярной матрицы ОМУ.

Следует отметить, что надмолекулярное строение, по-видимому, играет важную роль в других реакциях углей, в частности при пиролизе, коксовании, газификации и брикетировании [12, 13]. Поэтому получение новых данных о пространственном надмолекулярном строении углей имеет важное значение для развития научных основ процессов их химической переработки.

В настоящей статье представлены результаты исследования различными методами особенностей надмолекулярного строения природных бурь углей разных месторождений. Использовали бурь угли Бородинского, Абанского и Березовского месторождений Канско-Ачинского бассейна, Кангаласского месторождения Ленского бассейна, а также бурь уголь месторождения Яллоурн в Австралии. Последний существенно отличается по составу от углей Канско-Ачинского и Ленского бассейнов и рассматривается в качестве перспективного сырья для целого ряда процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отобранные пробы углей измельчали, отбирали фракцию с размером частиц 0.5–0.25 мм и высушивали в вакуумном сушильном шкафу. Состав органической массы углей определяли методами элементного и функционального анализа. Содержание гидроксильных групп анализировали методом ацетилирования, карбоксильных групп – титрованием уксусной кислоты, образующейся при обработке угля ацетатом кальция. Содержание основных золообразующих макрокомпонентов (кальция, кремния, железа) определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.

Особенности надмолекулярного строения углей изучали методами рентгеновской дифракции, экстракции и набухания в органических растворителях. Рентгеновская дифракция дает информацию о строении кристаллических (упорядоченных) участков ОМУ. Выход экстракта и способность к набуханию характеризуют особенности строения всей ОМУ, степень сшитости структуры. По данным кинетики набухания можно судить также о механизме проникновения молекул растворителя в ОМУ, о гибкости цепей макромолекул.

Экстракцию угля проводили в аппарате Сокслета смесью этанола с бензолом в соотношении 1:1. Способность к набуханию определяли волюмометрическим методом. В качестве растворителей использовали этанол и тетрагидрофуран, различающиеся параметром растворимости и размером молекул. Коэффициент набухания Q оценивали отношением высоты столба набухшего угля в стеклянной ампуле к высоте столба сухого угля перед добавлением растворителя. Кинетику набухания анализировали по начальному участку кривой с использованием уравнения [14]

$$(Q_t - 1) / (Q_{\text{eq}} - 1) = k t^r$$

где Q_t – коэффициент набухания в момент времени t , Q_{eq} – равновесный коэффициент набухания, k – константа скорости, r – экспериментальный показатель, который отражает механизм диффузии растворителя в угле. Согласно [14], значение r равно 0.45, если набухание контролируется физической диффузией молекул растворителя в сферическую частицу по порам. Если транспорт лимитируется процессом релаксации цепей угольных макромолекул, то показатель r равен 0.85.

Параметры кристаллической структуры ОМУ рассчитывали по дифрактограммам по основному рефлексу (002), обусловленному наличием упорядоченной графитоподобной фазы. Дифрактограммы снимали на приборе ДРОН-3 в CuK_α -излучении. Вычитание линии фона и выделение рефлекса (002) проводили по методике [15]. Содержание графитоподобной фазы S_{002} оценивали по площади этого рефлекса. Степень деформированности в упаковке углеродных пакетов в этой фазе характеризовали отношением h/l , где h – высота максимума (002), l – его ширина на полу-

высоте. Дифракционный рефлекс с индексом (10) для бурых углей слабо проявляется, поэтому его не анализировали. Съемку дифрактограмм всех образцов углей проводили в одинаковых условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перечень использованных образцов углей и содержание в них основных золообразующих элементов приведены в табл. 1. Образцы имеют зольность от 1.0 % (уголь месторождения Яллоурн) до 9.2 % (Бородинское месторождение). При этом концентрация Са в углях изменяется от 0.15 % (в угле Яллоурн) до 2.10 % (в абанском угле), Mg – от 0.07 до 0.40 %, а Fe – от 0.06 до 0.73 %.

Элементный состав органической массы различается в меньшей степени. Так, содержание углерода, водорода и кислорода в пробах углей из месторождений Канско-Ачинского бассейна составляет 67.9–71.3, 4.6–4.9 и 22.8–26.4 % соответственно (табл. 2). Для угля Кангаласского месторождения характерно

несколько более высокое содержание водорода (5.5 %). Австралийский уголь отличается повышенным содержанием кислорода (28.8 % против 22.3–26.4 % у других образцов углей). По данным функционального анализа, концентрация фенольных гидроксидов в углях КАВ составляет 6.3–8.0 %, карбоксильных – 1.9–3.2 %. Австралийский уголь отличается более высоким содержанием карбоксильных групп (6.6 %).

На рентгенограммах углей наблюдается широкий дифракционный максимум с индексом (002), который асимметричен в малоугловой области из-за σ -полосы, возникающей вследствие упорядоченности в периферийной части графитоподобной фазы ОМУ. Значения рентгеноструктурных параметров, определенных по основному рефлексу (002) после выделения σ -полосы, приведены в табл. 3. Межплоскостное расстояние d_{002} колеблется в пределах 3.70–3.87 Å, толщина углеродных пакетов L_c – от 7.8 до 8.8 Å, а число слоев n в пакетах – от 3.0 до 3.3. Образцы существенно различаются по показателю h/l , харак-

ТАБЛИЦА 1

Содержание основных золообразующих элементов в бурых углях различных месторождений

Месторождение, шифр образца	Зольность, A^i , %*	Массовая доля, %		
		Са	Mg	Fe
Бородинское, Ка	7.2	1.80	0.15	0.28
» Ка ₁	4.4	0.75	0.10	0.10
» Ка ₂	6.2	1.25	0.30	0.06
» Ка ₃	7.8	1.34	0.20	0.08
» Ка ₄	4.9	1.08	–	–
» Ка ₅	4.3	1.30	0.08	0.08
» Ка ₆	5.1	1.13	0.30	0.15
» Ка ₇	3.9	0.80	–	–
» Ка ₈	7.7	1.75	0.40	0.15
» Ка ₁₂	8.6	1.90	0.18	0.37
» Ка ₁₃	6.2	1.37	0.07	0.09
» Ка ₁₄	4.3	1.88	0.30	0.28
» Ка ₁₅	9.2	1.38	–	–
» Ка ₁₆	5.5	1.59	–	–
» Ка ₁₉	3.6	0.90	–	–
Березовское, Ка ₉	3.9	1.40	0.20	0.50
Абанское, Ка ₁₁	5.8	2.10	0.28	0.61
Кангаласское, Ка ₂₀	7.8	1.65	0.30	0.73
Яллоурн, А ₁₀	1.0	0.15	0.16	0.40

*В расчете на сухую массу образца.

ТАБЛИЦА 2

Характеристика состава органической массы бурых углей различных месторождений

Уголь	Элементный состав, массовая доля, %					Функциональный состав, массовая доля, %		
	C	H	N	S	O*	O _{соон}	O _{он}	Другие
Ка	69.6	4.7	0.9	0.2	24.6	3.1	6.9	14.6
Ка ₁₂	71.3	4.8	0.9	0.2	22.8	2.8	6.3	13.7
Ка ₁₃	67.9	4.6	0.9	0.2	26.4	3.2	6.9	16.3
Ка ₁₄	69.7	4.9	0.8	0.3	24.3	2.8	7.2	14.3
Ка ₁₁	71.3	4.8	0.9	0.2	22.8	1.9	7.9	13.0
Ка ₉	69.2	4.7	0.7	0.2	25.2	2.5	8.0	14.7
Ка ₂₀	71.0	5.5	0.8	0.4	22.3	–	–	–
А ₁₀	65.7	4.7	0.5	0.3	28.8	6.6	8.3	13.9

* Определен по разности.

теризующему межслоевую упорядоченность: его значение изменяется от 0.36 до 0.54. Интегральная интенсивность рефлекса S_{002} изменяется в интервале 79–121 отн. ед. Степень графитизации, рассчитанная по [16], находится в пределах 0.16–0.22.

Анализ приведенных в табл. 3 рентгеноструктурных характеристик и их сопоставление с характеристиками состава (см. табл. 1 и 2) показывают, что существует определенная связь между интенсивностью S_{002} рефлекса (002), значением показателя h/l для этого рефлекса и содержанием Са в образцах. Чем больше в угле кальция, тем меньше графитоподобной фазы и тем сильнее она деформирована. В графической форме эта зависимость показана на рис. 1. Наличие данной взаимосвязи может указывать на то, что соединения Са, находящиеся в ОМУ преимуще-

ственно в составе солей карбоновых кислот и выполняющие функцию ионных мостиковых сшивок между фрагментами структуры, затрудняют упаковку ламелей (слоев) в пакеты и нарушают межслоевую упорядоченность.

Выход спиртобензольного экстракта и коэффициенты набухания углей в ТГФ и этаноле приведены в табл. 4. Выход экстракта невелик (колеблется от 0.8 % для кангаласского угля до 4.8 % для бородинского угля Ка₁), что указывает на достаточно высокую степень сшитости структуры. Наблюдается обратная пропорциональная зависимость выхода экстракта от содержания Са (рис. 2). Исключение составляет австралийский уголь.

Коэффициент набухания углей в этаноле (Q_2) варьирует от 1.43 до 1.85. Этот показатель для канско-ачинских углей в подавляю-

ТАБЛИЦА 3

Рентгеноструктурные характеристики бурых углей

Уголь	$d_{002}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	n	h/l	S_{002}	Степень графитизации
Ка ₁	3.78	8.8	3.3	0.54	113	0.20
Ка ₂	3.74	8.5	3.3	0.42	91	0.22
Ка ₃	3.81	7.8	3.0	0.40	95	0.17
Ка ₄	3.74	8.1	3.1	0.42	103	0.21
Ка ₅	3.74	8.1	3.2	0.41	96	0.21
Ка ₆	3.77	8.1	3.1	0.41	93	0.19
Ка ₇	3.74	8.2	3.2	0.44	97	0.21
Ка ₂₀	3.87	8.6	3.2	0.36	79	0.16
А ₁₀	3.70	7.8	3.1	0.50	121	0.22

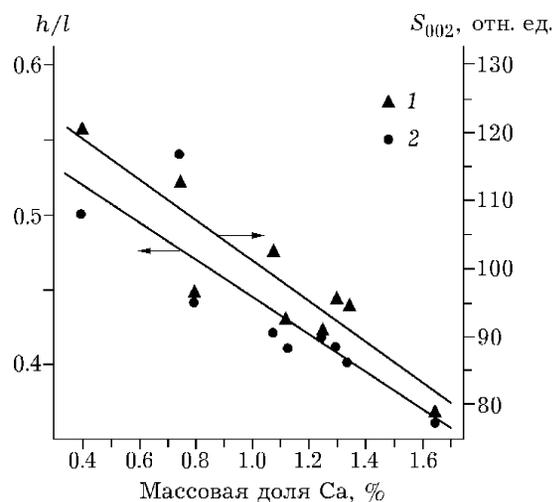


Рис. 1. Изменение интенсивности S_{002} дифракционного рефлекса (002) (1) и межслоевой упорядоченности h/l (2) для бурых углей в зависимости от содержания в них кальция.

щем большинстве находится в узком интервале со средним значением 1.60. Отклонения от него, за небольшим исключением, находятся в пределах ошибки определения ± 0.04 . Значения $Q_{\text{ТГФ}}$ имеют более широкий интервал – от 1.41 до 2.01.

ТАБЛИЦА 4

Выход спиртобензольного экстракта и коэффициенты набухания углей в этаноле и ТГФ

Уголь	Выход, массовая доля, %	$Q_{\text{э}}$	$Q_{\text{ТГФ}}$
Ка	1.5	1.65	1.66
Ка ₁	4.8	1.55	1.91
Ка ₂	2.7	1.58	1.90
Ка ₃	3.5	1.65	1.68
Ка ₄	4.6	1.43	1.78
Ка ₅	4.2	1.64	1.71
Ка ₆	2.4	1.60	1.66
Ка ₇	4.1	1.63	1.90
Ка ₈	2.5	1.56	1.62
Ка ₉	2.5	1.62	1.91
Ка ₁₁	–	1.56	1.41
Ка ₁₂	–	1.56	1.46
Ка ₁₃	–	1.64	1.80
Ка ₁₄	–	1.61	1.60
Ка ₁₅	–	1.62	1.61
Ка ₁₆	–	1.59	1.52
Ка ₁₉	–	1.71	1.92
Ка ₂₀	0.8	–	–
А ₁₀	3.3	1.85	2.01

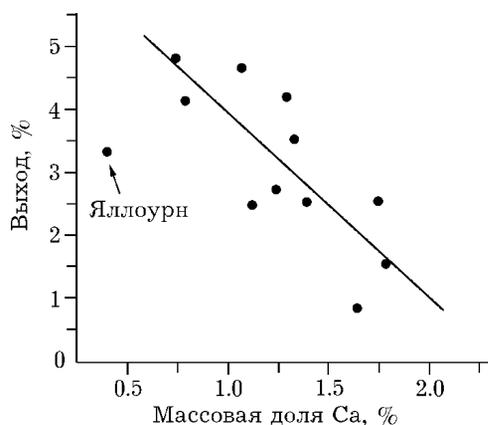


Рис. 2. Выход спиртобензольного экстракта (массовая доля) в зависимости от содержания в угле Са.

По величине набухания, т.е. по приросту объема угля с учетом значения мольного объема растворителя V_m , было рассчитано количество внедрившегося в уголь растворителя по формуле

$$N = (Q_{\text{э}} - 1) / V_m$$

где N – количество растворителя, отнесенное к единице объема угля, моль / см^3 .

При допущении одинаковой стехиометрии реакции взаимодействия растворителей с межмолекулярными шивками величина N , фактически отражающая число разорванных межмолекулярных шивок в набухшем угле, более адекватно характеризует действие растворителей с разным молекулярным размером. Оказалось, что этанол разрушает, как правило, больше шивок в угле, чем ТГФ (табл. 5). Наиболее заметное различие в значениях N наблюдается для образцов с повышенным содержанием Са.

На рис. 3 представлена зависимость Q от концентрации Са в образцах. Видно, что при набухании угля в ТГФ имеет место определенная корреляция, которая описывается (коэффициент корреляции $R = -0.85$) уравнением регрессии вида

$$Q_{\text{ТГФ}} = 2.17 - 0.33 C_{\text{Са}}$$

Интересно отметить, что в ранее выполненной работе [11] для регулярной серии образцов, полученных из одного и того же угля путем его обработки водными растворами HCl (содержание Са в образцах изменялось от 0.006 до 1.8%), найдена линейная зависимость $Q_{\text{ТГФ}}$ от логарифма концентрации кальция, при

ТАБЛИЦА 5

Количество этанола и ТГФ (N), поглощенное при набухании углей

Уголь	N , ммоль/см ³	
	Этанол	ТГФ
Ка	11	8
Ка ₁	9	11
Ка ₂	11	11
Ка ₃	11	8
Ка ₄	7	10
Ка ₅	10	9
Ка ₆	11	8
Ка ₇	11	11
Ка ₈	10	8
Ка ₉	11	11
Ка ₁₁	10	5
Ка ₁₂	10	6
Ка ₁₃	10	10
Ка ₁₄	10	7
Ка ₁₅	11	7
Ка ₁₆	10	6
Ка ₁₉	12	11
А ₁₀	14	12

этом коэффициент корреляции возростал до -0.99 .

Кинетика набухания в ТГФ трех образцов бурого угля с разным содержанием Са приведена на рис. 4. Значения показателя r , определенные по углу наклона прямой для на-

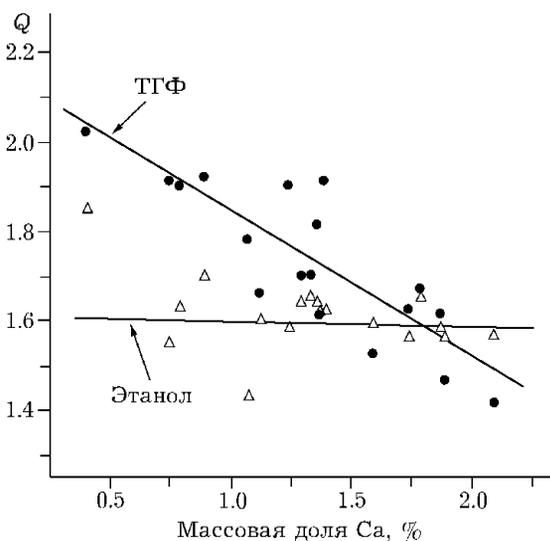


Рис. 3. Зависимость коэффициентов набухания (Q) углей в ТГФ и этаноле от содержания в угле Са.

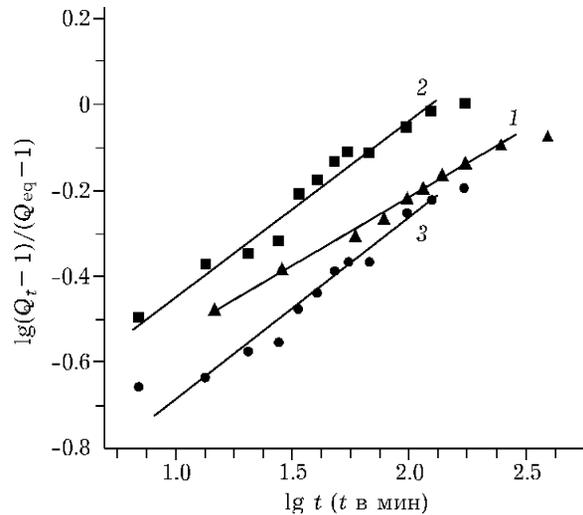


Рис. 4. Кинетика набухания углей Ка (1), Ка₁ (2) и Ка₃ (3).

чального участка кинетической зависимости, находятся в пределах $0.30-0.46$. Для образцов Ка₁ и Ка₃ r равно $0.45-0.46$, что соответствует механизму, согласно которому набухание контролируется скоростью проникновения в ОМУ молекул ТГФ посредством физической диффузии в порах. Константа скорости набухания для образца Ка₁ (содержание Са 0.75%) равна $0.138 \text{ мин}^{-0.5}$, а для Ка₃, в котором содержится больше Са (1.34%), ее значение в 2 раза меньше ($0.063 \text{ мин}^{-0.5}$). В случае образца Ка с высоким содержанием Са (1.80%) кинетика набухания не согласуется с моделью, предполагающей лимитирование процесса скоростью транспорта молекул растворителя посредством физической диффузии по порам либо за счет релаксации цепей макромолекул. Одна из причин отклонения кинетики от модели может быть связана с тем, что при высокой концентрации прочных ионных металл-карбоксилатных шивок в угле формируются поры с малыми размерами, через которые транспорт молекулы ТГФ с жесткой структурой может осуществляться посредством активированной диффузии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных количественных данных следует, что на физическое строение природных бурых углей существенное влияние оказывают соединения Са, которые находят преимущественно в составе органической

массы угля в виде карбоксилатных комплексов и выполняют роль ионных сшивок между ароматическими фрагментами. В среде ТГФ эти сшивки, как показали проведенные ранее исследования [10, 11], по-видимому, существенно не нарушаются, надмолекулярная организация сохраняет жесткую структуру и молекулы ТГФ проникают в объем ОМУ преимущественно через открытые поры. Только после удаления из угля катионов кальция (и других поливалентных катионов) до концентрации менее 0.45 % путем обработки раствором HCl надмолекулярная решетка ОМУ становится достаточно лабильной, надмолекулярные цепи приобретают гибкость, что приводит к значительному увеличению выхода экстракта (в 2–4 раза) и скорости набухания с переходом к механизму транспорта молекул ТГФ за счет процесса релаксации цепей.

В отношении набухания в этаноле природные бурые угли различных месторождений мало специфичны. Это обусловлено тем, что малые молекулы этанола способны легко проникать в объем ОМУ [11], где они, сольватировав различные кислородсодержащие фрагменты (в первую очередь гидроксильные и карбоксильные группы, а также металл-карбоксилатные комплексы), разрушают (или ослабляют) межмолекулярные сшивки и вызывают набухание. Более высокий коэффициент набухания австралийского угля, по-видимому, обусловлен повышенным содержанием в нем кислорода. Скорость процесса набухания, как установлено ранее [11], лимитируется

тируется транспортом молекул этанола в ОМУ вследствие релаксации цепей макромолекул.

Авторы выражают признательность В. Г. Чумакову и Г. А. Моисеевой за съемку рентгенограмм и сотрудникам Исследовательской лаборатории в Такасаго (фирма Nippon Brown Coal Liquefaction, Япония) за предоставление образца бурого угля месторождения Яллоурн.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. А. Кричко, С. Г. Гагарин, С. С. Макарьев, *Химия твердого топлива*, 6 (1993) 27.
- 2 M. W. Haenel, *Fuel*, 71 (1992) 1211.
- 3 P. R. Solomon, T. H. Fletcher, R. J. Pugmire, *Ibid.*, 72 (1993) 587.
- 4 П. Н. Кузнецов, Я. Бимер, П. Д. Салбут, *ДАН*, 339, 1 (1994) 55.
- 5 Р. Я. Биргауз, Т. А. Кухаренко, *Химия и переработка топлив: Сб. трудов ИГИ, Москва, 1971, т. XXVII, вып. 1, с. 3.*
- 6 М. Я. Шпирт, И. Х. Володарский, Л. А. Зекель, *Рос. хим. журн.*, 38, 5 (1994) 43.
- 7 P. N. Kuznetsov, G. I. Sukhova, J. Bimer et al., *Fuel*, 70, 9 (1991) 1031.
- 8 P. N. Kuznetsov, J. Bimer, P. D. Salbut, *Ibid.*, 73 (1994) 901.
- 9 P. N. Kuznetsov, J. Bimer, P. D. Salbut, *Fuel Processing Technology*, 50 (1997) 139.
- 10 P. N. Kuznetsov, L. I. Kuznetsova, J. Bimer, *Fuel*, 76, 2 (1997) 89.
- 11 П. Н. Кузнецов, *Химия твердого топлива*, 3 (1998) 53.
- 12 M. Nishioka, *Fuel*, 71 (1992) 941.
- 13 K. H. Heek and W. Hodek, *Ibid.*, 73 (1994) 886.
- 14 Y. Otake, E. M. Suuberg, *Ibid.*, 68 (1989) 1609.
- 15 В. И. Саранчук, А. Т. Айруни, К. Е. Ковалев, *Надмолекулярная организация, структура и свойства угля*, Наукова думка, Киев, 1988.
- 16 А. Ф. Луковников, Ю. М. Королев, Г. С. Головин, *Химия твердого топлива*, 5 (1996) 3.