

УДК 662.741

DOI: 10.15372/ChUR20180213

Термогравиметрическое исследование в окислительной среде витринитов каменных углей различных стадий метаморфизма

Н. И. ФЕДОРОВА¹, Л. М. ХИЦОВА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН, Кемерово, Россия

E-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: bic@catalysis.ru

(Поступила 22.02.18; после доработки 07.03.18)

Аннотация

В окислительной среде проведено термогравиметрическое исследование витринитов каменных углей различных стадий метаморфизма. Показано, что с повышением степени метаморфизма витринитов возрастает температурный интервал окислительного процесса, а максимумы скорости разложения смещаются в область более высоких температур. Выявлена тесная взаимосвязь температуры возгорания витринитов и содержания в них органического C^{daf} и ароматического $C_{ар}^*$ углерода, а также показателей отражения витринита $R_{о,г}$ и выхода летучих веществ V^{daf} .

Ключевые слова: каменные угли, витринит, стадии метаморфизма, термогравиметрический анализ, температура возгорания

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития представлен о химической технологии и теплотехнических процессах превращения твердых топлив характеризуется последовательным углублением знаний о стадиях превращений угольных веществ. Органическая масса твердых горючих ископаемых представляет собой термодинамические нестабильные образования, которые претерпевают глубокие превращения при нагревании. Характер термодинамических превращений углей определяется наличием в их структуре: 1) значительного числа блоков из ароматических и гетероароматических колец; 2) алифатических мостиков и насыщенных циклов; 3) полярных групп

и гетероатомов; 4) гидратносвязанной воды; а также донорно-акцепторным взаимодействием между органической массой угля и минеральными примесями. Подобного рода различия вносят свой вклад в особенности разложения их органической массы при высоких температурах как в инертной, так и в окислительной средах [1–6].

Окисление – одно из направлений глубокой переработки углей, которое позволяет реализовать их химический потенциал. Окислительная деструкция твердых горючих ископаемых различными кислородсодержащими реагентами широко используется для установления их химического строения и повышения реакционной способности в различных процессах переработки. Энергетический потенциал

углей оценивают по показателю теплоты сгорания [7, 8] и их реакционной способности при горении [9, 10]. Несмотря на достаточную изученность процесса взаимодействия кислорода с твердым топливом, до сих пор остаются открытыми вопросы оценки параметров и механизмов термоокислительных превращений органической массы углей.

Цель работы – установить зависимость температурных границ термоокислительной деструкции витринитов углей от стадии их метаморфизма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Витринитовые концентраты выделяли посредством расслоения гумусовых углей различных стадий метаморфизма в смеси CCl_4 и бензола (плотность раствора 1.27 г/см^3). Выбор плотности раствора основан на том, что витринизированные включения максимально концентрируются во фракциях, всплывающих в жидкостях с плотностью $<1.3 \text{ г/см}^3$ [2, 4, 11]. Аналитическим исследованиям подвергались пробы с размером частиц менее 0.2 мм.

Технический анализ выделенных фракций проводили стандартными методами. Состав органической массы определяли методами элементного анализа.

Петрографический анализ выполняли на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей системы SIAMS-620 (Россия) в среде масляной иммерсии. Подсчет мик-

рокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз.

^{13}C ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировались на приборе Bruker Avance III 300 WB с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом и развязкой от протонов (CPMAS) при частоте 75 мГц. Время контакта 1500 мкс, накопление 4096 сканов, задержка между сканами 2 с, частота вращения образца 5 кГц. Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров при помощи программы Dmfit. На спектрах выделялись диапазоны, соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, м. д.: 187–171 – атомы углерода карбоксильных групп и их производных (COO–); 171–148 – атомы углерода ароматических систем, связанные с атомом кислорода ($C_{\text{ар}}\text{O}$); 148–93 – атомы углерода ароматических систем с замещенным и незамещенным атомом водорода ($C_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}}$); 67–51 – атомы углерода метоксильных групп (OCH_3); 51–0 – атомы углерода алкильных фрагментов ($C_{\text{алк}}$). Степень ароматичности $f_a = C_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}} / (C_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}} + C_{\text{алк}})$.

Термический анализ проводили с использованием термоанализатора фирмы Netzsch STA 409 в следующих условиях: масса образца 35 мг; тигель платиново-иридиевый; нагрев до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ в окислительной среде (смесь азота и кислорода, проток 40 и $10 \text{ см}^3/\text{мин}$). В ходе анали-

ТАБЛИЦА 1

Петрографический состав исследованных образцов витринитов

Образец	Петрографические параметры, %				$R_{o,r}$, %	σ_R	Стадия метаморфизма
	Vt	Sv	I	ΣOK			
1	96	1	3	4	0.63	0.04	I
2	92	1	7	8	0.72	0.07	I–II
3	95	1	4	5	0.82	0.05	II
4	92	2	6	7	0.84	0.05	II
5	78	2	20	21	0.98	0.04	II–III
6	79	6	15	19	1.27	0.04	III–IV
7	75	9	16	22	1.31	0.05	IV
8	81	7	12	17	1.41	0.06	IV

Примечание. Vt – витринит, Sv – семивитринит, I – инертинит, ΣOK – сумма отоцщающих компонентов, $R_{o,r}$ – показатель отражения витринита, σ_R – стандартное отклонение.

ТАБЛИЦА 2

Характеристика исследованных образцов витринитов

Образец	Технический анализ, %			Элементный состав, % на daf (сухое, беззольное)			Атомное отношение	
	W^a	A^d	V^{daf}	C	H	(O + N + S)	H/C	O/C
1	1.9	3.6	43.0	82.2	6.0	11.8	0.88	0.11
2	1.1	2.8	42.2	83.2	6.0	10.8	0.87	0.10
3	0.9	4.9	39.1	85.3	6.0	8.7	0.84	0.08
4	0.9	4.6	36.2	85.7	5.9	8.4	0.83	0.07
5	0.8	4.4	35.7	86.3	5.8	7.9	0.81	0.07
6	0.5	1.4	22.5	88.7	5.3	6.0	0.72	0.05
7	0.5	1.7	22.6	88.6	5.3	6.1	0.72	0.05
8	0.8	1.5	21.5	88.5	5.3	6.2	0.72	0.05

Примечание. W^a – влага аналитическая, A^d – зольность, V^{daf} – выход летучих веществ, daf – сухое беззольное состояние образца.

за регистрировали потерю массы (ТГ), скорость потери массы (ДТГ) и кривые дифференциального термического анализа (ДТА). Температурный интервал основной окислительной деструкции на кривой ТГ устанавливали методом касательных с помощью программного обеспечения Netzsch Proteus: T_1 – температура возгорания частиц; T_{max} – температура, при которой достигается максимальная скорость окисления; V_{max} – максимальная скорость в точке перегиба; T_2 – конечная температура, при которой происходит выгорание коксового остатка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1 и 2. Аналитические данные показывают, что образцы витринитовых концентратов относятся к различным стадиям метаморфизма (I–IV), показатель отражения витринита ($R_{o,r}$) изменяется от 0.63 до 1.41 %. Все образцы низкозольные ($A^d < 5$ %). С ростом показателя отражения витринита в угольных образцах снижается выход летучих веществ (V^{daf}), содержание углерода увеличивается от 82.2 до 88.5 %. Соответственно, со-

ТАБЛИЦА 3

Параметры фрагментарного состава образцов витринитов по данным ^{13}C ЯМР-спектров

Образец	$R_{o,r}$, %	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %							f_a
		CH_3	CH_2	CH_3O	$C_{алк}O$	$C_{ар}H + C_{ар}$	$C_{ар}O$	COOH	
		Диапазон резонансного поглощения, м. д.							
		0–25	25–51	51–67	67–93	93–148	148–171	171–187	
1	0.63	5.31	24.36	2.56	0.71	62.51	4.22	0.33	0.68
2	0.72	5.51	24.05	2.05	0.65	63.17	4.20	0.37	0.68
3	0.82	6.72	23.73	0	0.34	65.12	3.78	0.31	0.68
4	0.84	7.06	21.48	0	0.01	67.04	4.13	0.28	0.70
5	0.98	7.52	21.35	0	0.16	67.46	3.24	0.26	0.70
6	1.27	5.00	12.83	0	0.16	79.07	2.56	0.38	0.82
7	1.31	5.00	12.83	0	0.41	80.03	2.19	0.21	0.84
8	1.41	4.91	10.62	0	0.21	81.91	2.21	0.14	0.86

Примечание. f_a – степень ароматичности, равная $C_{ар} + CH_{ар} / (C_{ар} + CH_{ар} + C_{алк})$.

держание кислорода и гетероатомов в органической массе снижается от 11,8 до 6,2 %.

Анализ данных ^{13}C ЯМР-спектроскопии (табл. 3) показал, что с ростом стадии метаморфизма (увеличение показателя $R_{o,r}$, см. табл. 2) показатель ароматичности f_a изученных образцов возрастает от 0,68 для образца № 1 до 0,86 для образца № 8. Это связано с уменьшением количества алифатического углерода в структурных фрагментах в диапазоне 0–51 м. д., в основном за счет фрагментов C_2H_2 в диапазоне 25–51 м. д.

Считается, что при пылевидном сжигании твердого топлива степень его термохимического превращения определяется набором параметров последовательно-параллельных про-

цессов, в частности: скоростью испарения влаги, скоростью выделения и горения летучих, скоростью горения нелетучего остатка [12–14]. В работе [14] предложена физико-химическая модель термического превращения органического топлива, которая включает несколько независимых параллельно-последовательных многостадийных этапов: сушка и прогрев частицы до начала выхода или воспламенения летучих; выход и горение летучих веществ около частицы; горение нелетучего (коксового) остатка, состоящего из органической и минеральной части.

На рис. 1 показаны характерные кривые термогравиметрического анализа (ТГА), проведенного в окислительной атмосфере, для

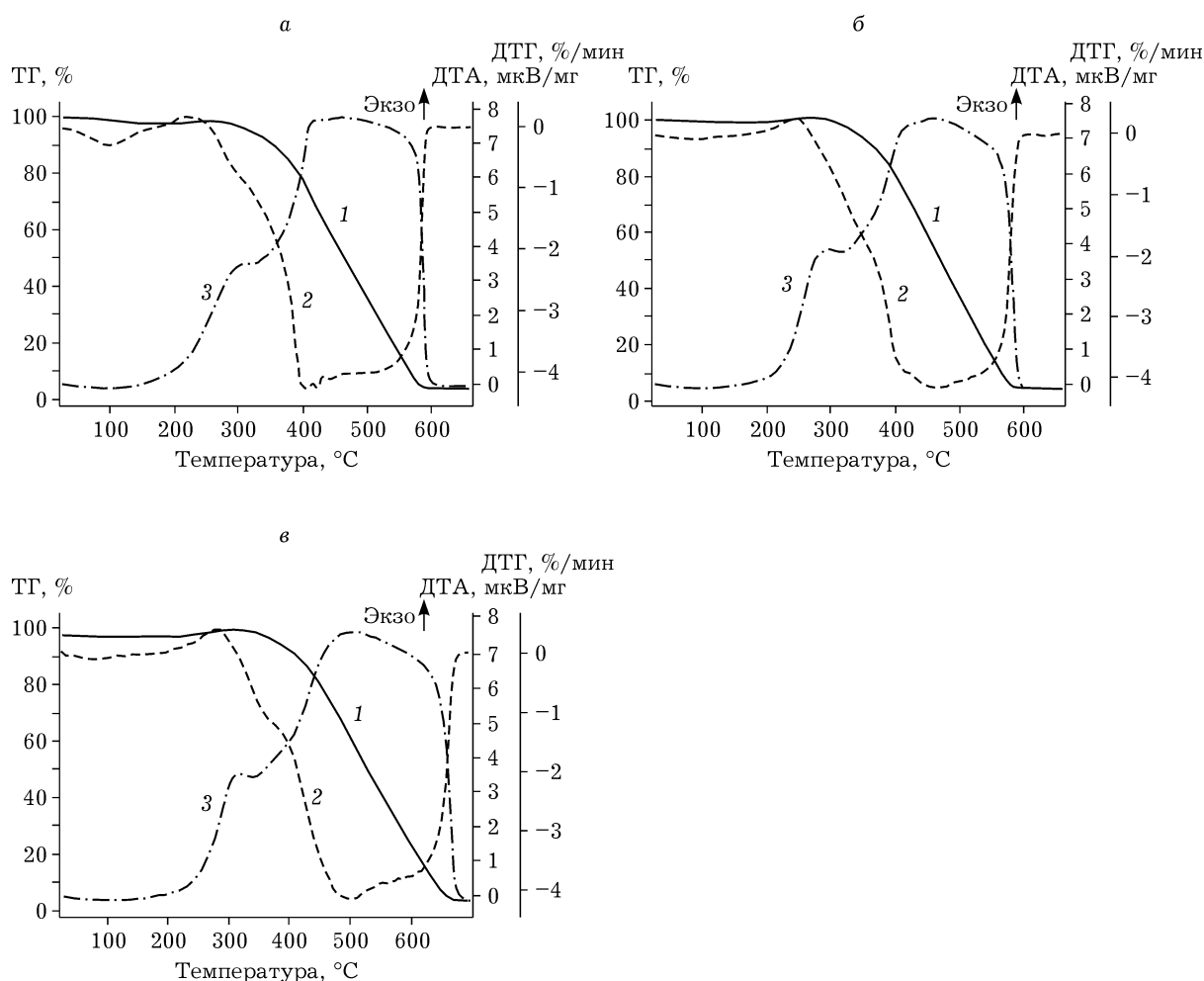


Рис. 1. Кривые проведенного в окислительной среде термогравиметрического анализа витринитов различных стадий метаморфизма. $R_{o,r}$, %: 0,63 (а), 0,98 (б), 1,41 (в). 1 – кривая потери массы ТГ, 2 – скорость потери массы ДТГ, 3 – кривая ДТА.

образцов витринитов различных стадий метаморфизма (на примере образцов № 1, 5 и 8 с $R_{o,r}$, равным 0.63, 0.98 и 1.41 % соответственно). Видно, что при нагревании всех образцов до температуры порядка 150 °С фиксируется потеря массы, связанная с выделением гигроскопической влаги.

В области температур 200–315 °С для всех образцов витринитов отмечается некоторый прирост массы навески: от 1 % для образца № 1 с $R_{o,r} = 0.63$ % и до 2.5 % для образца № 8 с $R_{o,r} = 1.41$ %. По-видимому, это связано с процессом хемосорбции кислорода на их поверхности. Известно, что первичными продуктами окисления органической массы углей являются пероксидные соединения, при распаде которых образуются новые свободные радикалы [9, 15]. Реакции разложения пероксидов и взаимодействия радикалов сопровождаются выделением определенного количества тепла, вследствие чего происходит разогрев угольной массы и ее возгорание. На кривых ДТА в данном температурном интервале фиксируется начало экзотермического эффекта.

В интервале температур 340–650 °С происходит основная потеря массы образцами витринитовых концентратов. Отметим, что кривые ДТГ в области интенсивного окисления имеют характерную форму, повторяемую от образца к образцу (см. рис. 1). Начало окисления характеризуется увеличением скорос-

ти потери массы, при дальнейшем повышении температуры она стабилизируется и незначительно изменяется до полного сгорания органического вещества угольного материала.

Интенсивная убыль массы образцов во всех экспериментах сопровождается значительным выделением тепла. На кривой ДТА имеются два экзотермических эффекта: первый максимум отмечается в интервале температур 300–320 °С, температура максимума второго экзотермического пика повышается с ростом степени метаморфизма угольных образцов и фиксируется в диапазоне температур 400–440 °С. Эти эффекты предположительно связаны с различными этапами взаимодействия кислорода с угольным веществом. В первом случае – с деструкцией углерод-кислородных комплексов, кислородсодержащих функциональных групп и с прямым взаимодействием окислителя с боковыми цепями макромолекул угольного вещества и, как следствие, возгоранием летучих веществ. Высокотемпературные максимумы на кривых ДТА, вероятно определяются термоокислительной деструкцией ядерной (конденсированной) части макромолекул органического вещества.

Результаты обработки ТГ-кривых приведены в табл. 4. Сравнительный анализ полученных данных показал, что в ряду метаморфизма изученных угольных образцов закономерно увеличивается интервал температур

ТАБЛИЦА 4

Результаты термогравиметрического анализа образцов витринитов, проведенного в окислительной среде

Образец	V_{\max} , %/мин	Температурные границы основного разложения, °С				Δm , мас. %, при $\Delta t = T_2 - T_1$, °С
		T_1	T_{\max}	T_2	$\Delta t = T_2 - T_1$	
1	4.27	355	404	587	232	85.4
2	4.10	366	491	587	221	84.6
3	4.12	378	493	607	228	84.6
4	4.15	377	510	604	227	84.5
5	4.16	382	483	609	227	84.3
6	4.17	401	496	653	252	89.9
7	4.07	404	503	658	254	89.6
8	4.16	404	500	651	247	89.0

Примечание. T_1 – температура возгорания угольных частиц; T_{\max} – температура, при которой достигается максимальная скорость окисления; T_2 – конечная температура, при которой происходит выгорание коксового остатка; V_{\max} – максимальная скорость окисления при T_{\max} ; Δt – температурная область окисления; Δm – потеря массы в соответствующем температурном интервале.

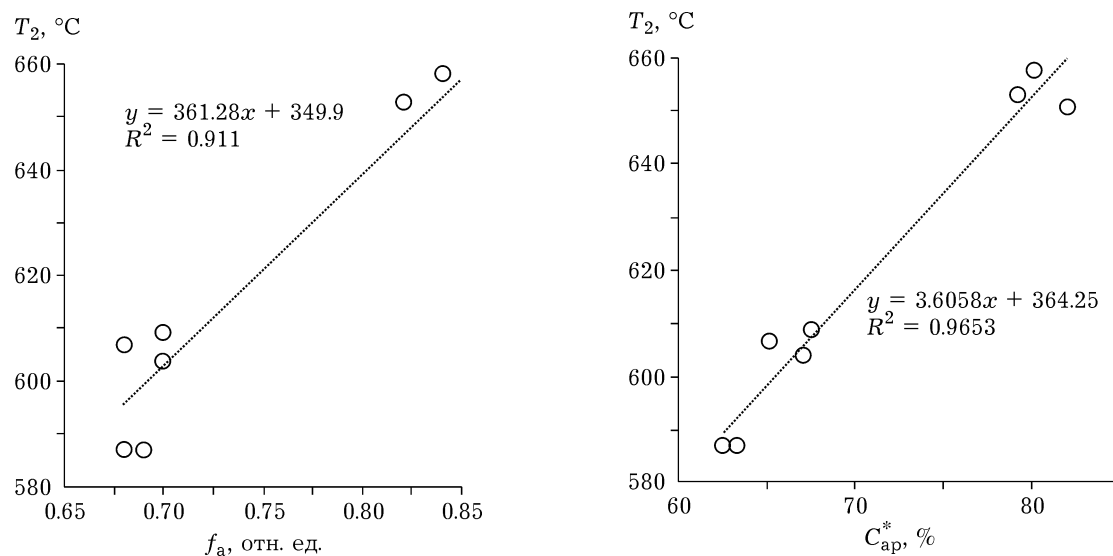


Рис. 2. Зависимость конечной температуры окисления T_2 от показателя ароматичности f_a (а) и количества атомов углерода в ароматических структурах (б) органической массы витринитов различных стадий метаморфизма.

окислительной деструкции их органической массы с одновременным “сдвигом” максимумов скорости разложения в область более высоких температур. Данный эффект можно объяснить тем, что с ростом стадии метаморфизма повышается степень ароматичности органического вещества исследованных витринитовых концентратов (см. табл. 3). На рис. 2, а прослеживается пропорциональная связь между показателем их ароматичности f_a и конечной температурой окислительного процесса T_2 . Для исследованных витринитов с

$R_{o,r} \leq 1.41\%$ эта зависимость может быть выражена уравнением 1-го порядка. Графический анализ также выявил четкую прямолинейную зависимость между количеством атомов углерода в ароматических системах C_{ap}^* ($C_{ap}^* = C_{ap} + CH_{ap}$), с одной стороны, и конечной температурой T_2 – с другой (см. рис. 2, б).

Считается, что по температуре возгорания твердого топлива можно судить о его поведении в различных технологических процессах [16, 17]. На рис. 3 приведены графические зависимости температуры возгорания T_1 , опре-

ТАБЛИЦА 5

Данные о температурах возгорания (T_1) коксующихся углей различных марок [18] и исследованных нами витринитов

Данные [18]			Наша работа	
$R_{o,r}$, %	V^{daf} , %	T_1 , °C	$R_{o,r}$, %	T_1 , °C
0.60–0.69	38–44	353–366	0.63	355
0.70–0.79	36–42	357–371	0.72	366
0.80–0.89	33–39	364–378	0.82	378
0.80–0.89	33–38	366–378	0.84	377
0.90–1.19	28–36	371–397	0.98	382
1.04–1.19	28–30	385–397	Н. д.	Н. д.
1.20–1.49	18–28	389–418	1.27	401
1.20–1.49	18–28	389–418	1.31	404
1.20–1.49	18–28	389–418	1.41	404

Примечание. Н. д. – нет данных.

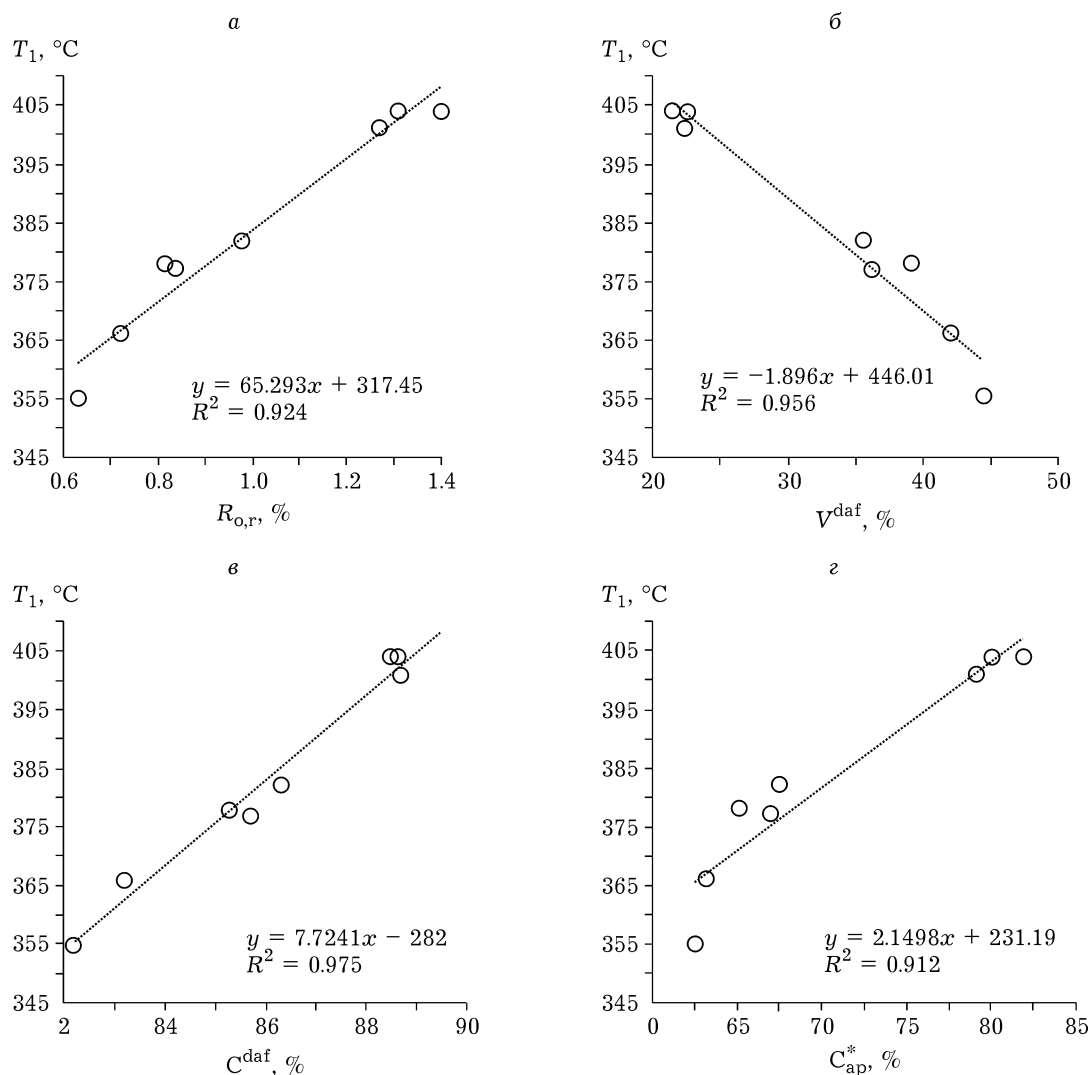


Рис. 3. Зависимость температуры возгорания T_1 витринитов различных стадий метаморфизма от их качественных характеристик: а – показателя отражения $R_{o,r}$; б – выхода летучих веществ V^{daf} ; в – содержания органического углерода C^{daf} ; г – количества атомов углерода в ароматических системах (C_{ap}^*).

деленной с помощью ТГА, от основных показателей свойств органической массы витринитовых концентратов (C^{daf} , C_{ap}^* , $R_{o,r}$, V^{daf}). Видно, что все зависимости носят линейный характер. Анализ уравнений и их статистической оценки показывает, что изученные зависимости характеризуются высокими коэффициентами корреляции (0.92–0.99) и детерминации (0.86–0.97). Следовательно, температура возгорания частиц витринитовых концентратов зависит от содержания углерода и степени упорядоченности структуры их органической массы. Повышение ее абсолютной величины связано с ростом в исследованных образцах содержания общего (C^{daf}) и ароматического (C_{ap}^*) углерода.

Температура возгорания также возрастает с ростом показателя отражения витринита ($R_{o,r}$) и снижением выхода летучих веществ (V^{daf}). Следует отметить, что эти показатели также косвенно позволяют судить о структурных особенностях органической массы исследованных витринитов. Так, например, выход летучих веществ отражает термостойкость органической массы углей (ОМУ), зависящую от доли алифатических и ароматических составляющих макромолекул ОМУ [16, 17].

В работе [18] приведен диапазон температур возгорания для неокисленных коксующихся углей разных марок и групп (табл. 5). Ус-

тановленные нами с помощью ТГА в окислительной среде температуры возгорания витринитовых концентратов удовлетворительно совпадают с данными [18] (см. табл. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено термогравиметрическое исследование в окислительной атмосфере восьми образцов витринитовых концентратов, выделенных из углей различных стадий метаморфизма, с показателями отражения витринита ($R_{o,r}$) от 0.63 до 1.41 %. Определены температурные границы окислительной деструкции органической массы исследованных образцов. Показано, что с ростом стадии метаморфизма происходит закономерное увеличение интервала температур окислительного процесса и одновременный “сдвиг” максимумов скорости разложения в область более высоких температур. Выявлена тесная взаимосвязь температуры возгорания витринитовых концентратов и основных показателей свойств их органической массы. Показано, что температура возгорания исследованных образцов возрастает с ростом их стадии метаморфизма ($R_{o,r}$), содержанием общего (C^{daf}) и ароматического углерода (C_{ar}^*).

Полученные закономерности в целом важны и могут учитываться при прогнозировании поведения углей и их петрографических составляющих в окислительных процессах переработки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН по проекту АААА-А17-117041910147-2.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Скрипченко Г. Б. // Химия тв. топлива. 2009. № 6. С. 7–14.
- 2 Гагарин С. Г. // Кокс и химия. 2010. № 6. С. 6–13.
- 3 Юсупов Т. С., Шумская Л. Г. // Химия тв. топлива. 2008. № 5. С. 47–52.
- 4 Федорова Н. И., Хицова Л. М., Малышева В. Ю., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 3. С. 321–326.
- 5 Федорова Н. И., Семенова С. А. // Вестн. КузГТУ. 2012. № 1. С. 106–110.
- 6 Федорова Н. И., Лыршиков С. Ю., Хицова Л. М., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 2. С. 111–115.
- 7 Федорова Н. И., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 2. С. 135–138.
- 8 Федорова Н. И., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. // Вестн. КузГТУ. 2016. № 2. С. 117–120.
- 9 Кучер Р. В., Компанец В. А., Бутузова Л. Ф. Структура ископаемых углей и их склонность к окислению. Киев: Наук. думка, 1980. 168 с.
- 10 Головина Е. С. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 4. С. 25–34.
- 11 Гагарин С. Г., Головин Г. С., Гюльмалиев А. М. // Химия тв. топлива. 2006. № 1. С. 12–39.
- 12 Виленский Т. В., Хзмалян Д. М. Динамика горения пылевидного топлива. М.: Энергия, 1978. 278 с.
- 13 Гремячкин В. М., Щиборова Ф. Б. // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 29, № 5. С. 67–73.
- 14 Бойко Е. А., Пачковский С. В. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 9. С. 1558–1567.
- 15 Камнева А. Н., Платонов В. В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М.: Химия, 1990. 288 с.
- 16 Артемьев В. Б., Еремин И. В., Гагарин С. Г. Петрография углей и их эффективное использование. М.: Недра коммюникейшенс ЛТД, 2000. 334 с.
- 17 Еремин И. В., Гагарин С. Г. // Химия тв. топлива. 1998. № 4. С. 68–78.
- 18 Мирошниченко Д. В., Кафтан Ю. С., Десна Н. А., Назаров В. Н., Николайчук Ю. В. // Кокс и химия. 2016. № 8. С. 2–7.