

УДК 658.567

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ НА- ТИВНЫХ УГЛЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Яркова А.В., аспирант гр. ОПа – 221, 2 курс

Научные руководители: Клейн М.С., д.т.н., доцент, профессор,

Семенова С.А., к.х.н., доцент, вед.н.с.

(Институт угля Федерального исследовательского центра Уголь и углехимии
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Кемерово),
Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Одна из главных задач углеобогатительных фабрик – усовершенствование процесса флотации углей. В основе разработки эффективных реагентов и технологических режимов находится исследование физико-химических процессов угольных поверхностей. Подбор реагентов-собирателей, обеспечивающих повышение эффективности процессов флотации, зависит от механизма взаимодействия реагентов с угольной поверхностью. В свою очередь, угольная поверхность отличается неоднородностью химического состава, который определяется как стадией метаморфизма, петрографическими особенностями, так и степенью окисленности [1].

На стадиях вскрытия пласта, транспортировки и подготовки к переработке, поверхность угля подвергается процессу окисления, связанному с преобразованием фрагментарного и функционального составов угольного органического вещества (ОВ), что вносит неточности в результаты оценки химической активности углей.

Одним из эффективных способов контроля процесса окисления угля является анализ изменений в составе газообразных продуктов взаимодействия угольного ОВ с кислородом воздуха. Интенсивность хемосорбции кислорода зависит от размера частиц, особенности пористой структуры, химического состава ОВ, а также методических особенностей определения – подготовка пробы в инертной или воздушной средах, фракционного состава, влажности пробы и др. [1-4].

Для определения химической активности, характеризующей скорость окисления углей, используют методы, основанные на их окислении в водной среде [1], твердыми окислителями (NaNO_2), на определении начальной температуры самовозгорания, сорбционной активности углей по отношению к кислороду и его газообразным формам [2, 5], количества образовавшихся продуктов окисления (радикалы, пероксины, H_2O , CO_2 , CO), изменения массы пробы [4, 6]. Наиболее приближенными к промышленным условиям яв-

ляются сорбционные методы определения окислительной активности углей [2, 4, 5].

Ранее показано [7], что на стадии подготовки лабораторной пробы, при попадании угля из инертной среды в воздушную, моментально начинаются процессы сорбции кислорода угольной поверхностью и развитие радикально-цепных окислительных реакций. Образцы, подготовленные в воздушной среде, отличаются повышенным содержанием поверхностных фенольных, эфирных и карбоксильных кислородсодержащих групп относительно углей, измельченных в инертной среде, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Несмотря на изменение химического состава угольной поверхности, на такие технологические характеристики угля как зольность, выход летучих веществ, теплота сгорания и др., определяющие объемное состояние угольного ОВ, измельчение в воздушной среде заметного влияния не оказывает [8]. Это доказывает то, что изменения химического состава угля при взаимодействии с кислородом воздуха протекают на начальных этапах непосредственно в тонком приповерхностном слое без преобразования его внутреннего объема. Однако преобразования внешнего слоя угольной поверхности неизбежно окажут влияние на процессы, обусловленные поверхностными взаимодействиями угольных частиц – смачивание, флотация, фильтрация, сорбция газов и жидкостей и т.д.

Цель работы – оценить сорбционную активность к кислороду углей разной стадии метаморфизма при их первичном контакте с воздушной средой, используя методы отбора и подготовки пробы бесконтактные с воздухом.

В качестве образцов исследования использовали угли марок Д (длиннопламенный), ГЖ (газовый жирный) и Ж (жирный) месторождений республики Хакасия (Д) и Кузбасса (ГЖ, Ж). Используемые образцы углей мало-зольные, преимущественно витринитового типа, что позволяет уменьшить влияние минеральных компонентов и неоднородности петрографического состава на оценку их химической активности [1, 2, 4]. Химико-технологическая характеристика углей приведена в таблице 1.

Таблица 1. Химико-технологические характеристики исследуемых углей

Марка угля	Петрографический анализ, %				Технический анализ, %			Удельная поверхность S_{BET} , м ² /г	Содержание групп (ОН+ СООН), мг-экв/г
	Показатель отражения витринита R_o	Витринит V_t	Семивитринит S_v	Инертинит I	Влага W^a	Зольность A^d	Выход летучих веществ V^{daf}		
Д	0.52	94	1	5	5.9	4.4	43.5	52.05	0.52
ГЖ	0.81	86	5	9	2.2	3.4	38.1	2.13	0.15
Ж	0.98	91	2	7	1.5	5.6	35.4	1.24	0.03

Все подготовительные операции для получения пробы нативного угля выполняли в герметичном перчаточном боксе, заполненном инертной газовой средой (азот особой чистоты ТУ 2114-003-05758954-2007).

Изучение кинетики сорбции кислорода и определение константы скорости окисления проводили на угольных фракциях крупностью от <0,1 до 1-3 мм. Навеску угля подбирали для каждого опыта индивидуально с учетом соотношения количества пробы, объема реакционного сосуда и количества поглощенного кислорода для обеспечения достаточной точности определения константы скорости ($\pm 5\%$ отн.). Пробы подготовленного в инертной среде угля загружали в реакционные сосуды объемом 150 мл, заполняли воздухом, герметизировали и помещали в термостат с температурой 25 °C. Каждый из сорбционных сосудов выдерживался определенное время (1, 3, 6 ч и т.д.), по истечении которого из него отбиралась проба реакционного газа. Реакционные сосуды в течение опыта вращались с небольшой скоростью для перемешивания пробы и обновления реакционной поверхности. Эксперименты проводили в течение первых 24 ч и далее на протяжении 7 сут нахождения угля в воздушной среде при температуре и влажности, близким к стандартным условиям.

Анализ газообразных продуктов осуществляли при помощи газового хроматографа «Хроматэк – Газохром 2000». Обработка спектров проводилась с использованием программы Хроматэк-Аналитик.

Для сравнительной оценки влияния воздушной атмосферы на процесс измельчения и рассева непосредственно после выемки пробы нативного угля из нейтральной газовой среды проводили ее пробоподготовку по стандартной методике на воздухе в течение не более 10 мин, после чего пробы загружались в реакционный сосуд с воздухом.

Константу скорости поглощения кислорода U_{25} рассчитывали по формуле (мл/(г·ч)):

$$U_{25} = \frac{V}{mt} \cdot \left(C_k^0 - \frac{C_k^k \cdot C_{az}^0}{C_{az}^k} \right), \text{ где}$$

V – объем воздуха, мл, m – навеска угля, г, t – время, ч, C_k^0 – концентрация кислорода в воздухе, отн. ед., C_k^k – концентрация кислорода после опыта, отн. ед., C_{az}^0 – концентрация азота в воздухе, отн. ед., C_{az}^k – концентрация азота после опыта, отн. ед.

Результаты и их обсуждение

Влияние газовой среды. Кинетические кривые, представленные на рис. 1, свидетельствуют о влиянии газовой среды при подготовке угольной пробы на последующий процесс сорбции кислорода. Для исследованных углей марок Д и Ж (фракция 0.2-0.5 мм) отмечается снижение сорбционной активности к кислороду при подготовке пробы по стандартным методикам в воздушной атмосфере по сравнению с приготовлением пробы в среде азота. При этом существенно большее уменьшение химической активности наблюдается для низкометаморфизованного угля марки Д.

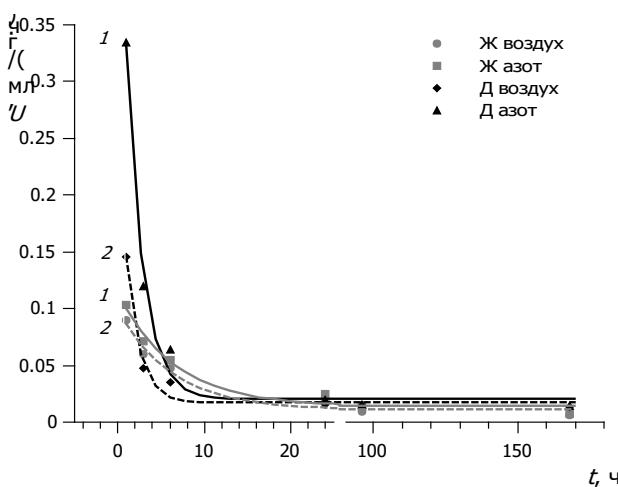


Рис 1. Изменение константы скорости сорбции кислорода для углей марок Д и Ж при подготовке пробы в воздушной (1) и азотной (2) средах.

Несоответствие сорбционной активности углей разных стадий метаморфизма на начальной стадии окисления (рис. 1) может быть обусловлено различиями их внутреннего объема – пористости. Вероятно, в процессе измельчения в воздушной среде угля марки Д, обладающего развитой системой пор и трещин (таблица), доступный внутренний объем пор заполняется кислородом. При этом кислород, сорбированный на стенках пор и внешней поверхности угольных частиц наряду с образованными функциональными группами, создают стерические препятствия и блокируют транспортные каналы для дальнейшей диффузии окислителя в процессе проведения эксперимента по сорбционной активности угля.

Для более зрелых каменных углей влияние поверхностного окисления в процессе пробоподготовки в воздушной среде аналогичное, но менее выраженное вследствие их относительно низкой пористости (таблица).

Таким образом, учитывая отмеченные изменения сорбционной способности углей в зависимости от условий пробоподготовки, исследования окислительной активности углей, по-видимому, следует проводить с предварительной разделкой проб в инертных средах. Особенно важно соблюдение этого условия при определении химической активности высокопористых низкометаморфизованных углей, а также мелких классов углей, обладающих значительно большей реакционной поверхностью, чем крупные фракции.

Влияние гранулометрического состава. Результаты изменения константы скорости сорбции кислорода для угля марки Д крупностью от 0.1 до 3 мм представлены на рис. 2. Кинетические кривые окисления всех угольных фракций демонстрируют тенденцию к уменьшению скорости поглощения кислорода с увеличением продолжительности процесса и выходят на стационарный режим после 4 сут от начала процесса.

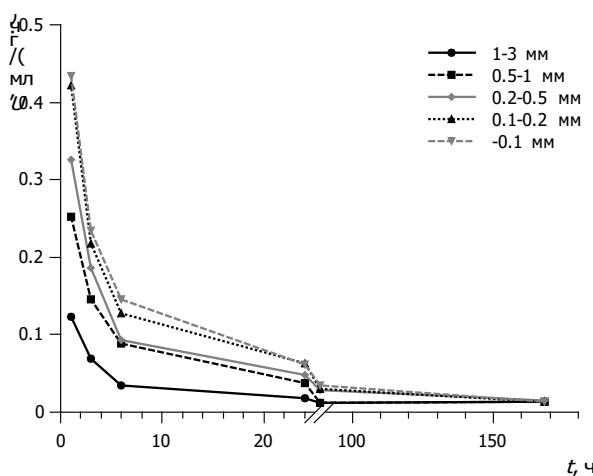


Рис 2. Влияние крупности частиц на изменение константы скорости сорбции кислорода на примере угля марки Д.

На начальном этапе окисления более высокая скорость поглощения кислорода соответствует частицам мелкого размера (<0.1 мм). По мере увеличения крупности частиц скорость поглощения кислорода снижается, что подтверждает диффузионно-кинетический режим процесса окисления угля. Высокая интенсивность окисления мелких частиц может быть обусловлена большей величиной площади внешней поверхности и увеличения внутренней реакционной поверхности при тонком размоле угля. У более крупных частиц действие окислителя происходит в приповерхностном слое и ограничено скоростью диффузии воздуха в пористую структуру угля. Поскольку с уменьшением размера частиц возрастает их удельная поверхность ([8]), то, чем более она развита, тем выше реакционная способность угля и тем быстрее она уменьшается по мере окисления (рис. 2).

Влияние степени метаморфизма углей. Константы скорости сорбции кислорода (рис. 3, а) на начальном этапе окисления имеют максимальные значения и далее существенно снижаются с увеличением времени контакта нативных углей с воздушной средой более 24 ч из-за утрачивания доступных реакционноспособных центров на угольной поверхности, что согласуется с данными ЭПР- и ИК-спектроскопии [9]. Наибольшей реакционной активностью отличается низкометаморфизованный высокопористый уголь марки Д (рис. 3, а). Ближе к средней стадии метаморфизма (угли марок ГЖ, Ж) реакционная активность углей по отношению к кислороду снижается в соответствии с изменением их пористости (табл.), ответственной за диффузию кислорода в объем частицы и уменьшением содержания активных функциональных групп [11].

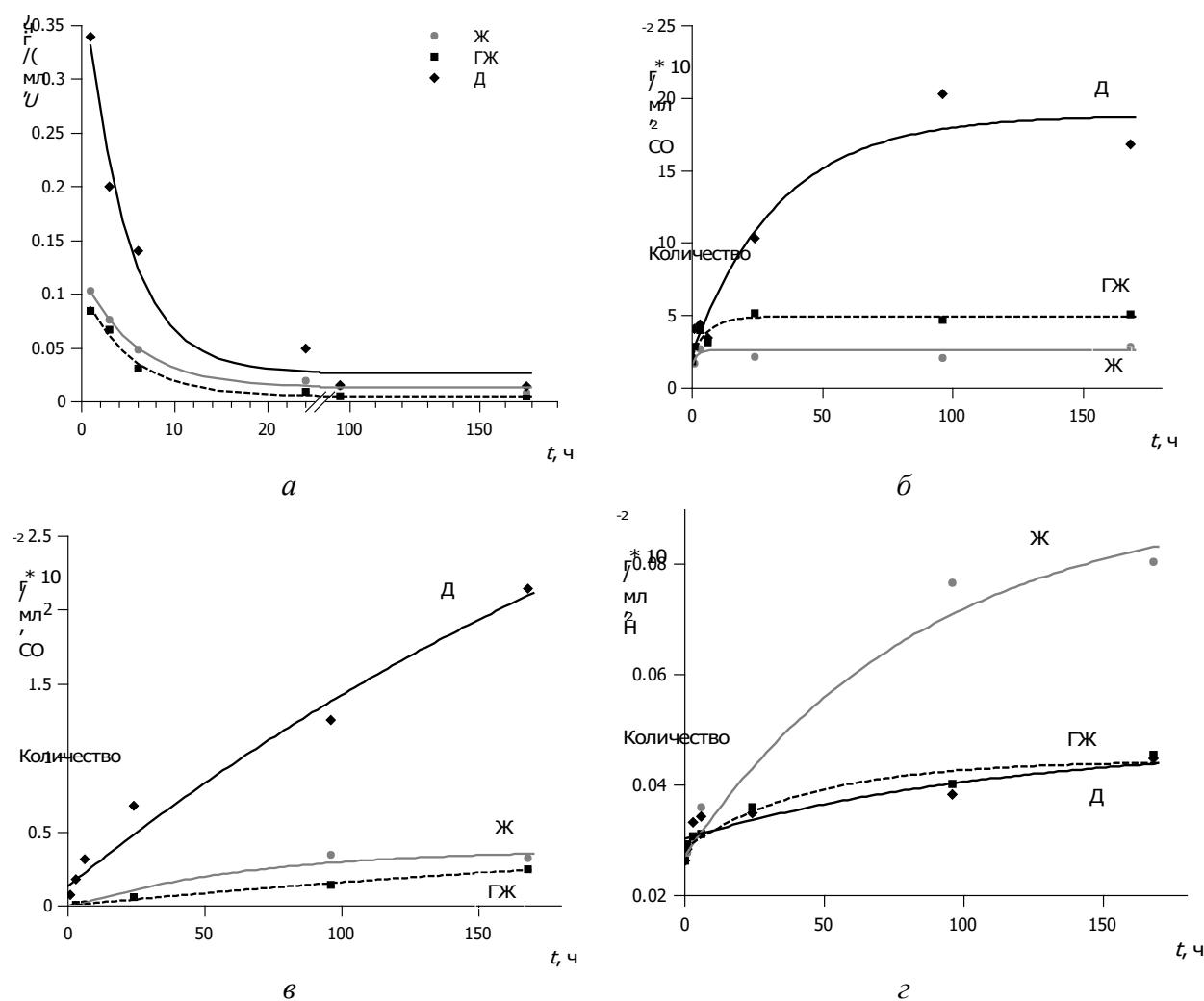


Рис 3. Динамика изменения во времени константы скорости сорбции кислорода (а) и количества выделяющихся реакционных газов CO_2 (б), CO (в) и H_2 (г) для углей марок Д, ГЖ и Ж.

Методом газовой хроматографии уже в первые часы контакта угля с кислородом в составе газовой среды регистрируется появление оксидов углерода CO и CO_2 . (рис. 3, б-г). По достижении 4 сут пребывания нативных углей в воздушной среде концентрация газообразных продуктов в газовой фазе стабилизируется. При этом для наиболее реакционноспособных длинноплененных углей концентрация CO продолжает нарастать и далее. Выделение окси углерода CO наряду с CO_2 связывают с разложением пероксидов – первичных продуктов окисления углей [3, 10].

В составе газа также наблюдается повышение концентрации водорода, в большей степени это выражено для среднеметаморфизованного угля марки Ж (рис. 3, г), что может быть обусловлено преимущественно гидроароматическим строением его макромолекул [11], и, как следствие, вовлечением в радикальные реакции С-Н-связей углеводородных фрагментов с ассоциацией отдельных групп.

Заключение

Таким образом, инициирование окислительных радикальных реакций происходит непосредственно при контакте нативной угольной поверхности с кислородсодержащей газовой средой. Угли с высокой пористостью более активны на начальном этапе низкотемпературного окисления из-за развитой внутренней реакционной поверхности и большей скорости диффузии окислителя вглубь пористого пространства. Сорбционная способность углей по отношению к кислороду понижается в соответствии с уменьшением количества реакционноспособных групп и размеров внутренней поверхности углей с ростом степени их метаморфизма. Состав продуктов окисления низкометаморфизованных углей представлен главным образом оксидами углерода. В составе газовой фазы углей средней стадии метаморфизма возрастает содержание водорода, что согласуется с представлениями о строении их ОВ.

Процесс сорбции кислорода и скорость окисления угольной поверхности существенно замедляется спустя 4 сут нахождения свежедобытых углей в воздушной среде вследствие образования пленки из продуктов окисления. Поэтому можно считать, что в процессах переработки углей, связанных со свойствами угольной поверхности (флотация, фильтрация и др.) используются поверхностноокисленные угли. Эти сведения следует учитывать при подборе технологических реагентов.

Список литературы:

1. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. Киев: Наук. думка, 1980. 168 с.
2. Линденай Н.И., Маевская В.М., Крылов В.Ф. Происхождение, профилактика и тушение эндогенных пожаров в угольных шахтах. М.: Недра, 1977. 320 с.
3. Веселовский В.С., Алексеева Н.Д., Виноградова Л.П., Орлеанская Г.Л., Терпогосова Е.А. Самовозгорание промышленных материалов. М.: Наука, 1964. 246 с.
4. Саранчук В.И. Окисление и самовозгорание угля. Киев: Наук. думка, 1982. 166 с.
5. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Инструкция по определению инкубационного периода самовозгорания угля». Сер. 05. Вып. 38. М.: ЗАО НТЦ ПБ, 2013. 22 с.
6. Cai Ji., Yang Sh., Zheng W., Song W., Gupta R. Dissect the capacity of low-temperature oxidation of coal with different metamorphic degrees // Fuel. 2021. V. 292. P. 120256. DOI:10.1016/j.fuel.2021.120256.
7. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Майоров А.Е. Исследование влияния пропаривания на химический состав и гидрофобность поверхности каменного угля // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 4. С. 42. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-4-42-47.
8. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф. Влияние дисперсности угольных частиц на окисление низкометаморфизованного угля озоном // Кокс и химия. 2022. № 2. С. 17. DOI: 10.52351/00232815_2022_02_17.

9. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Яркова А.С., Лырициков С.Ю., Захаров Н.С. Изменение свойств нативного низкометаморфизованного угля при контакте с воздухом // Химия твердого топлива. 2022. № 3. С. 3. DOI: 10.31857/S0023117722030082.
10. Lynch B.M., Lancaster L.I., Mac-Phee J.A. Carbonyl groups from chemically and thermally promoted decomposition of peroxides on coal surfaces: Detection of specific types using photoacoustic infrared fourier transform spectroscopy // Fuel. 1987. V. 66. № 7. P. 979. DOI:10.1016/0016-2361(87)90339-5.
11. Cai Ji., Yang Sh., Zheng W., Song W., Gupta R. Dissect the capacity of low-temperature oxidation of coal with different metamorphic degrees // Fuel. 2021. V. 292. P. 120256. DOI:10.1016/j.fuel.2021.120256.