

УДК 658.567

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ НАТИВНЫХ УГЛЕЙ К КИСЛОРОДУ ВОЗДУХА

© 2024 г. Ю. Ф. Патраков^{1,*}, С. А. Семенова^{1,**}, А. В. Яркова^{1,***}

¹Федеральный исследовательский центр Угля и углехимии СО РАН, Институт угля
Кемерово, 650065 Россия

*e-mail: yupat52@gmail.com

**e-mail: semlight@mail.ru

***e-mail: nas.yarkova1998@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.01.2024 г.

После доработки 24.01.2024 г.

Принята к публикации 08.02.2024 г.

Установлено влияние газовой среды при пробоподготовке, гранулометрического состава, продолжительности контакта с воздухом и стадии метаморфизма на процесс сорбции углями кислорода из воздушной среды. Показано, что проведение пробоподготовки в воздушной атмосфере приводит к первичному окислению реакционной поверхности углей, что вносит погрешность при последующем определении скорости сорбции кислорода. Мелкодисперсные угольные фракции (0–0.2 мм) с более развитой внешней поверхностью обладают повышенной активностью к поглощению кислорода. Скорость сорбции кислорода максимальна в начальный момент взаимодействия нативных углей с воздухом и снижается по мере продолжительности контакта. Наибольшей сорбционной активностью отличаются наименее метаморфизованные каменные угли марки Д с высоким содержанием реакционноспособных функциональных групп и развитой пористой структурой.

Ключевые слова: нативный уголь, окисление, адсорбция, кислородсодержащие функциональные группы, свободные радикалы, удельная поверхность

DOI: 10.31857/S0023117724030017 EDN: NCKXZT

Самопроизвольное возгорание углей в пластах, отработанных пространствах шахт, угольных складах и др. связывают с химической активностью угля, влиянием горнотехнических (приток воздуха в выработанное пространство, концентрация скоплений разрыхленных угольных масс, каталитическое влияние технологической воды) и горно-геологических (мощность и угол падения пласта, образование трещин в массиве вследствие тектонических нарушений и деформации целика, неоднородный петрографический состав, особенности минералогического состава включений, кровли и вмещающих пород и др.) факторов [1, 2].

Одним из наиболее эффективных способов контроля развития процесса окисления угля с целью предотвращения его последующего самовозгорания является анализ изменений в составе газообразных продуктов взаимодействия угольного органического вещества (ОВ) с кислородом воздуха. На интенсивность сорбции кислорода оказывает влияние множество факторов: размер частиц, особенности пористой структуры, хими-

ческий состав ОВ, определяемый как петрографическим составом, так и степенью химической зрелости углей, а также методические особенности определения — подготовка пробы в инертной или воздушной среде, фракционный состав, влажность пробы и др. [1–4].

Для определения химической активности, характеризующей скорость окисления и самовозгорания углей, ранее использовали методы, основанные на их окислении в водной среде (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , галогены) [3], твердыми окислителями (NaNO_2), на определении начальной температуры самовозгорания, сорбционной активности углей по отношению к кислороду и его газообразным формам [2, 5–7], количества образовавшихся продуктов окисления (радикалы, пероксиды, H_2O , CO_2 , CO), изменения массы пробы [4, 8]. Принимая несомненную научную ценность всех используемых способов оценки, наиболее приближенными к промышленным условиям признают сорбционные методы определения окислительной активности углей [2, 4, 5].

Учитывая, что некоторые этапы отбора, упаковки, хранения и подготовки угольных проб для анализа (усреднения, измельчения, отсева) осуществляются в присутствии кислорода воздуха, следует предположить возможность предварительного окисления контактирующей угольной поверхности, что неизбежно вносит неточности в результаты последующей оценки химической активности углей. Ранее показано [9], что на стадии подготовки лабораторной пробы при попадании угля из инертной в воздушную среду мгновенно запускаются процессы сорбции кислорода угольной поверхностью и развитие радикально-цепных окислительных реакций. Наблюдается интенсивный рост числа парамагнитных центров, обусловленный увеличением концентрации кислородсодержащих и углеводородных радикалов. Установлено, что состав углеводородных радикалов при подготовке угольной пробы в условиях воздушной среды не изменяется, а среди кислородсодержащих возрастает доля радикалов с локализацией электрона на атоме кислорода (радикалы типа $C-O^{\cdot}$ по сравнению с $C^{\cdot}-O$). Также по данным ИК-спектроскопии принципиальным отличием образцов, прошедших подготовку в воздушной среде, является увеличение относительного содержания ОН-фенольных ($3300-3600$, 1100 см^{-1}), $C=O$ -карбоксильных (1710 , 1260 см^{-1}) и эфирных ($1100-1200\text{ см}^{-1}$) групп. Вместе с тем, 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 вещества, измельчение в воздушной среде заметного влияния не оказывает [9]. Это является доказательством, что изменения химического состава угля при взаимодействии с кислородом воздуха протекают на начальных этапах непосредственно в тонком приповерхностном слое без изменения его внутреннего объема. Однако отмеченные 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 низкой и средней стадии метаморфизма при их первичном контакте с воздушной средой, используя бесконтактные с воздухом методы отбора и подготовки пробы.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов для исследования начальной стадии окисления использовали угли марок Д (длиннопламенный), Г (газовый), ГЖ (газовый жирный), Ж (жирный) и СС (слабоспекающийся) месторождений республики Хакасия (Д, Г) и Кузбасса (ГЖ, Ж, СС). Используемые образцы углей малозольные, преимущественно витринитового типа, что позволяет максимально уменьшить влияние минеральных компонентов и неоднородности петрографического состава на оценку их химической активности. Выбор образцов обусловлен повышенной склонностью к самовозгоранию углей низкой и средней стадии метаморфизма при отработке пластов, складировании и транспортировке [1, 2, 4]. Химико-технологическая характеристика углей приведена в табл. 1.

Все подготовительные операции подготовки проб нативного угля для дальнейших исследований выполняли в герметичном перчаточном боксе. В инертной газовой среде (азот особой чистоты ТУ 2114-003-05758954-2007) производили распаковку угля, измельчение, рассев по классам крупности, взвешивание угольных проб, заполнение пробирок, ампул и кювет для последующих инструментальных исследований и т.д.

Таблица 1. Химико-технологические характеристики исследуемых углей

Марка угля	Петрографический анализ, %				Технический анализ, %			Удельная поверхность $S_{\text{вст}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Содержание групп (ОН + СООН), $\text{мг-экв}/\text{г}$
	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
Д	0.59	63	16	21	5.7	2.9	41.5	27.61	0.42
Г	0.76	84	12	6	2.4	4.7	34.1	12.70	0.25
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
СС	1.15	48	10	42	1.8	3.0	22.9	1.28	0.08

Внешнюю и избыточную влагу у нативного угля удаляли вакуумированием в инертной среде в приемном шлюзе перчаточного бокса в присутствии осушающих поглотителей.

Петрографический анализ углей проводили на автоматическом петрографическом комплексе *SIAMS-620* в масляной иммерсии в отраженном свете, увеличение 300 раз.

Исследования пористой структуры углей проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической установке *ASAP-2020 Micromeritics*. Величину удельной поверхности углей ($S_{\text{БЕТ}}$, м²/г) получали из анализа изотерм адсорбции–десорбции азота при $T = -196^\circ\text{C}$ (77 К). Для определения удельной поверхности использовали модель *Brunauer–Emmett–Teller*.

Изучение кинетики сорбции кислорода 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 скорости сорбции (± 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. Для снижения возможного влияния внешней диффузии реакционные

сосуды в течение опыта вращались с небольшой скоростью для перемешивания пробы при минимальном диспергировании угольных частиц. Эксперименты осуществляли 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 проводили хроматографически с использованием газового хроматографа “Хроматэк-Газохром 2000”. Пробу газа (20 см³) с определенной периодичностью последовательно отбирали из сосудов с углем и вводили в кран-дозатор анализатора для разделения смеси на хроматографических колонках. Обработка спектров осуществлялась 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 проба загружалась в реакционный сосуд с воздухом.

Скорость поглощения углем кислорода U (мл/(г ч)) рассчитывали по формуле:

$$U = \frac{V}{mt} \left(C_{\text{к}}^0 - \frac{C_{\text{к}}^{\text{к}} C_{\text{аз}}^0}{C_{\text{аз}}^{\text{к}}} \right),$$

где V — объем воздуха, мл; m — навеска угля, г; t — время, ч; $C_{\text{к}}^0$ — концентрация кислорода в воздухе, отн. ед.; $C_{\text{к}}^{\text{к}}$ — концентрация кислорода после опыта, отн. ед.; $C_{\text{аз}}^0$ — концентрация азота в воздухе, отн. ед.; $C_{\text{аз}}^{\text{к}}$ — концентрация азота после опыта, отн. ед.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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, характеризующегося более высокой реакционной способностью.

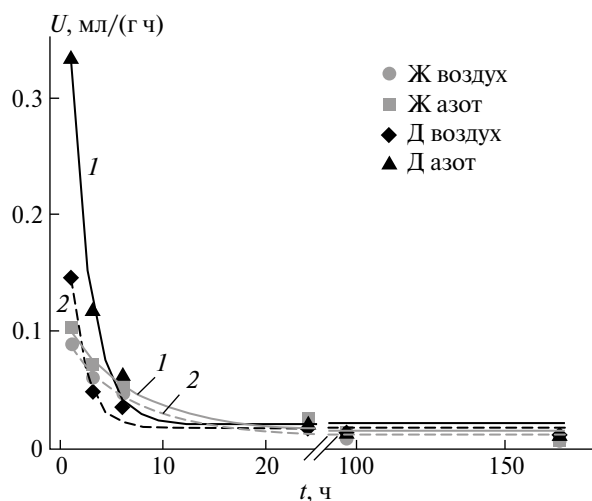


Рис. 1. Изменение скорости сорбции кислорода для углей марок Д и Ж при подготовке пробы в воздушной (1) и азотной (2) средах.

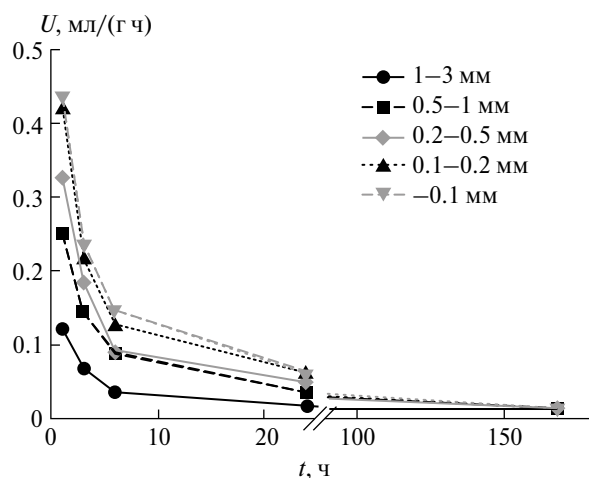


Рис. 2. Влияние крупности частиц на изменение скорости сорбции кислорода на примере угля марки Д.

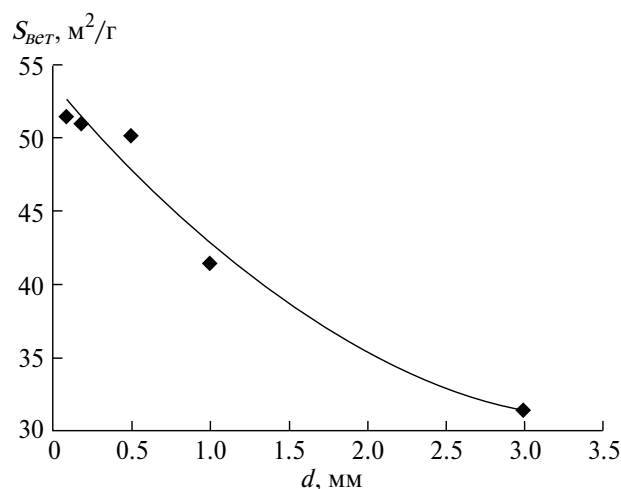


Рис. 3. Изменение удельной поверхности S_{BET} в зависимости от крупности угольных частиц [9].

Вероятно, в процессе измельчения углей в воздушной среде 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.

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 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.

На начальном этапе окисления более высокая скорость поглощения кислорода соответствует частицам мелкого размера (<0.1 мм). По мере уве-

личения 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 за счет вскрытия устьев закрытых пор при тонком размоле угля. У более крупных частиц действие окислителя в большей степени локализовано в приповерхностном слое и ограничено скоростью диффузии воздуха в пористую структуру угля. Поскольку с уменьшением размера частиц возрастает их удельная поверхность (рис. 3 [10]), то, чем более она развита, тем выше реакционная способность угля и тем быстрее она уменьшается по мере окисления (рис. 2).

Влияние степени метаморфизма углей. Скорость сорбции кислорода (рис. 4, а) для всех исследуемых образцов имеет максимальные значения на начальном этапе окисления и существенно снижается с увеличением продолжительности контакта нативных углей с воздухом более 24 ч из-за утрачивания на угольной поверхности доступных реакционноспособных центров, что согласуется с данными ЭПР- и ИК-спектроскопии [11]. Наибольшей реакционной активностью отличаются наименее метаморфизованные высокопористые длиннопламенные угли ($R_o = 0.5–0.7\%$) (табл. 1, рис. 5). Ближе к средней стадии метаморфизма ($R_o \sim 1\%$), реакционная активность углей по отношению к кислороду снижается в соответствии с изменением их пористости, ответственной за диффузию кислорода в объем частицы [13] и уменьшением содержания активных функциональных групп [14].

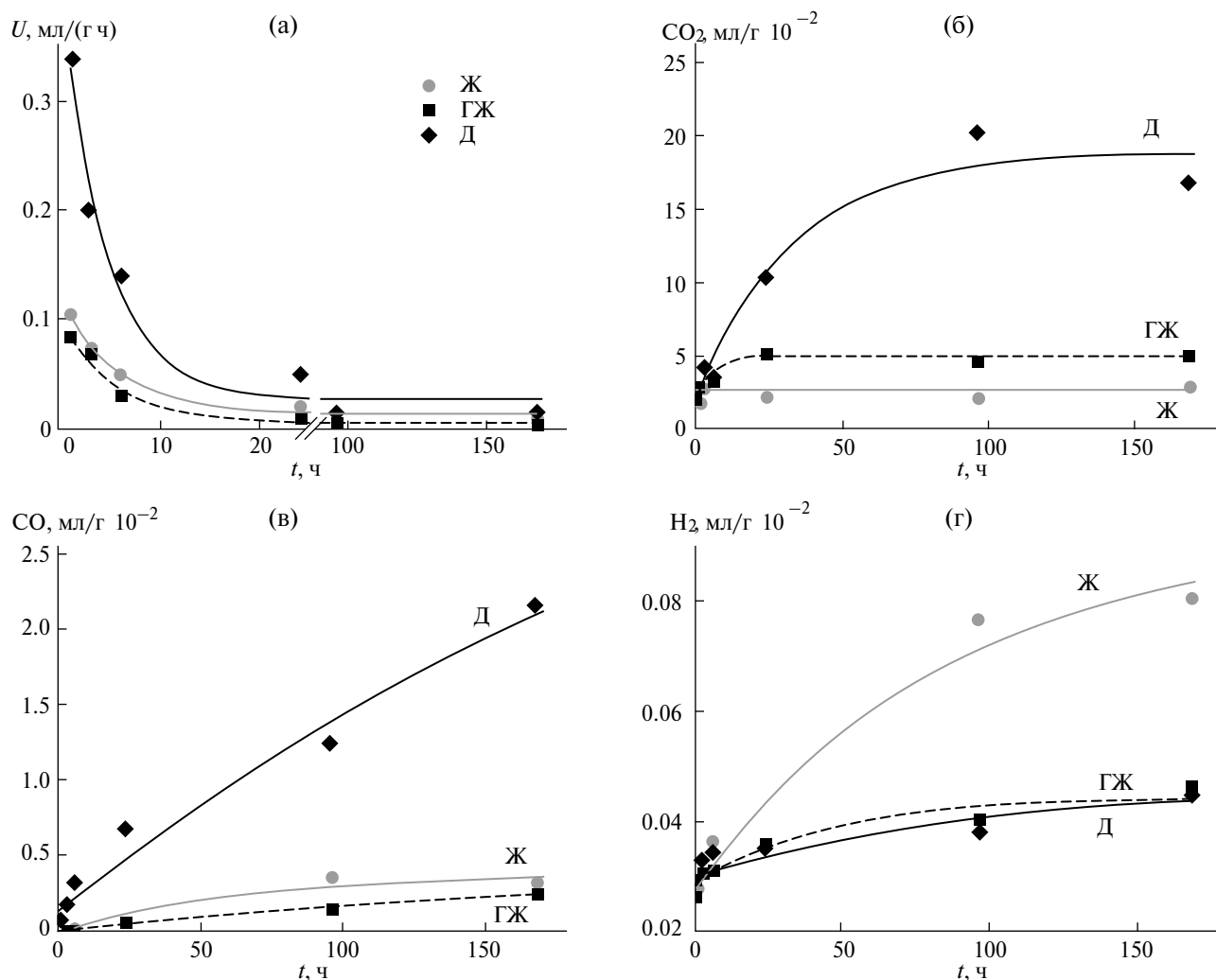
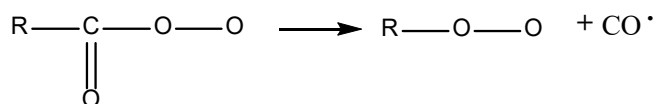
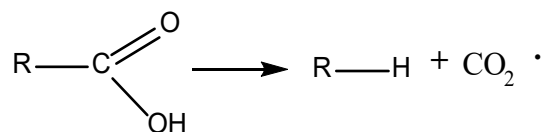


Рис. 4. Динамика изменения во времени скорости сорбции кислорода (а) и количества выделяющихся реакционных газов CO₂ (б), СО (в) и H₂ (г) для углей марок Д, ГЖ и Ж.

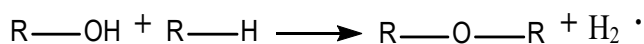
Методом газовой хроматографии уже в первые часы контакта угля с кислородом в составе газовой среды регистрируется появление оксидов углерода СО и СО₂ (рис. 4, б–г). По достижении 4 сут пребывания в воздушной среде нативных углей ГЖ и Ж концентрация оксидов углерода в газовой фазе стабилизируется. При этом для наиболее реакционноспособного угля марки Д концентрация СО продолжает нарастать и далее. Выделение оксида углерода СО наряду с СО₂ связывают с разложением пероксидов – первичных продуктов окисления углей [3, 12]:



Образование диоксида углерода также возможно посредством разложения имеющихся в ОВ карбоксильных групп:



Наряду с кислородсодержащими газами в составе газовой фазы также отмечается повышение концентрации водорода – продукта радикального распада алкильных фрагментов угольного ОВ. В большей степени это выражено для среднеметаморфизованного угля марки Ж (рис. 4, г), что может быть обусловлено повышенным содержанием гидроароматических фрагментов в составе его макромолекул [13], и, как следствие, вовлечением в радикальные реакции С–Н-связей углеводородных фрагментов с ассоциацией отдельных групп:



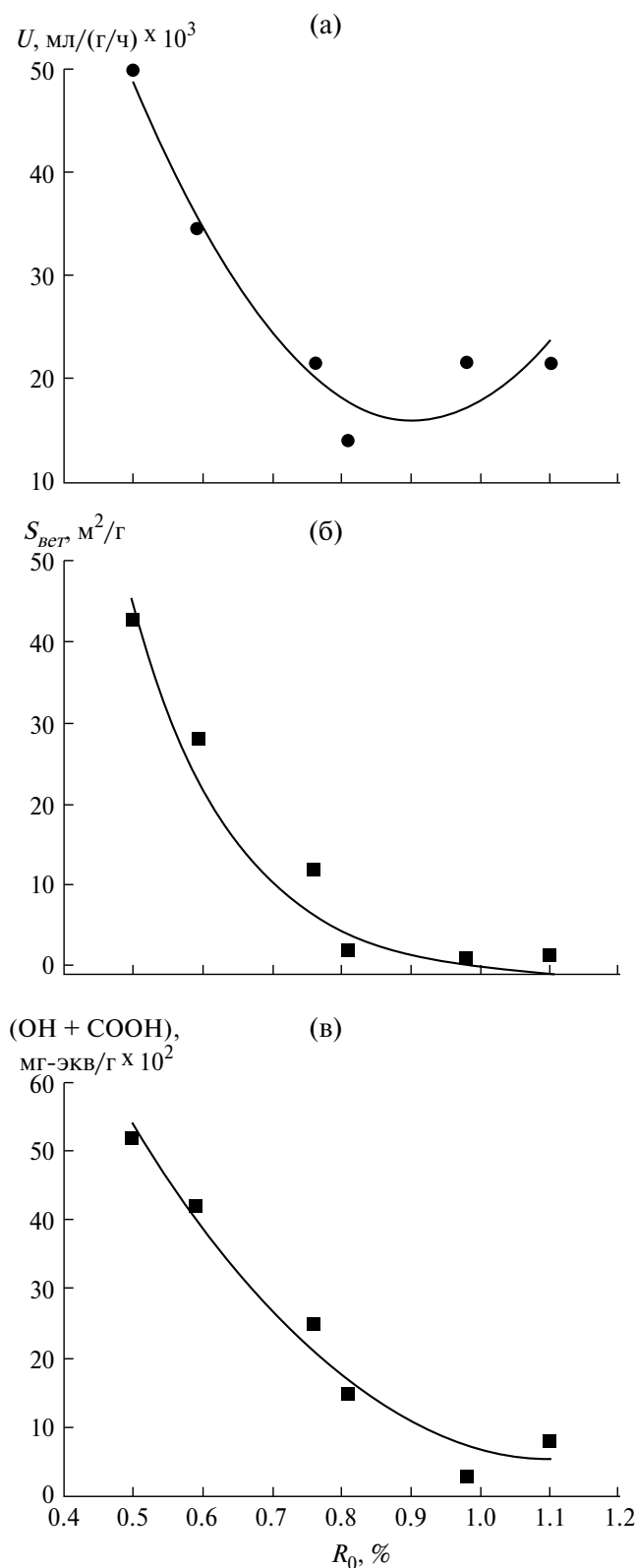


Рис. 5. Зависимость скорости сорбции кислорода (а), удельной поверхности (б) и содержания функциональных кислородных групп (в) от степени метаморфизма углей.

Таким образом, на примере исследования образцов углей низкой и средней стадии метаморфизма можно констатировать, что сорбционная активность углей определяется как наличием реакционноспособных периферийных кислородсодержащих и алкильных групп, так и пористостью (табл. 1), которые в совокупности зависят от преобразования угольного ОВ в процессе метаморфизма [3, 11, 13]. По мере снижения влияния этих показателей с ростом степени химической зрелости углей понижается и их сорбционная активность к кислороду (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально подтверждено, что процесс взаимодействия ОВ угля с кислородом воздуха складывается из последовательных взаимодополняющих стадий: адсорбция кислорода на внешней поверхности, диффузия во внутренний объем угля и адсорбция на внутренней поверхности, радикальные химические реакции кислорода с атомами водорода функциональных групп, десорбция газообразных продуктов реакции.

Инициирование окислительных радикальных реакций начинается непосредственно при контакте нативной поверхности угля с кислородсодержащей газовой средой. Угли с высокой пористостью отличаются более выраженной активностью на начальной стадии низкотемпературного окисления вследствие 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 в зависимости от преобразования угольного вещества в процессе метаморфизма. Состав газообразных продуктов окисления исследованных образцов углей представлен оксидами углерода и водородом, количество которого возрастает у углей средней стадии метаморфизма, что согласуется с представлениями о строении их ОВ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в выполнении физико-химических методов анализа: вед. инж. Т.А. Папиной, А.В. Аникиной, Е.С. Непеиной, Н.А. Грабовой (ФИЦ УУХ СО РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа выполнена в рамках государственного задания по проекту FWEZ-2021-0002 (рег. № АААА-А21-121012290021-1) и финансировалась ФГБНУ “Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук”. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веселовский В.С., Алексеева Н.Д., Виноградова Л.П., Орлеанская Г.Л., Терпигосова Е.А. Самовозгорание промышленных материалов. М.: Наука, 1964. 246 с.
2. Линденау Н.И., Маевская В.М., Крылов В.Ф. Происхождение, профилактика и тушение эндогенных пожаров в угольных шахтах. М.: Недра, 1977. 320 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. 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. Kaminskii V., Kossovich E., Epshtein S. et al. // AIMS Energy. 2017. V. 5. N. 6. P. 960.
<https://doi.org/10.3934/energy.2017.6.960>
7. Wang K., Fan H., Zhai X., Hu L. // ACS Omega 2021. № 6. V. 29. P. 19170.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02520>
8. Cai Ji., Yang Sh., Zheng W., Song W., Gupta R. // Fuel. 2021. V. 292. P. 120256.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120256>
9. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Майоров А.Е. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т. 88. № 4. С. 42.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-4-42-47>
10. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф. // Кокс и химия. 2022. № 2. С. 17.
https://doi.org/10.52351/00232815_2022_02_17. [Coke and Chemistry, 2022, vol. 65, no. 2, p. 55.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X22020041>]
11. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Яркова А.С. и др. // ХТТ. 2022. № 3. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0023117722030082>. [Solid Fuel Chemistry, 2022, vol. 56, no. 3, p. 157.
<https://doi.org/10.3103/S0361521922030089>]
12. Lynch B.M., Lancaster L.I., Mac-Phee J.A. // Fuel. 1987. V. 66. № 7. P. 979.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90339-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90339-5).
13. Krevelen Dirk W. van. Coal: typology, physics, chemistry, constitution. Amsterdam et al.: Elsevier, 1993. 979 p.
14. Cai Ji., Yang Sh., Zheng W., Song W., Gupta R. // Fuel. 2021. V. 292. P. 120256.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120256>

Investigation of the Sorption Activity of Native Coals to Air Oxygen

Yu. F. Patravkov^{1,*}, S. A. Semenova^{1,**}, A. V. Yarkova^{1,***}

¹Federal research center of coal and coal chemistry, Siberian branch of the Russian Academy of Sciences
(Institute of coal SB RAS) Kemerovo, 650065 Russia

*e-mail: yupat52@gmail.com

**e-mail: semlight@mail.ru

***e-mail: nas.yarkova1998@yandex.ru

The influence of the gaseous medium during sample preparation, the granulometric composition, the duration of contact with air and the stage of metamorphism on the process of oxygen sorption from the air was established. It is shown that conducting sample preparation in an air atmosphere leads to primary oxidation of the outer surface of the coals, which introduces an error in determining the oxygen sorption rate constant. Fine coal fractions (0-0.2 mm) with a more developed outer surface have increased oxygen absorption activity. The rate of oxygen sorption is maximal at the initial moment of the interaction of active carbons with air and decreases with the duration of contact. The least metamorphosed hard coals of the D brand with a high content of reactive functional groups and a developed porous structure are characterized by the greatest chemisorption activity.

Keywords: native coal, oxidation, adsorption, oxygen-containing functional groups, free radicals, specific surface area