

УДК 662.74.552.57

В.Н. ШЕВКОПЛЯС, Л.Ф. БУТУЗОВА, С.Н. ЛЯЩУК, Н.Е. ПИСЬМЕНОВА

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БУРОГО УГЛЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк,
Донецкий национальный технический университет,
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Термическими методами исследования количественно и качественно охарактеризован процесс термодеструкции бурого угля в области температур 200–800°C. Найдена количественная взаимосвязь между данными дериватографии и пиролиза ($r=0,993$). Изучение продуктов пиролиза с помощью различных методов анализа позволило выявить изменения в структурно-групповом составе смол и в НМО бурого угля при нагревании. Показано, что температура $T_{\max}=370^\circ\text{C}$, соответствующая наибольшей скорости потери массы (Dm) по дериватограмме, является оптимальной для получения первичных продуктов пиролиза и последующего их анализа с получением важной информации о составе и строении ОМ угля.

Термическая деструкция твердых топлив (ТТ) включает необратимые процессы разложения их органической массы (ОМ) с образованием пирогенетической воды, смолистых продуктов, газа и твердого остатка. Температура начала деструкции ОМ зависит от состава и структурных особенностей ТТ. Как правило, она увеличивается с увеличением содержания в них углерода и составляет для бурых углей – 160–200°C, а для антрацита – 380°C. При повышении температуры нагрева имеет место определенная последовательность в образовании продуктов распада. Се-

ллективность процессов разложения ОМ связана с последовательным протеканием реакций, имеющих различные энергии активации. Деструкция ТТ при нагревании начинается с разрыва наиболее слабых химических связей. По мере повышения температуры термическому разложению подвергаются все новые фрагменты угля, имеющие более прочные химические связи. Повышение энергии молекул вследствие нагрева приводит к разрыву одной или нескольких химических связей, в результате чего образуются продукты термодеструкции различного агрегатного состояния [1–

4]. На сегодня основными термическими методами исследования ТТ являются пиролиз и дериватография. В частности, пиролиз широко используется как для получения ценных химических продуктов, так и для изучения химической природы ТТ. В свою очередь, методом дериватографии можно проследить за ходом термодеструкции ТТ в широком интервале температур (20–950°C), а по характеру кривых ДТА, ДТГ и ТГ охарактеризовать специфические особенности разложения их ОМ.

Ранее в работе [5] было показано, что температурный максимум T_{\max} на кривой ДТГ, соответствующий наибольшей скорости потери массы (Δm) – это температурная точка, которая отделяет температурную область преимущественной деструкции (нисходящая ветвь) от области, где скорость реакций конденсации выше по сравнению со скоростью реакций деструкции (восходящая ветвь). Следовательно, T_{\max} является характеристической величиной, которая несет информацию о составе и технологических характеристиках углеродных материалов. Анализ продуктов, полученных в интервале температур 200–800°C и при T_{\max} позволяет не только количественно оценить их выход, но также выявить некоторые закономерности протекания процесса и получить объективную информацию о составе и структурных особенностях ТТ [6].

Целью данной работы является оценка структурно-химических превращений бурого угля в условиях среднетемпературного пиролиза по данным термических методов исследования с последующим анализом продуктов пиролиза методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В качестве объекта исследования использовали бурый уголь Днепровского бассейна (Константиновский разрез) следующего состава (%): $W^a=47,4$; $A^c=10,1$; $S^d=4,1$; $V^{daf}=61,0$; $C^{daf}=66,8$; $H^{daf}=5,8$; $O+N^{daf}=27,4$. Пиролиз угля проводили в закрытой системе без давления. Навеску угля – 5,0 г (фракция $\leq 0,5$ мм) загружали в реактор с неподвижным слоем ($V=20$ см³), нагревали со скоростью 25°C/мин в интервале температур 200–800°C и выдерживали при конечной температуре в течение 30 мин. По окончании эксперимента весовым методом определяли выход смолы, газообразных продуктов, твердого остатка и рассчитывали материальный баланс пиролиза [5]. Дериватографические исследования бурого угля (фракция $\leq 0,2$ мм) проводили на приборе Q-1500D системы Паулик-Паулик-Эрдеи в керамическом тигле с крышкой. Скорость нагрева составляла 10°C/мин, навеска угля – 500 мг. По кривым ДТГ и ТГ определяли потерю массы (Δm) образцом в интервале температур 20–850°C [7]. Изучение состава смол пиролиза, полученных при 300–800°C, проводили методом ИК-спектроско-

пии на приборе UR-20 в области частот 3800–400 см⁻¹. Полуколичественный анализ ИК-спектров выполняли методом базовой линии [8]. Интерпретацию полос поглощения проводили в соответствии с данными работ [9–12]. Для оценки влияния температуры пиролиза на структурно-групповой состав полученных смол использовали отношение оптических плотностей E_x/E_{1600} , где E_x – оптическая плотность исследуемой полосы поглощения, а E_{1600} – плотность полосы сравнения, в качестве которой использовали полосу при 1600 см⁻¹ (C=C связь) [13]. Определение элементного состава бурого угля и карбонизатов проводили по стандартной методике [14]. Рентгеноструктурный анализ (РСА) вышеупомянутых образцов проводили на дифрактометре “ДРОН-3” с CuK_α излучением с длиной волны 0,154 нм. Обработку дифрактограмм и расчет рентгеноструктурных параметров НМО производили по известной методике [15–17]. Количественное описание взаимосвязи экспериментально полученных параметров, таких как степень конверсии угля (CK^{daf}) при пиролизе и потеря массы (Δm , daf) в условиях дериватографического анализа проводили, используя методы корреляционного и регрессионного анализа. Тесноту связи указанных случайных величин оценивали по величине коэффициента корреляции (r). Проверку значимости коэффициентов уравнений регрессии проводили по критерию Стьюдента, а адекватность уравнений оценивали по критерию Фишера (F) при уровне значимости $\alpha=0,05$ [18].

В табл. 1 приведен материальный баланс процесса пиролиза бурого угля в интервале температур 200–800°C.

Из табл. 1 видно, что с увеличением температуры до 800°C выход смолы из угля достигает 19,3%, газа – 42,8%, а общая конверсия (СК) угля – 62,1%. Одновременно выход твердого остатка снижается в 2,5 раза с 94,5 до 37,9%. Можно отметить, что при T_{\max} (370°C) выход

Таблица 1
Массовый баланс пиролиза бурого угля
(время – 30 мин)

Температура, °C	Смола, %daf	Твердые, %daf	Газы, %daf	Степень конверсии, %daf
200	–	94,5	1,1	4,5
250	1,8	92,0	6,2	8,0
300	2,0	84,8	13,2	15,2
350	5,7	77,5	16,8	22,5
370	9,6	72,2	18,2	27,8
400	11,3	66,2	22,5	33,8
450	16,6	54,2	29,0	45,8
500	17,6	49,7	32,7	50,3
600	18,2	45,8	36,0	54,2
700	18,8	40,5	40,7	59,5
800	19,3	37,9	42,8	62,1

смолы из угля составляет 9,6% или 50% от общего его количества, газа — 18,2% (или 42,5%), а общая конверсия достигает 27,8% (или 44,8%).

Для количественного описания взаимосвязи между величинами Δm и СК, были опробованы полиномиальные уравнения первой и второй степени — уравнения 1–2 (рис. 1) [19].

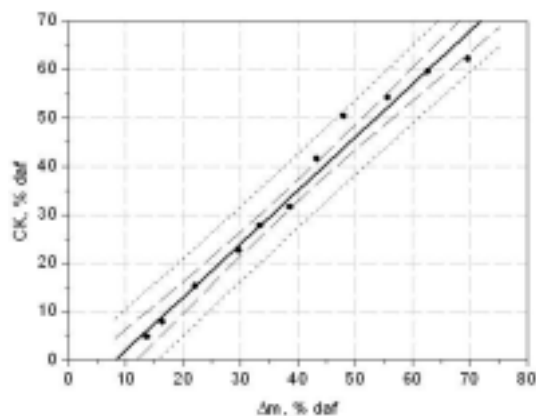


Рис. 1. Взаимосвязь между потерей массы (Δm) по данным дериватографии и общей конверсией (СК) бурого угля по данным пиролиза

$$СК = -(8,95 \pm 2,38) + (1,10 \pm 0,06)\Delta m; r = 0,989, \quad (1)$$

$$СК = -(17,48 \pm 4,24) + (1,61 \pm 0,23) \times \Delta m - (0,006 \pm 0,003)\Delta m^2; r = 0,993. \quad (2)$$

Стандартная ошибка зависимых переменных (S_0) для уравнений 1 и 2 составила 3,23 и 2,67 соответственно. Видно, что в обоих случаях наблюдаются четкие линейные зависимости с коэффициентами корреляции $r \approx 0,99$. Применение квадратичной функции для описания соответствующей связи показывает, что вклад квадратичного члена в уравнение 2 незначительный, а коэффициент при Δm^2 является незначимым.

На рис. 2 приведены ИК-спектры смол бурого угля, полученные в температурном интервале 300–800°C. Видно, что все ИК-спектры имеют полосы поглощения, характеризующие наличие в смоле алифатических (2920–2825 cm^{-1} и 1450–1380 cm^{-1}) и ароматических (990–900 cm^{-1} , 810–710 и 690 cm^{-1}) фрагментов, а также кислородсодержащих групп (1700, 1270–1200, 1150–1000 cm^{-1}). Интенсивность полос поглощения на ИК-спектрах зависит от температуры пиролиза, что может свидетельствовать о наличии изменений в составе смол полученных при разной температуре.

В табл. 2 приведены результаты полуколичественных измерений относительной интенсивности изученных полос поглощения проведенных по методике [3]. Подсчитанные отношения E_x/E_{1600} свидетельствует об изменении в струк-

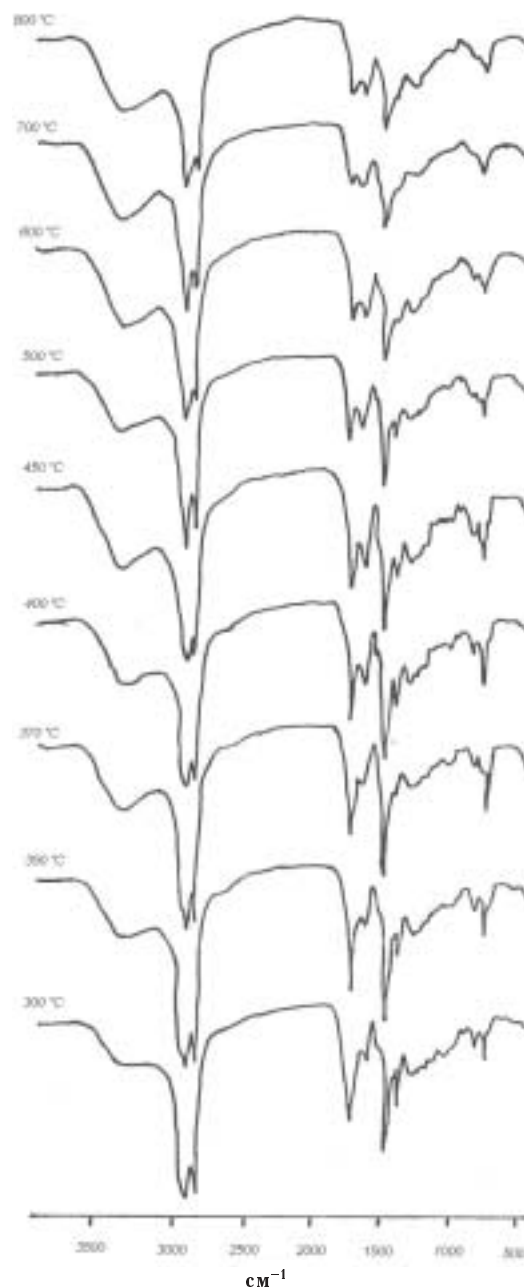


Рис. 2. ИК-спектры смол бурого угля, полученные в температурном интервале 300–800°C

турно-групповом составе смол с повышением температуры, а именно: изменение числа связей $C_{ар} - H / C_{ал} - H$, относительного содержания кислородсодержащих $C=O$ и $-C-O$ связей в OH -, $COOH$ -группах или эфирах и др. и позволяют судить о направлении термической деструкции бурого угля.

Из табл. 2 видно, что при 300°C относительная интенсивность полос поглощения при 1700, 1450, 1150 и 1030 cm^{-1} наибольшая и с повышением температуры имеет тенденцию к снижению. Очевидно, в состав низкотемпературных смол входят преимущественно алифатические и кислородсодержащие группы. Это связано с тем, что при 300–350°C разрываются в первую очередь самые слабые связи углерода с гетероатомами (O, S,

Таблица 2

Относительные значения оптической плотности (E_x/E_{1600}) полос поглощения на ИК-спектрах смол пиролиза бурого угля, полученных при 300–800°C (время – 30 мин)

T, °C	E_x/E_{1600}							
	3350	2900	1700	1450	1270	1150	1030	725
300	1,0	8,7	2,7	4,2	1,3	1,2	0,8	0,8
350	1,1	9,1	2,7	4,3	1,1	0,8	0,5	1,0
370	1,5	10,7	2,4	4,1	1,0	0,7	0,4	1,1
400	1,0	4,7	1,8	2,9	1,0	0,7	0,4	0,8
450	1,0	3,7	1,3	2,5	0,9	0,6	0,3	0,8
500	1,1	5,8	1,3	2,5	0,9	0,6	0,4	0,8
600	1,1	4,0	1,1	1,9	1,0	0,7	0,3	0,4
700	1,7	5,9	0,9	2,0	0,8	0,5	0,3	0,6
800	1,3	3,6	1,1	1,8	0,8	0,6	0,3	0,5

N) и отщепляются продукты, богатые этими гетероатомами: газы и относительно низкомолекулярные, преимущественно алифатические компоненты первичной смолы. При температуре 370°C в составе смолы увеличивается количество алифатических фрагментов (2900 cm^{-1}), содержащих C–H связь в CH_2 - и CH_3 -группах: растет число, связанных водородной связью OH-групп (3350 cm^{-1}) и ароматического водорода (725 cm^{-1}). Можно утверждать, что температура T_{max} – 370°C действительно является температурой, при которой реакции первичной деструкции преобладают в сравнении с реакциями конденсации. Очевидно, деструкция бурого угля идет по пути отрыва от основной макромолекулы длинных алифатических цепей, содержащих OH-, C=O и C–O-группы. С повышением температуры до 500 и 700°C в смоле пиролиза увеличивается относительное содержание алифатических соединений (2900 cm^{-1}) и фенольных гидроксидов (3350 cm^{-1}). Это позволяет говорить о протекании реакций вторичной деструкции, когда начинают разрушаться циклические нафтеновые структуры с дегидрированием кольца и образованием олефинов. Наличие ароматических структур, в том числе фенолов, характерно для смолы полукоксования гумусовых углей, что хорошо согласуется с результатами ИК-спектроскопии исследуемых смол. Одновременное увеличение относительной концентрации алифатических и OH- групп при 500 и 700°C свидетельствует о реакциях термоллиза бензоарильных эфиров [20].

На рис. 3 приведены ИК-спектры смол бурого угля, полученные при температуре T_{max} и разным времени изотермической выдержки, а в табл. 3 представлены данные по изменению отношения E_x/E_{1600} для основных полос поглощения. Эти результаты характеризуют изменения, происходящие в смоле при увеличении времени изотермической выдержки. Видно, что максимальная интенсивность полос при 3350 и 2900 cm^{-1} на-

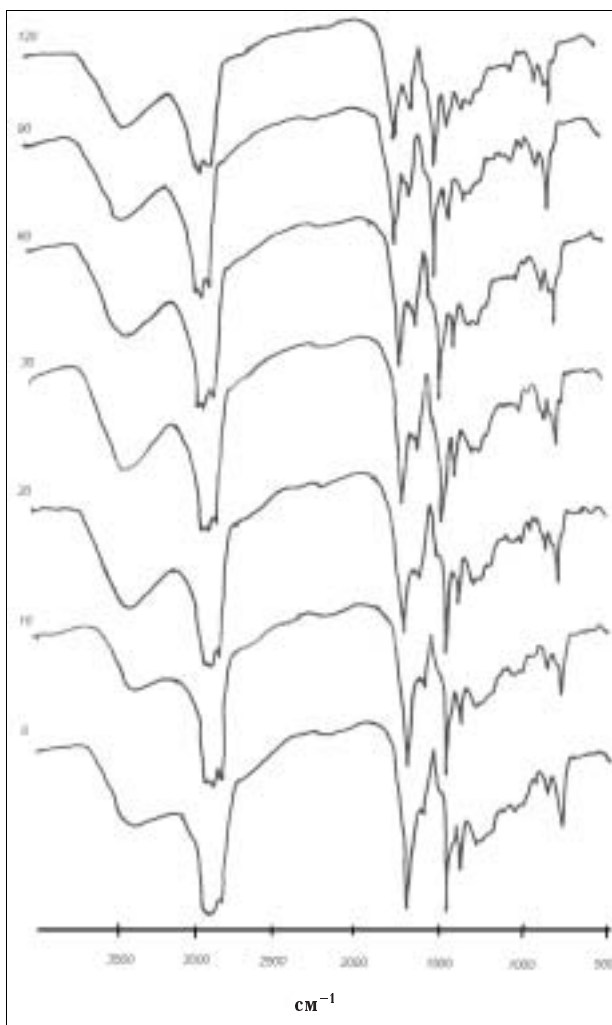


Рис. 3. ИК-спектры смол бурого угля, полученные при температуре T_{max} и разным времени изотермической выдержки

Таблица 3

Относительная оптическая плотность (E_x/E_{1600}) полос поглощения на ИК-спектрах смол пиролиза бурого угля, полученных при температуре T_{max} и разным времени изотермической выдержки

Время, мин	E_x/E_{1600}							
	3350	2900	1700	1450	1270	1150	1030	725
0	1,0	2,4	3,0	3,4	1,3	1,2	0,8	1,0
10	0,8	2,8	2,8	3,3	1,2	1,1	0,7	1,0
20	1,2	2,6	2,2	2,8	1,1	0,8	0,5	1,0
30	1,1	2,1	2,0	2,7	1,0	0,7	0,3	0,8
60	1,0	2,1	1,8	2,7	1,0	0,8	0,5	0,7
90	1,0	2,5	1,8	3,0	0,9	0,7	0,4	1,0
120	1,1	1,8	1,7	2,3	1,0	0,3	0,5	1,0

блюдается для времени 10–20 мин и затем имеет тенденцию к снижению (30–60 мин). Одновременно с увеличением продолжительности процесса наблюдается снижение интенсивности всех остальных полос. Следовательно, можно предположить, что при температуре T_{max} и времени до 20 мин реакции деструкции ОМ протекают наибо-

лее полно. Некоторое увеличение относительной интенсивности полос при 2900 и 1450 см⁻¹ (90 мин) и полосы при 725 см⁻¹ (90–120 мин), очевидно, связано с расщеплением наиболее термостабильных алкилароматических углеводородов.

Таким образом, приведенные данные (табл. 2 и 3) свидетельствуют об изменениях, которые происходят в структурно-групповом составе смол с повышением температуры (300–800°C) и показывают направление термодеструкции бурого угля. Кроме того, полученные данные подтверждают ранее сделанный вывод о том, что температура T_{max} является оптимальной для получения первичных продуктов, которые несут важную информацию о составе и строении ОМ угля.

Для количественной и качественной характеристики изменений, происходящих в буром угле при нагревании, был проведен элементный анализ полученных карбонизатов (табл. 4). Можно отметить, что при температурах нагрева до 350°C соотношение элементов, составляющих ОМ угля существенно не изменяется. Только в интервале 370–800°C в карбонизате наблюдается повышение содержания углерода с 58,3 до 72,0% и золы с 11,8 до 20,3%. Существенно снижается количество гетероатомов (O+N) с 23,0 до 4,5%; водорода – с 5,3 до 2,0% и серы с 1,5 до 1,2% соответственно.

Из рис. 4 и данных табл. 5 видно, что при нагревании в НМО бурого угля можно выделить несколько стадий структурной перестройки. Первая – при 250°C характеризуется удалением воды, газов и легких углеводородов из ОМ и началом протекания процессов структурирования пакета кристаллита, на что указывает увеличение высоты пакета L_c=3,87 нм, ширины пакета L_a=4,46 нм, количества слоев в пакете n=11,5 и отношения L_c/L_a=0,87. Вторая стадия структурной реорганизации пакета приходится на температурный отрезок 350–370°C и, следовательно, совпадает с

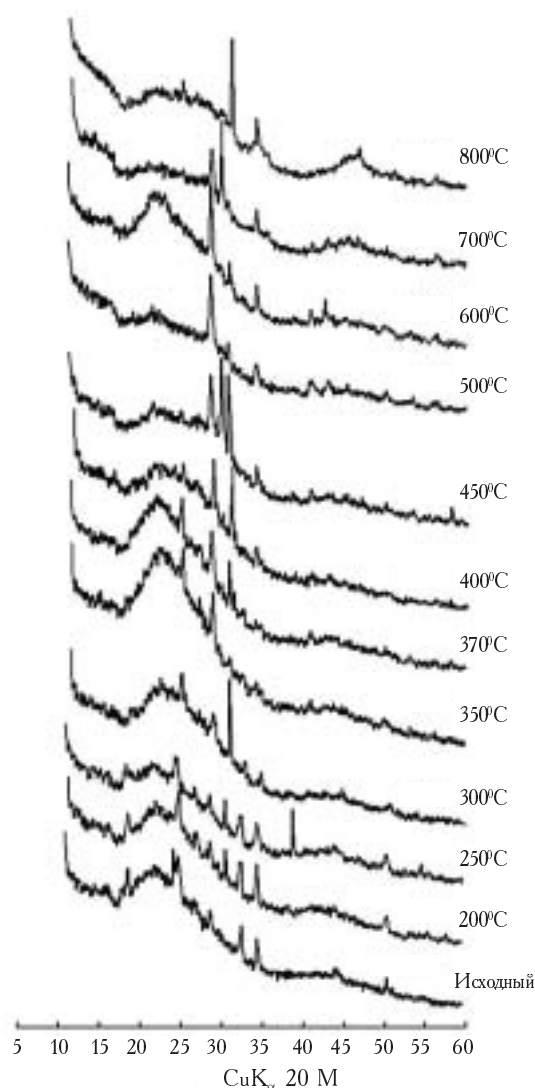


Рис. 4. Дериватограммы бурого угля, полученные в интервале температур 200–800°C

Таблица 5

Влияние температуры пиролиза на изменение НМО бурого угля

Таблица 4
Элементный состав карбонизатов, полученных из бурого угля при различных температурах пиролиза (время – 30 мин)

T, °C	Содержание элементов, вес. %				Зола, вес. %
	C	H	S	O+N	
100	56,3	6,3	1,9	25,7	10,0
200	56,5	6,2	1,7	25,4	10,2
260	57,1	6,1	1,7	24,8	10,3
300	57,3	5,9	1,7	24,6	10,4
350	58,0	5,7	1,7	23,6	11,0
370	58,3	5,3	1,6	23,0	11,8
400	59,4	4,5	1,7	22,4	12,0
450	61,5	3,9	1,6	20,0	13,0
500	64,8	3,6	1,5	16,0	14,1
600	69,2	3,2	1,5	10,5	16,0
700	71,1	2,7	1,5	7,6	17,1
800	72,0	2,0	1,2	4,5	20,3

T, °C	d ₀₀₂ , нм	d _γ , нм	d ₁₀ , нм	L _c , нм	L _a , нм	L _c /L _a	h/l ₀₀₂	h/l _γ	n
–	0,370	0,494	0,215	2,32	3,87	0,60	0,63	1,46	7,3
200	0,370	0,475	0,215	2,71	4,30	0,63	0,83	1,24	8,3
250	0,370	0,457	0,215	3,87	4,46	0,87	0,65	1,00	11,5
300	0,370	0,475	0,210	2,71	4,37	0,62	0,90	1,40	8,3
350	0,370	0,475	0,212	2,90	3,87	0,75	1,22	2,33	8,8
370	0,370	0,475	0,205	2,71	2,92	0,93	0,90	1,86	8,3
400	0,370	0,475	0,203	2,32	5,02	0,46	0,76	1,29	7,3
450	0,356	0,467	0,203	2,33	3,90	0,60	0,74	0,88	7,5
500	0,356	0,467	0,203	2,39	3,58	0,67	0,61	0,53	7,7
600	0,356	0,475	0,205	3,39	4,38	0,77	0,79	1,72	10,5
700	0,356	0,467	0,205	3,13	5,84	0,54	0,77	0,60	9,8
800	0,356	0,453	0,205	2,39	6,27	0,38	0,63	0,75	7,7

ранее определенной температурной областью, соответствующей максимальной скорости потери массы (Δm) бурым углем.

На этой стадии степень межслоевой упорядоченности кристаллита $h/l_{002}=1,22$ и отношение $L_c/L_a=0,93$ достигают своего максимального значения. Повышение величины параметра $h/l_r=2,33-1,86$ нм указывает на значительные изменения в неароматической части НМО угля в области температур основного термического разложения. Как видно из табл. 5, максимальное увеличение ширины пакета до $L_a=5,02$ нм наблюдается при температуре 400°C . При температурах выше 300°C снижается величина параметра $d_r=0,475-0,453$ нм, при 370°C — параметра $d_{10}=0,205-0,203$ нм, а при 400°C — параметра $d_{002}=0,370-0,356$ нм, которые указывают на снижение межплоскостного расстояния в нефтеновой и графитоподобной составляющих пакета кристаллита, что является подтверждением глубокой структурной перестройки в НМО угля при нагревании. Третья стадия структурной перестройки НМО соответствует температуре 600°C . Повышение значений параметров $L_c=3,39$ нм, $L_a=4,38$ нм, $h/l_{002}=0,79$, $h/l_r=1,72$, $n=10,5$ и отношения $L_c/L_a=0,77$ можно объяснить интенсификацией реакций конденсации с образованием эфирных и тиоэфирных мостиков (табл. 2). Температура пиролиза $700-800^\circ\text{C}$ существенно повышает величину параметра $L_a=5,84-6,27$ нм. Очевидно, это связано с дальнейшей реорганизацией НМО пакета кристаллита с переориентацией в упаковке углеродных сеток с вертикального на горизонтальное направление.

Таким образом, методами дериватографии и пиролиза количественно и качественно охарактеризован процесс термодеструкции бурого угля в области температур $200-800^\circ\text{C}$. С помощью физико-химических методов анализа прослежено за изменениями, которые происходят в структурно-групповом в составе смол и в НМО карбонизатов при нагревании. Показано, что температура $T_{\max}=370^\circ\text{C}$, соответствующая наибольшей скорости потери массы (Δm) по дериватограмме, является оптимальной для получения первичных продуктов пиролиза и дальнейшего их исследования с помощью физико-химических методов для получения информации о составе и строении ОМ угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. — Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1960. — 371 с.
2. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. — М.: Недра, 1975. — 159 с.

3. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. — М.: Химия, 1990. — 287 с.

4. Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. — София: Изд-во БАН, 1990. — 232 с.

5. Шевкопляс В.Н., Лящук С.Н., Бутузова Л.Ф. Оценка качественных характеристик углей по данным дериватографии и пиролиза // Вопр. химии и хим. технологии. — 2005. — № 3. — С.179-184.

6. Характеристика смол пиролиза углеобразователей и углей ряда метаморфизма по данным ИК-спектроскопии / В.Н. Шевкопляс, Л.Ф. Бутузова, С.С. Зубцов, С.Н. Лящук // Вопр. химии и хим. технологии. — 2006. — № 4. — С.175-179.

7. Скляр М.Г., Гютюнников Ю.Б. Химия твердых горючих ископаемых. — К.: Выща шк., 1985. — 247 с.

8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. — М.: Мир, 1982. — 327 с.

9. Solomon P.R., Carangelo R.M. FT-i.r. analysis of coal. 2. Aliphatic and aromatic hydrogen concentration // Fuel. — 1988. — Vol.67. — № 7. — P.949-959.

10. A characterization method and model for prediction coal conversion behaviour / Solomon P.R., Hamblen D.G., Serio M.A. Yu Zh.-Zh., Charpenay S. // Fuel. — 1993. — Vol.72. — № 4. — P.469-488.

11. Landais P., Rochdi A. In situ examination of coal macerals oxidation by micro-FT-i.r. spectroscopy // Fuel. — 1993. — Vol.72. — № 10. — P.1393-1401.

12. Rosanna M., Bernard D. Comparison between "slow" and "flash" pyrolysis oils from biomass // Fuel. — 1994. — Vol.73. — № 5. — P.671-677.

13. Характеристика смол пиролиза углеобразователей и углей ряда метаморфизма по данным ИК-спектроскопии / В.Н. Шевкопляс, Л.Ф. Бутузова, С.С. Зубцов, С.Н. Лящук // Вопр. химии и хим. технологии. — 2006. — № 4. — С.175-179.

14. Климова В.А. Основные микрометоды анализа углеродсодержащих материалов. — М.: Химия, 1967. — 208 с.

15. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. — К.: Наук. думка, 1988. — 192 с.

16. Крыпина С.М., Ковалев К.Е., Саранчук В.И. // Химия твердого топлива. — 1990. — № 2. — С.10.

17. Скрипченко Г.Б. Надмолекулярная организация в углях и продуктах их термической обработки // Химия твердого топлива. — 1994. — № 6. — С.16-27.

18. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. — Л.: Химия, 1971. — 824 с.

19. Шевкопляс В.Н. Расчет основных кинетических параметров твердых топлив по данным дериватографического анализа // Вопр. химии и хим. технологии. — 2007. — № 2. — С.179-183.

20. Butuzova L., Krzton A. About the mechanism of soft coal pyrolysis // Acta universitatis caroliniae — geologica. — 2001. — Vol.45. — № 2-4. — P.23-25.

Поступила в редакцию 22.07.20085.