

Л.Ф. Бутузова /д.х.н./

ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет», ГУ «ИнФОУ» (Донецк)

В.Н. Шевкопляс /к.х.н./

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии (ИнФОУ)» (Донецк)

В.А. Колбаса, Г.Н. Бутузов /к.х.н./

ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)

РАДИКАЛЫ БУРЫХ УГЛЕЙ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Методами ЭПР и DRIFT-спектроскопии проведено детальное изучение влияния температуры, времени, концентрации щелочи на процессы радикалообразования и функциональный состав бурых углей до и после их химической обработки. Показано, что удаление гуминовых кислот способствует более плотной упаковке структурных элементов в органической массе топлив. Результатом щелочной обработки является увеличение прочности межмолекулярных взаимодействий, увеличение доли карбонильных групп и ароматического водорода в остаточном угле, что приводит к увеличению размеров системы полисопряжения и, как следствие, к изменению концентрации парамагнитных центров, времени спин-спиновой релаксации и ширины сигнала ЭПР. Величина концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) определяется совокупностью факторов, обеспечивающих стабилизацию семихинонных анион-радикалов: щелочная среда, размеры областей полисопряжения, прочность межмолекулярных взаимодействий.

Ключевые слова: уголь, ПМЦ, функциональные группы, семихиноны, полукоксование.

Постановка проблемы

Рациональное использование энергетических углей предполагает их предварительную обработку, направленную на получение как энергетического, так и технологического сырья.

В разработке новых методов переработки топлив важное значение имеют теоретические основы химии твердых горючих ископаемых, дающие сведения о структуре органической массы угля (ОМУ) и их реакционной способности в процессах термической и химической деструкции, которые протекают с участием свободных радикалов, фиксируемых методом ЭПР.

Анализ последних исследований и публикаций

Выяснению природы ПМЦ твердых топлив посвящено большое количество работ. Однако мало внимания уделено изучению влияния химических реагентов на парамагнитные характеристики ОМУ [1...6].

Общепринятой является концепция о радикалоподобных структурах, стабилизированных резонансным взаимодействием в ароматических фрагментах ОМУ [7,8]. Эта концепция подтверждается экспериментальными данными об увеличении концентрации ПМЦ в процессах углефикации и пиролиза.

Динамика поведения ПМЦ описывается теорией Провоторова. При отсутствии резервуара

спинов концентрация ПМЦ мала, а подвижность их высока [9]. Молодые угли, прежде всего, бурые, сернистые содержат большое количество гетероатомов кислорода и серы, входящих в состав соответствующих функциональных групп и органо-минеральных соединений. ПМЦ таких углей отличаются высокой реакционной способностью и чувствительностью к химической обработке [10].

Результаты анализа спектров ЭПР углей [11] показали, что их сигнал может быть разделен на отдельные компоненты, которые насыщаются при разных уровнях СВЧ мощности. Амплитуды отдельных компонентов возрастают с увеличением микроволновой мощности до точки насыщения, а затем уменьшаются, что типично для гомогенно расширяющихся линий, относящихся к одному типу ПМЦ.

Как правило, в углях различают 3 типа сигналов:

ПМЦ₁ – узкий $H=0,5...0,15$ Гц; g-фактор $\approx 2,0025$ относят к свободным валентностям в сильно конденсированных системах;

ПМЦ₂ – широкий $H \approx 5$ Гц; g-фактор $\approx 2,0030$ относят к свободным валентностям в менее конденсированных структурах;

ПМЦ₃ – широкий $H \approx 7$ Гц; g-фактор $\geq 2,0040$ относят к кислородсодержащим радикалам.

Ранее авторами представлены экспериментальные данные, показывающие, что реакцион-

ные центры, ответственные за развитие термических превращений молодых углей, представляют собой радикалы углеводородного и феноксильного типов. Последние в ЭПР-спектрах дают сигналы, имеющие g -фактор $\approx 2,0035$, что указывает на локализацию электронов на атомах кислорода [5].

Ширина сигнала, по данным [12,13], не зависит от содержания углерода, а g -фактор возрастает при увеличении содержания гетероатомов (N+O+S).

Эти данные свидетельствуют о том, что интенсивность радикалообразования при пиролизе углей во многом зависит от доли кислородсодержащих фрагментов в их органической массе. Наиболее богатыми кислородом компонентами бурых углей и окисленных каменных углей являются гуминовые кислоты, представляющие собой высокомолекулярные ароматические оксикарбоновые кислоты, извлекаемые водными растворами щелочей. Следовательно, предварительная обработка углей щелочью позволит изменить их парамагнитные характеристики и реакционную способность.

Ранее в работах [14,15] было установлено активирующее действие добавок неорганических веществ разных классов на процессы термической деструкции бурых углей. Показано, что максимальная глубина превращения ОМУ в жидкие и газообразные вещества в идентичных условиях достигается именно в присутствии щелочей и кислот. Эффективность действия щелочей описана в таких процессах, как окисление углей кислородом воздуха в щелочной среде [16]; химическая активация углей путем их кипячения с концентрированными растворами щелочей и кислот с целью получения адсорбентов [17]; обработка растворами щелочей для извлечения гуминовых кислот [18]; обработка углей смесью метанол/щелочь при температуре 300...350 °С с целью увеличения степени растворения [19]; обработка растворами щелочей и кислот с целью деминерализации и десульфурации ОМУ [20].

Таким образом, важным направлением в изучении парамагнетизма молодых углей является анализ влияния чувствительности их ПМЦ к химической обработке различными реагентами. При этом особенно информативными являются данные по изучению щелочной обработки, позволяющей выделить растворимые в щелочи гуматы натрия, которые обогащены кислородсодержащими функциональными группами (КФГ), и оценить вклад этой составляющей в процессы, протекающие при переработке топлив. В практическом плане такая обработка позволит полу-

чить ценный для сельского хозяйства, медицины и др. дополнительный продукт – гуминовые кислоты (ГК) и не гидролизующий щелочью остаточный уголь (ОУ) – энергетическое сырье.

В работе [21] обнаружено появление сигналов нового типа при химической модификации бурого угля, но природа этих сигналов не установлена, не рассмотрено влияние всех факторов, действующих на систему в процессе термической деструкции ОМУ.

В связи с вышеизложенным, весьма интересным является детальное изучение влияния температуры, времени, концентрации щелочи на процессы радикалообразования в молодых углях.

Цель (задачи) исследования

Целью настоящего исследования является получение информации о природе ПМЦ, образующихся при химической обработке бурых углей в различных условиях, а также оценка влияния гуминовых составляющих топлива на их парамагнитные характеристики и поведение в процессе пиролиза, основываясь на свободно-радикальном механизме пиролитических превращений.

Основной материал исследования

В качестве объекта исследования использовали образцы Канско-Ачинского бурого угля – КАБ ($C^{daf} - 73,3$; $H^{daf} - 4,7$; $S^d - 0,38$; $W^a - 9,6$; $A^d - 5,8$; $V^{daf} - 49,1$ %) и Днепровского бурого угля Александровского месторождения – ДБУ ($C^{daf} - 68,6$; $H^{daf} - 6,2$; $S^{daf} - 4,7$; $A^d - 27,6$; $W^a - 6,5$; $V^{daf} - 62,4$ %).

Химическую обработку исходных углей проводили путем их однократной экстракции раствором едкого натра при комнатной температуре и при температуре 100 °С на кипящей водяной бане. Время нагревания варьировали в течение 4...6 часов с последующим фильтрованием, сушкой при комнатной температуре и вакуумированием до остаточного давления 0,1 МПа.

Влияние концентрации раствора щелочи на парамагнитные характеристики углей и полукоксов исследовали путем смачивания навески растворами NaOH постоянного объема, но разной концентрации (соотношение Т:Ж=1-0,4:1 вес. частей) в течение 20 час., вакуумирования до остаточного давления 0,1 МПа с последующим пиролизом углей во вращающемся автоклаве (скорость нагрева – 10 град./мин) до заданной температуры с изотермической выдержкой при конечной температуре в течение 3 час.

Запись ЭПР-спектров образцов и эталона проводили на радиоспектрометре РЭ-1306 в

3-сантиметровом диапазоне длин волн при комнатной температуре на воздухе. В качестве внутреннего стандарта использовали порошок Mn^{2+} в решетке MgO . Зависимость ширины и формы спектров ЭПР от уровня СВЧ-мощности исследовалась при следующих условиях: мощность СВЧ ≤ 20 дБ; развертка поля – 100Э; усиление – 0,5·0,1; скорость развертки – 10·1 Э/мин; ВЧ модуляция – 0,3·0,01.

В табл. 1 представлены парамагнитные характеристики исходного и химически обработанного – остаточного угля Канско-Ачинского бассейна. Как видно из таблицы, химическая обработка приводит к значительному изменению парамагнитных характеристик топлива.

Чтобы разделить влияние температуры, времени и типа обработки на образование различных ПМЦ, было изучено действие щелочей в течение 4...6 часов при нагревании на водяной бане и при комнатной температуре, а также кипячение угля с водой. Как видно из табл. 1, даже при кипячении с водой наблюдается увеличение концентрации ПМЦ в ОМУ при незначительных изменениях значений ширины линии и времени спин-спиновой релаксации. Обработка щелочью при комнатной температуре уже приводит к увеличению g-фактора до 2,0043, хотя остальные характеристики практически не меняются. Форма линии остается Лоренцевой, что говорит о наличии сильного обменного взаимодействия.

Проведенные ранее исследования показали, что в температурном интервале 20...460 °С физико-химически связанная вода активно взаимодействует с ОМУ [22]. Количество этой влаги влияет на скорость реакций образования и гибели ПМЦ. Даже в сравнительно мягких условиях (кипячение при 100 °С) происходит гидролитическое расщепление эфирных групп, образование кислых групп. Разрушение эфирных мостиков, являющихся агентами поперечных связей между ароматическими ядрами, приводит к об-

разованию дополнительного количества КФГ-групп [5].

Эти данные позволяют объяснить различия парамагнитных характеристик образцов исходного и обработанного водой угля тем, что в процессе аквагидролиза тип радикалов не меняется, но образуется дополнительное количество активных КФГ-групп – источников ароксильных анион-радикалов.

Сухое прокаливание угля при 100 °С (опыт №7) приводит к увеличению числа ПМЦ, ширины линии, величины g-фактора до 2,0043 и к уменьшению времени спин-спиновой релаксации по сравнению с непрокаленным углем. Сравнение опытов №2 и №7 наглядно показывает, что более стабильные радикалы образуются в присутствии воды. Кроме того, водная среда позволяет осуществляться по ионному механизму тем реакциям, которые невозможно осуществить свободно радикальным путем. Акватермолиз облегчает деполимеризацию и образование жидких продуктов термической деструкции [16,23].

Обработка угля при комнатной температуре соляной кислотой приводит к резкому увеличению времени спин-спиновой релаксации и уменьшению значений остальных парамагнитных характеристик.

В целом, введение в систему уголь – вода щелочей или кислот изменяет полярность связей и нарушает кислотно-основное равновесие.

Динамика накопления ПМЦ в щелочной среде имеет экстремальный характер. Следовательно, имеет место конкуренция двух процессов: возникновения и гибели ПМЦ. Щелочная обработка в течение 4-х часов приводит к максимальному увеличению параметров ΔN , ΔH и g-фактора по сравнению с аквагидролизом в воде.

При более длительном воздействии щелочи (опыты №5 и №6), по-видимому, достигается высокая концентрация радикалов и возможна их интенсивная рекомбинация.

Табл. 1. Парамагнитные характеристики исходного и химически обработанного угля КАБ

№ п/п	Способ обработки	Температура, время	Форма линии, симметрия	N , спин/Г· 10^{-18}	ΔN , спин/Г· 10^{-18}	g-фактор	H,Э	T_2 , с· 10^6
1	Исходный	-	Лоренцева, асим.	0,37	-	2,0038	6,3	2,6
2	H ₂ O	100 °С, 6 час.	Лоренцева, асим.	1,8	+1,43	2,0037	6,6	2,0
3	ОУ, NaOH	300 °К, 4 час.	Лоренцева, асим.	0,39	+0,02	2,0043	6,3	2,6
4	ОУ, NaOH	100 °С, 4 час.	Лоренцева с гауссовым уширением	3,9	+3,53	2,0047	7,1	4,1
5	ОУ, NaOH	100 °С, 5 час.	Лоренцева, асим.	2,2	+1,83	2,0046	6,6	4,5
6	ОУ, NaOH	100 °С, 6 час.	Лоренцева, асим.	0,58	+0,21	2,0038	6,6	4,3
7	-	100 °С, 6 час.	Лоренцева, асим.	1,0	+0,63	2,0043	6,6	1,4
8	HCl	300 °К, 24 час.	Лоренцева, сим.	0,22	- 0,15	2,0021	5,9	96,0

Однако гибель радикалов в твердом теле заторможена и непосредственная их рекомбинация маловероятна. Можно предположить, что при длительной щелочной обработке образуются ЭПР-неактивные ионы или комплексы с переносом заряда.

Авторы работы [24] предоставили информацию, свидетельствующую о наличии в структуре молекул западносибирских гуминовых кислот устойчивых радикалов семихиноидного типа и металлоорганических комплексов. Как известно, важнейшим свойством комплексов в растворах является их устойчивость.

Образование указанных соединений, по-видимому, облегчает протекание реакций рекомбинаций и приводит к снижению числа ПМЦ, ширины линии и g -фактора до величины g -фактора исходного угля.

Кроме того, согласно протолитической теории гидроксиды щелочных металлов способны быть как донорами, так и акцепторами протона.

Следовательно, под их воздействием мало-растворимые соединения могут переходить в раствор в виде иона.

Зависимость ширины и формы сигнала от уровня СВЧ-мощности показала, что в спектре исходного угля КАБ достоверно можно выделить один тип ПМЦ с коротким временем спиновой релаксации и величиной g -фактора = 2,0038, т.е. его сигнал можно считать однородным [21].

Химическая обработка приводит к возникновению нового типа ПМЦ, отличающегося по времени релаксации. Вновь появившийся центр имеет время T_2 примерно одного порядка для исходного и обработанного щелочью углей, а для деминерализованного образца эта величина более чем на порядок выше. Важно отметить, что под действием щелочи сигнал исходного угля сохраняется, а под действием кислоты практически уничтожается.

Сигнал угля, обработанного щелочью, состоит из двух компонентов с разным значением g -фактора, которые насыщаются при разном уровне СВЧ-мощности, что обуславливает дополнительное уширение огибающей (экспериментальной) линии ЭПР.

Одновременно происходит существенное увеличение g -фактора до 2,0047, указывающее на преимущественную локализацию электронов на атомах кислорода.

Сигнал ЭПР деминерализованного образца уже, а количество ПМЦ почти на порядок меньше по сравнению образцами №4 и №5.

Эти данные позволяют сделать вывод о различии кислотной и щелочной обработки: при щелочной обработке возникает больше ПМЦ с короткими временами T_2 , а при кислотной – больше центров с длинными временами T_2 .

Для выявления природы ПМЦ, образующихся в разных условиях химической обработки, необходимо учитывать реакции гидролиза, приводящие к накоплению и расходованию КФГ; реакции ионного обмена, приводящие к разрушению водородных связей; процессы сольволиза; термические и окислительно-восстановительные превращения кислородсодержащих функциональных групп, а также образование и удаление растворимых гуматов. Все указанные реакции проходят с участием КФГ, основная масса которых присутствует в форме карбоксильных и фенольных гидроксидов [25,26].

Результаты определения концентрации КФГ в условиях настоящего эксперимента представлены в табл. 2.

Данные таблицы указывают на расходование эфирных, накопление гидроксильных, карбонильных групп и увеличение доли ароматических структур в щелочной среде. При этом прочность межмолекулярных взаимодействий ($C=O/CH_{алиф}$) максимальна в остаточном угле. Этот факт объясняет резкое увеличение количества ПМЦ после кипячения угля с щелочью тем, что структура ОУ становится более упорядоченной, несмотря на разрушение водородных связей при катионообмене и гидролиз поверхностных эфирных мостиков.

Гуминовые кислоты отличаются более низким относительным содержанием ОН-групп и ароматического водорода, но более высоким содержанием $C=O$ - и $C-O$ -групп по сравнению с исходным углем и ОУ. Этот факт указывает на протекание в ГК процессов образования эфиров.

Табл. 2. Отношение площадей под полосами поглощения различных функциональных групп в DRIFT-спектрах угля КАБ, ОУ и ГК

№ п/п	Способ обработки	ОН/C=C	C=O/C=C	C-O/C=C	H _{ар} /C=C	C=O/CH _{алиф}
1	Исходный	4,02	0,61	0,28	0,21	3,90
2	NaOH, ОУ	5,14	0,73	0,25	0,97	5,47
3	ГК	3,02	0,78	0,49	0,12	3,82

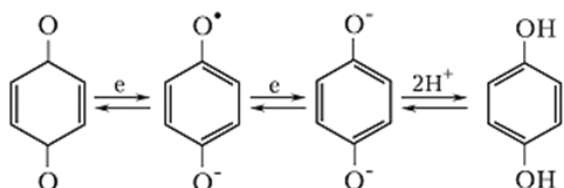
Удаление богатых кислородом ГК способствует более плотной упаковке структурных фрагментов. Устойчивость ПМЦ исследуемых образцов, очевидно, обеспечивается за счет делокализации электрона в системе полисопряжения, за счет межмолекулярных взаимодействий и образования более или менее стабильных анион-радикалов.

В соответствии с величиной g-фактора ПМЦ исходного угля могут быть отнесены к ароматическим радикалам с эфирным кислородом мостикового типа; g-фактор угля, обработанного щелочью, близок к g-фактору радикалов семихинонного типа. Значения g-фактора 2,0038, по мнению авторов работы [27], свидетельствует о наличии в этих углях радикалов ароксильного типа, неспаренные электроны которых частично локализованы на гетероатомах цепи сопряжения.

Эти данные прекрасно согласуются с результатами настоящего эксперимента, учитывая, что окислительно-восстановительные превращения в системе фенол-хинон полностью термодинамически обратимы, а при восстановлении хинонов в щелочной среде первой стадией является образование ион-радикалов семихинонов. Действительно, щелочная обработка приводит к значительному увеличению доли карбонильных групп в ОУ, концентрация которых примерно в 1,5 раза превышает долю алифатических групп (см. табл. 2). Кроме того, образование хинонов, в которых С=О-группы входят в систему полисопряжения, вносит значительный вклад в удлинение системы полисопряжения, а, следовательно, способствует стабилизации радикалов.

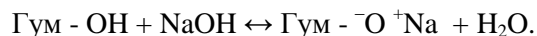
Изучение ряда семихиноновых радикалов индивидуальных ароматических соединений показало, что величины их g-фактора снижаются по мере возрастания числа ароматических колец в полисопряженной молекуле [28]. Для анион-радикала 9,10-антрасемихинона (2,0041) и 1,4-бензосемихинона (2,0047) величины, измеренные в замороженном растворе, близки к значениям g-факторов анизотропного сигнала угля в щелочной среде.

Семихиноны составляют самостоятельную группу анион-радикалов, являются промежуточными продуктами восстановления хинонов в щелочных средах и могут образовывать устойчивые ион-радикалы.



Эти доводы подтверждаются появлением сигнала с g-фактором 2,0043...2,0047 в процессе щелочного гидролиза ОМУ [29].

При погружении угля в раствор щелочи происходит замещение протона Н⁺ кислотных СООН- и ОН-функциональных групп на ион натрия и образование растворимых в щелочи гуматов натрия:

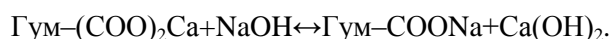


На карбонильной группе >C=O образуется прочная ионная пара металл-кетил >C=O⁻Na⁺, которая отличается высокой стабильностью за счет стерического экранирования радикального центра и, очевидно, является основной причиной увеличения концентрации ПМЦ. Пространственное экранирование реакционной группы происходит под действием заместителей и/или сольватирующего растворителя [30]. Как правило, в сольвате происходит частичный перенос заряда с донора на молекулу акцептора и увеличение полярности реагирующей связи. Сольватация радикалов может снижать или увеличивать их реакционную способность в зависимости от того, образует ли радикал Н-связи с молекулами, с которыми он реагирует, или с другими молекулами. По-видимому, изменение свойств ПМЦ с увеличением времени щелочной обработки в опытах №4 и №6 объясняется именно влиянием перечисленных процессов.

Важно отметить, что для кетиллов возможны две резонансные структуры с расположением анионного центра на атомах углерода и кислорода:



Часть функциональных групп находится не в Н⁺, а в катионной форме в виде нерастворимых солей кальция, магния, алюминия, бария, которые также участвуют в реакциях катионообмена:



Изменение парамагнитных характеристик углей в нейтральной, кислой и щелочной среде показывает, что большая доля ПМЦ, образующихся под действием щелочи, связана с образованием ион-радикалов и их сольватацией (см. табл. 1).

Вышеизложенное наглядно показывает многофакторность процессов, приводящих к зарождению и гибели ПМЦ. Парамагнитные характеристики исследуемых образцов формируются в результате конкуренции процессов «стабилиза-

ции – гибели ПМЦ», с одной стороны, и процессов «разрушения – восстановления» межмолекулярных взаимодействий, с другой стороны.

В табл. 3 приведены парамагнитные характеристики исходного и химически обработанного Александрийского бурого угля (АБУ). Как видно из таблицы, стабильность образующихся ПМЦ в органической массе АБУ значительно ниже по сравнению с КАБ (см. табл. 1). Это сказывается на изменении параметров при химической обработке. Если в КАБ под действием щелочи происходит увеличение концентрации ПМЦ, то в ОУ АБУ наблюдается снижение величины N. Для обоих исследуемых углей удаление богатых кислородом гуматов натрия под действием щелочи приводит к уширению сигнала и увеличению значения g-фактора в сравнении с исходными углями. Это свидетельствует об односторонности происходящих процессов и образовании однотипных радикалов.

В целом влияние щелочной обработки на парамагнитные характеристики АБУ выражено слабее: величина ΔN в десятки раз ниже по сравнению с углем КАБ при практически одинаковых значениях ширины линии и g-фактора. Это объясняется различием в степени обуглероженности углей, выходе летучих веществ и сернистости.

Действие соляной кислоты на парамагнитные характеристики угля АБУ также слабее, чем для угля КАБ, несмотря на высокое содержание золы (27,6 %).

Максимальная концентрация ПМЦ наблюдается для ГК, а минимальная – для деминерализованного угля. Тенденция изменения параметров аналогична для двух серий экспериментов, приведенных в табл. 3.

В процессе термической деструкции углей в интервале температур полукоксования происходит накопление ПМЦ, уменьшается величина g-фактора, снижается вклад гауссовых компонентов в ЭПР-сигнал (табл. 4). Это связано с развитием процессов ароматизации и уменьшением относительного количества мостиковых O-групп (см. табл. 2) [5].

Одновременно происходит разрушение органо-минеральных соединений. Последние, в частности гуматы натрия, также являются источником ПМЦ.

Для полукоксов, полученных в присутствии щелочи, характерно уменьшение всех парамагнитных характеристик. Эти данные объясняются тем, что термодеструкция в присутствии щелочи способствует протеканию реакций декарбонирования [14], т.е. уменьшения количества кислородсодержащих групп, экранирующих реакционноспособные радикалы.

Концентрация ПМЦ в полукоксе существенным образом зависит от количества введенной добавки: при увеличении концентрации щелочи число парамагнитных частиц возрастает до определенного предела, соответствующего 5% раствору, а затем уменьшается.

Табл. 3. Парамагнитные характеристики исходного и химически обработанного Александрийского бурого угля

№ п/п	Уголь	Способ обработки	N, спин/г·10 ¹⁷	ΔN, спин/г·10 ⁻¹⁷	g-фактор	Δg-фактор	Δ N, Э
1	АБУ	Исходный	2,0	-	2,0038	-	-
2	АБУ	NaOH, ОУ	1,2	-0,8	2,0048	+0,0010	+0,8
3	АБУ	HCl, ОУ	1,62	-0,38	2,0037	-0,0001	-0,1
4	АБУ*	Исходный	2,35	-	2,0038	-	-
5	АБУ*	NaOH, ОУ	2,11	- 0,24	2,0042	+0,0004	+7,5
6	АБУ*	HCl, ОУ	1,90	- 0,45	2,0037	-0,0001	-0,3
7	АБУ*	ГК	2,82	+ 0,47	2,0036	-0,0002	-0,4

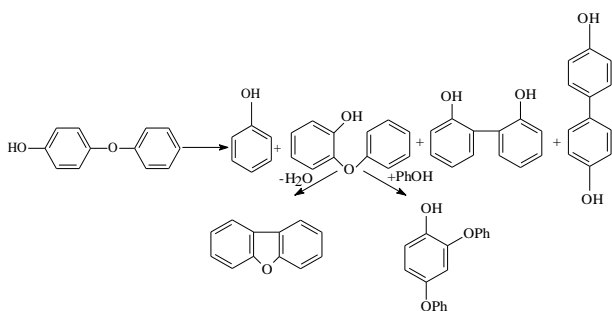
* По данным [31].

Табл. 4. Изменение парамагнитных характеристик исходного и химически обработанного Александрийского бурого угля при полукоксовании

Способ химической обработки	T, °C	Концентрация p-ра щелочи, %	N, спин/г·10 ⁻¹⁷	g-фактор	N, Э
-	-	-	2,0	2,0038	6,3
-	550 °C	-	5,92	2,0030	5,6
NaOH	-	-	1,20	2,0048	7,1
NaOH	550 °C	1	1,81	2,0029	5,3
NaOH	550 °C	5	3,36	2,0029	5,0
NaOH	550 °C	10	2,63	2,0029	3,9

Аналогичные закономерности получены ранее по выходу жидких и газообразных продуктов химической обработки бурого угля. Максимальная степень превращения ОМУ в жидкие и газообразные вещества также наблюдалась при концентрации NaOH, равной 5 % [14]. Следовательно, добавка щелочи способствует образованию ПМЦ, способных стабилизировать парогазовые продукты, обогащая их водородом.

Предварительная обработка угля водой или водным раствором щелочи перед термообработкой способствует протеканию реакций гидролиза. Для описания механизма таких реакций при переработке углей полезно сопоставить полученные результаты с данными по изучению реакций акватермолиза модельных углерод- и гетероциклических соединений [32, 33]. Согласно этим данным, степень конверсии 4-феноксифенола при нагревании до 343 °С в циклогексане очень мала (1,6 %). При тех же условиях в воде образуются 77,8 % фенола и другие продукты согласно реакции:



Можно предположить, что разрушение как межмолекулярных, так и внутримолекулярных ассоциатов приводит к снижению концентрации ПМЦ в полукоксе, обработанном 1 %-ной щелочью. По мере увеличения концентрации NaOH до 5 % возрастает доля ПМЦ, образовавшихся в результате катионообмена и последующего термического разложения органоминеральных соединений, в то время как в полукоксе из необработанного угля преимущественное образование ПМЦ происходит в результате разложения кислых КФГ. Данные, полученные при концентрации щелочи выше 5 %, показывают, что группы >COOMe менее устойчивы к нагреванию по сравнению с группами >COOH.

Для полукоксов, полученных в присутствии различных количеств NaOH, наблюдаются существенные изменения ширины линии спектра ЭПР: она уменьшается от 5,3 до 3,9 Э с увеличением концентрации щелочи от 1 до 10 % и остается без изменения при дальнейшем увеличении концентрации. Сужение линии при практически неизменном значении g-фактора (2,0029) может

свидетельствовать об уменьшении доли дипольных взаимодействий в результате удаления кислород- и серосодержащих групп при нагревании углей и образовании более упорядоченной структуры, способствующей обменным взаимодействиям неспаренных электронов.

Выводы

Таким образом, обработка углей водными растворами щелочей позволяет достичь более высокой степени термической деструкции угля в результате осуществления реакций по ион-радикальному механизму. Образование стабильных ион-радикалов связано с восстановлением хинонов в щелочных средах, увеличением степени ароматичности ОМУ, удлинением системы полисопряжения с участием хинонов и образованием на их основе семихионных анион-радикалов. При этом важную роль играют заместители, экранирующие реакционноспособные центры, количество которых уменьшается при термическом воздействии.

Щелочная обработка позволит осуществить комплексную переработку бурых углей с получением гуминовых кислот (ГК), дополнительного количества парогазовых, в том числе жидких, продуктов пиролиза и остаточного угля, который является реакционноспособным материалом для последующей переработки или использования в качестве энергетического сырья.

Список литературы

1. Stenberg, V.I. Radicals in coals during pyrolysis in relation to liquefaction conversion / V.I. Stenberg, M.B. Jones, N.J. Suwarnasarn // *Fuel*. – 1985. – No.4. Vol.64. – P. 470-474.
2. Petrakis, L. Formation and behavior of coal free radicals in pyrolysis and liquefaction conditions / L. Petrakis, D.W. Grandy // *Nature*. – 1981. – Vol. 289. – P. 476-477.
3. Aizenshtat, Z. Electron spin resonance of stable free radicals in sedimentary organic matter / Z. Aizenshtat, I. Pinsky, B.Spiro // *Organic Geochemistry*. – 1986. – No.6. Vol.9. – P. 321-329.
4. Experimental substantiation of the choice of caking additives according to the data of the study fluid non-volatile products of thermal filtration / L.F. Butuzova [et al.] // *The 3rd International Conference on New Energy and Future Energy System (NEFES 2018)*, August 21 to 24, 2018, Shanghai, China. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – Vol.188. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/188/1/012052>
5. Структурные превращения молодых углей

- при полукоксовании и их взаимосвязь с образованием ПМЦ / Л.Ф. Бутузова [и др.] // Вестник Донецкого национального технического университета. – Донецк: ДонНТУ, 2018. – №4(14). – С. 88-95.
6. Парамагнитные свойства бурого угля Кияктинского месторождения до и после его механообработки и облучения электронами / Ю.А. Рябин [и др.] // Химия твердого топлива. – 2011. – №2. – С. 53-59.
 7. Гагарин, С.Г. Кинетика накопления парамагнитных центров при термическом воздействии на угли // Химия твердого топлива. – 1987. – №2. – С. 12-23.
 8. Application of electron paramagnetic resonance spectroscopy to examination of carbonized coal blends / В. Piawa [et al.] // International Journal of Coal Geology. – 2009. – No.77. – P. 372-376.
 9. Любченко, Л.С. Возможные физические представления о парамагнетизме серосодержащих низкометаморфизованных каменных углей Донбасса / Л.С. Любченко, Г.П. Темерова, А.Ф. Луковников // Химия твердого топлива. – 1987. – №5. – С. 16-22.
 10. Давыдова, Ж.А. Образование ПМЦ при термической и термоокислительной деструкции бурого угля и их реакционная способность: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Давыдова Жанетта Алексеевна. – Москва, 1980. – 26 с.
 11. Шкляев, А.А. Ароксильные радикалы бурого угля / А.А. Шкляев // Химия твердого топлива. – 1987. – №2. – С. 3-8.
 12. Pilawa, В. EPR studies of bituminous coal. Ethylenediamine system / В. Pilawa, А.В. Wieckowski, S. Duber // Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem. – 1990. – No.6. Vol. 43. – P. 240.
 13. Retcofsky, H.L. Magnetic resonance studies of coal // Coal Science. – 1982. – Vol.1. – P. 43-82.
 14. Бутузова, Л.Ф. Влияние щелочной обработки на парамагнетизм бурых углей при термодеструкции / Л.Ф. Бутузова, В.И. Саранчук, В.А. Тамко // Химия твердого топлива. – 1985. – №4. – С. 41-46.
 15. Тамко, В.А. Физико-химические закономерности процесса термической деструкции малометаморфизованных углей в присутствии неорганических добавок: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Тамко Василий Александрович. – Донецк, 1986. – 16 с.
 16. Окисленные в пластах бурые и каменные угли / Т.А. Кухаренко. – М.: Недра, 1972. – 215 с.
 17. Derbyshire, F.J. The production of activated carbons from coals by chemical activation / F.J. Derbyshire, M. Jagtoyen, B.Mc. Enaney // Fuel Chemistry. – 1991. – No.3. Vol.36. – P. 1072-1080.
 18. Кухаренко, Т.А. Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последствие гуминовых удобрений // Химия твердого топлива. – 1976. – №2. – С. 24-31.
 19. Bimer, J. Effect of chemical pretreatment on coal solubilization by methanol-NaOH / J. Bimer, P.D. Salbut, S. Berlozecki // Fuel. – 1993. – No.7. Vol.72. – P. 1063-1068.
 20. Mukherjee, S. Chemical demineralization/desulphurization of high sulphur coal using sodium hydroxide and acid solutions / S. Mukherjee, P.C. Borthakur // Fuel. – 2001. – No.14. Vol. 80. – P. 2037-2040.
 21. Butuzova, L. The paramagnetic characteristics of pyrolysis products for coals treated by alkali and acid / L. Butuzova, A. Krzton, I. Kozlova // Proceedings 9th International Conference on Coal Science, 7 Sep. 1997, Essen (Germany). – 1997. – Vol.1. – P. 91-94.
 22. The effect of water on the yield and structure of the products of brown coal pyrolysis and hydrogenation / L. Butuzova [et al.] // Fuel. – 1998. – No.6. Vol.77. – P. 639-645.
 23. Organic Chemistry. 3. Aquathermolysis: Reactivity of Ethers and Esters / M. Siskin [et al.] // Energy and Fuels. – 1990. – No.4. – P. 488-492.
 24. Эндрюс, Л. Молекулярные комплексы в органической химии. / Л. Эндрюс, Р.Кифер. – М: Мир, 1967. – 206 с.
 25. Саранчук, В.И. Термохимическая деструкция бурых углей / В.И. Саранчук, Л.Ф. Бутузова, В.Н. Минкова. – Киев: Наук. думка, 1993. – 224 с.
 26. Influence of oxygen on the behaviour of oxygen-containing groups of soft coal in pyrolysis / L. Butuzova [et al.] // Fuel. – 1994. – No.6. Vol.73. – P. 945-950.
 27. Васильева, Л.М. Исследование каменных углей Сибири / Л.М. Васильева, К.И. Бочкарева. – Новосибирск: Наука, 1974. – 115 с.
 28. Шкляев, А.А. Влияние некоторых факторов на парамагнитные центры бурого угля // Химия твердого топлива. – 1985. – №5. – С. 22-27.
 29. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник для вузов / В.М. Потехин, В.В. Потехин. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2005. – 912 с.
 30. Бучаченко, А.Л. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная спо-

- способность и применение /А.Л. Бучаченко, А.М. Вассерман. – М.: Химия, 1973. – 408 с.
31. Гирина, Л.В. Парамагнетизм механоде- структурированного бурого угля и продуктов его щелочного гидролиза / Л.В. Гирина, В.П. Стригуцкий, Д.В. Лукьяненко // Химия твердого топлива. – 1995. – №3. – С. 38-42.
32. Бутузова, Л.Ф. Роль воды в процессах тер- мической переработки бурого угля // Химия твердого топлива. – 1998. – №6. – С. 23-33.
33. Role of Moisture in Coal Structure and the Ef- fects of Drying upon the Accessibility of Struc- ture / E.M. Suuberg [et al.] // Energy and Fuels. – 1993. – No.3. Vol.7. – P. 384-392.

L.F. Butuzova /Dr. Sci. (Chem.)/

Donetsk National Technical University, Litvinenko Institute of Physic-Organic Chemistry and Coal Chemistry (Donetsk)

V.N. Shevkoplyas /Cand. Sci. (Chem.)/

Litvinenko Institute of Physic-Organic Chemistry and Coal Chemistry (Donetsk)

V.A. Kolbasa, G.N. Butuzov /Cand. Sci. (Chem.)/

Donetsk National Technical University (Donetsk)

THE BROWN COAL RADICALS FORMED DURING CHEMICAL AND THERMO-CHEMICAL TREATMENT

Background. An important direction in the study of the paramagnetism of young coals is the analysis of the influence of their paramagnetic centres' (PMC) sensitivity to chemical treatment with various reagents. Particularly informative are the data on the study of alkaline treatment allowing to identify sodium humates soluble in alkali, which are enriched with oxygen-containing functional groups, and to assess the contribution of this component to the processing of fuels.

Materials and/or methods. The samples of Kansk-Achinsk brown coal and Dnieper brown coal of Al- exandria Deposit used as the object of research.

Results. EPR and DRIFT spectroscopy used to conduct a detailed study of the effect of temperature, time, alkali concentration on the processes of radical formation and functional composition of brown coals before and after their chemical treatment. The removal of humic acids contributes to a denser packaging of structural elements in the organic mass of fuels. The result of the alkaline treatment is an increase in the strength of intermolecular interactions, the increase in the proportion of carbonyl groups and the aromatic hydrogen in the residual coal, which leads to an increase in the size of the system polyconjugation and, as a consequence, the change in the concentration of paramagnetic cen- tres, the time of the spin-spin relaxation, and the width of the EPR signal.

Conclusion. Alkaline treatment will allow carrying out complex processing of brown coals to obtain humic acids and an additional amount of the vapour-gas, including liquid, pyrolysis products and re- sidual coal.

Keywords: coal, paramagnetic centres, functional groups, semi-quinone, semi-coaking.

Сведения об авторах

Л.Ф. Бутузова

SPIN-код: 7391-2663
 Author ID: 7004736806
 ORCID iD: 0000-0002-4232-3057
 Телефон: +380 (50) 921-38-51
 Эл. почта: ludmila.lfb@yandex.ru

В.А. Колбаса

SPIN-код: 4466-7867
 Телефон: +380 (95) 059-55-32
 Эл. почта: vikula.ka@mail.ru

В.Н. Шевкопляс

Author ID: 6603169954
 Телефон: +380 (95) 633-03-15
 Эл. почта: v-shevkoplyas@ukr.net

Г.Н. Бутузов

SPIN-код: 4448-4394
 Author ID: 8701390000
 Телефон: +380 (50) 589-74-89
 Эл. почта: ludmila.lfb@yandex.ru

Статья поступила 09.04.2019 г.

© Л.Ф. Бутузова, В.Н. Шевкопляс, В.А. Колбаса, Г.Н. Бутузов, 2019
 Рецензент к.т.н., доц. И.Г. Дедовец