

УДК 658.567

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ НАТИВНОГО НИЗКОМЕТАМОРФИЗОВАННОГО УГЛЯ ПРИ КОНТАКТЕ С ВОЗДУХОМ

© 2022 г. С. А. Семенова^{1,*}, Ю. Ф. Патраков^{1,**}, А. В. Яркова^{1,***}, С. Ю. Лырщиков^{2,****},
Н. С. Захаров^{2,*****}

¹ Институт угля Федерального исследовательского центра Угля и углехимии СО РАН, 650065 Кемерово, Россия

² Центр коллективного пользования Федерального исследовательского центра Угля и углехимии СО РАН,
650000 Кемерово, Россия

*e-mail: semlight@mail.ru

**e-mail: yupat52@gmail.com

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

****e-mail: serstud@mail.ru

*****e-mail: 2metil4@gmail.com

Поступила в редакцию 08.12.2021 г.

После доработки 17.01.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Представлены данные по анализу химического состава и физико-химических свойств нативного низкометаморфизованного угля в начальный момент его контактирования с воздушной средой. Для идентификации изменений органического вещества угля использованы методы ИК-спектроскопии диффузного отражения, ЭПР-, ЯМР-спектроскопии и газовой хроматографии, химический анализ кислородсодержащих групп, а также определение удельной поверхности и смачиваемости контактирующей поверхности. Динамика изменения количества парамагнитных центров и функциональных групп показывает, что наиболее интенсивные преобразования в поверхностном слое происходят в течение первых суток нахождения угля в воздушной атмосфере. Далее окисление при комнатной температуре протекает в периодическом режиме накопления и расходования радикалов и функциональных О-групп. По достижению 4 сут процесс низкотемпературного окисления с доступной внешней поверхности переходит в диффузионную область пористого пространства угля и постепенно замедляется.

Ключевые слова: *нативный уголь, окисление, кислородсодержащие функциональные группы, парамагнитные центры, радикалы, удельная поверхность, смачиваемость*

DOI: 10.31857/S0023117722030082

При добыче угля уже на стадии обнажения поверхности пласта запускается процесс окисления, приводящий к изменению физико-химических свойств приграничной зоны, а именно химического состава поверхностных функциональных групп, смачиваемости, пористости, трещиноватости и т.д. Интенсивное развитие радикальных окислительных реакций без возможности отвода тепла может привести к самовозгоранию угля как на стадии добычи, так и при его транспортировке, хранении и первичной переработке. Наибольшая доля возгораний среди каменных углей относится к наименее метаморфизованным длиннопламенным углям, обладающим наиболее развитой поверхностью пор.

Проблемам самовозгорания, выяснения механизмов окисления различными формами кислорода, изменению состава и свойств углей при

окислительном воздействии посвящены многочисленные работы советских, российских и зарубежных ученых, среди которых наиболее известны труды Б.Ф. Мефферта [1], Г.Л. Стадникова [2], В.С. Крыма [3], Б.В. Тронова [4], Н.М. Караваева [5], И.И. Аммосова и И.В. Еремина [6], В.С. Веселовского [7], А.И. Хрисанфовой [8], Т.А. Кухаренко [9], В.И. Саранчука [10], В.А. Проскурякова [11], И.В. Александрова и А.И. Камневой [12], Л.Ф. Бутузовой [13], М.Л. Улановского [14], Д.В. Мирошниченко [15]. Полученные знания обобщены в многочисленных обзорах методов оценки окисления и самовозгорания углей [14, 16–22].

Рассматривая множество предложенных теорий, в общем виде механизм окисления формулируется следующим образом. На первом этапе молекулы кислорода адсорбируются на активных участках поверхности угля с образованием уголь-

Таблица 1. Химико-технологические характеристики угля марки Д

Петрографический анализ, %				Технический анализ, %			Элементный состав, % на <i>daf</i>				Удельная поверхность S_{BET} , см ² /г
показатель отражения витринита R_o	витринит Vt	семивитринит Sv	инертинит I	влажность W^a	зольность A^d	выход летучих веществ V^{daf}	C	H	O	N+S	
0.50	76	3	21	5.0	4.4	43.5	77.6	5.8	13.6	3.0	26.75

кислородных комплексов, которые при дальнейшем окислении переходят в пероксидные и гидропероксидные соединения. Ввиду неустойчивости эти соединения распадаются с образованием радикалов, газообразных продуктов (H_2O , CO_2 , CO) и кислородсодержащих функциональных групп. Процесс окисления имеет радикально-цепной характер, количество кислородсодержащих групп (гидроксильных, карбоксильных, карбонильных) периодически изменяется [10, 13]. При определенных условиях (влияние температуры, влажности, фракционного состава, продолжительности контакта и др.) течение процесса может ускоряться и распространяться с поверхности в глубь частицы или слоя угля.

Отследить и оценить эти процессы в шахте или в условиях карьерной выработки весьма проблематично. Для ускорения медленных гетерогенных окислительных реакций в лабораторных условиях зачастую используют термическое стимулирование окисления угольного порошка при температурах 70–250°C [10, 13]. Вместе с тем с увеличением скорости процесса теряется информация о первичных превращениях в составе органической массы угля (ОМУ) при контакте с кислородом. На кинетических кривых отсутствует индукционный период [13]. Имеющаяся информация об изменении технологических свойств углей при окислении (зольность, влажность, теплота сгорания, спекаемость) [10, 15], заложенная в основу технологических регламентов по хранению на складах, учитывает уже глубокие преобразования в объеме угольного вещества. При этом первые изменения в поверхностном слое угольных частиц (или слоев) не оказывают ощутимого влияния на интегральные технологические характеристики угля.

Помимо этого, интерпретацию и изучение начальных стадий окисления осложняет отсутствие достоверных сведений о первичности исходной пробы, исключающей возможность предварительного контакта образцов с воздушной средой. Использование способов упаковки исследуемого материала в герметичные пакеты на месте отбора, опарафинивания, отделения в лаборатории контактировавшего слоя, измельчения, приготовления и хранения пробы с продувкой инертным га-

зом не исключает вероятности контакта угля с воздухом на каких-либо этапах и впоследствии использования для кинетических исследований уже поверхностно-окисленного угля.

В ФИЦ УУХ СО РАН разработаны способы бесконтактного с воздухом отбора, доставки и разделки угольных проб, которые могут позволить в лабораторных условиях оценить изменения, которые происходят с ОМУ в первые моменты взаимодействия вскрытой активной угольной поверхности с кислородом.

Цель данной работы – оценить изменения в составе ОМУ при первичном контакте с воздушной средой, используя бесконтактные с воздухом методы отбора и разделки пробы.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве образца для исследования начальной стадии окисления использовался уголь марки Д (длиннопламенный) одного из перспективных месторождений республики Хакасия. Химико-технологическая характеристика угля приведена в табл. 1. Интерес к длиннопламенному углю данного месторождения республики Хакасия обусловлен его аномально высокой по сравнению с низкометаморфизованными каменными углями других бассейнов сорбционной способностью ($S_{BET} = 25–50$ м²/г) (табл. 1), вследствие чего он отличается повышенной склонностью к самовозгоранию при отработке пластов, складировании и транспортировке.

Пробу угля отбирали со свежееобнаженной поверхности угольного пласта в виде крупных кусков (150–200 мм). Образцы помещали в герметично закрывающийся, заполненный инертным газом и вакуумированный пластиковый контейнер. Таким образом обеспечивали минимальный контакт угля с атмосферным кислородом и исключали неконтролируемое окисление основной массы отобранной пробы. При доставке в лабораторию контейнер с углем через приемный шлюз помещали в заполненный инертным газом (азот особой чистоты ТУ 2114-003-05758954-2007) перчаточный бокс. Наличие кислорода в боксе и приемных шлюзах контролировали датчиком кислорода (газоанализатор ЭЛАН плюс, ЭКО-ИНТЕХ

(Россия), точность измерения 0.005%). В герметичном перчаточном боксе в чистой инертной газовой среде проводили распаковку угля и все подготовительные операции для анализа нативного угля: откалывание внешней поверхности крупных кусков для удаления частично окисленного слоя угля, измельчение, рассев по классам крупности, взвешивание угольных проб, заполнение пробирок, ампул и кювет для последующих исследований, таблетирование угольного порошка и т.д. Внешнюю и избыточную влагу у нативного угля удаляли вакуумированием в инертной среде в приемном шлюзе перчаточного бокса.

Все методы анализа (если не указано дополнительно) выполнены с использованием мелкодисперсной фракции угля крупностью <0.1 мм.

Вскрытие ампул с пробами проводили в анализаторе спектрометра или непосредственно перед выполнением анализа. Предполагалось, что за короткий промежуток времени (не более 1 мин) пребывания угля на воздухе между вскрытием герметичной, заполненной азотом тары и началом анализа заполненные инертным газом поры и, соответственно, активные центры на поверхности угля еще находятся в неактивированном состоянии.

Кислородсодержащие (ОН+СООН)-группы анализировали рН-метрическим методом (рН-метр 150МИ, Россия) ионным обменом с гидроксидом натрия.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Люмекс Инфралюм ФТ-08 с приставкой диффузного отражения *PIKE Easydiff* в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. ИК-спектральный параметр K_o (показатель окисленности) определяли по отношению суммарной интенсивности (суммы интегральных оптических плотностей (D)) полос поглощения (п.п.) карбоксильных (1710 см^{-1}) и фенольных + эфирных (1260 см^{-1}) групп к сумме D C_nH_x -алифатических (2920 см^{-1}) и C_nH -ароматических (3040 см^{-1}) групп:

$$K_o = (D_{1710} + D_{1260}) / (D_{2920} + D_{3040}).$$

Регистрацию спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выполняли на ЭПР-спектрометре *Bruker EMX micro 6/1* в прямоугольном резонаторе при комнатной температуре в атмосфере азота. Расчет числа парамагнитных центров (ПМЦ) проводили методом сравнения со стандартом (ионы Mn^{2+} в MgO). Основные настройки прибора при регистрации спектра: разворотка магнитного поля 100 Гс ; частота микроволнового излучения $\approx 9.85\text{ ГГц}$; мощность СВЧ-генератора 1.85 мВт ; частота модуляции 100 кГц ; амплитуда модуляции 1 Гс ; константа времени 40.96 мс ; время преобразования 15 мс ; время сканирования 60 с . Регистрацию и анализ спектров проводили с использованием пакета программ

WinEPR. ЭПР-спектры были подвергнуты интегрированному разложению в программе *Origin 8*.

^{13}C ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе *Bruker Avance III 300 W* на частоте 75 МГц с применением стандартной методики кросс-поляризации и вращением под магическим углом (*CPMAS*). Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров с использованием программы *Dmfit*. На спектрах выделяли диапазоны, соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, м.д.: ($187\text{--}171$) – атомы углерода карбоксильных групп и их производных (COO-); ($171\text{--}148$) – атомы углерода ароматических систем, связанные с атомом кислорода (C_{ar}O); ($148\text{--}129$) – атомы углерода конденсированных ароматических систем (C_{ar}); ($129\text{--}93$) атомы углерода ароматических систем с незамещенным атомом водорода ($\text{C}_{H,ar}$); ($93\text{--}67$) – атомы углерода алифатических структур, связанные с атомом кислорода (C-O-C); ($67\text{--}51$) – атомы углерода метильных групп, связанные с атомом кислорода (O-CH_3); ($51\text{--}25$) – атомы углерода метиленовых фрагментов (CH_2); ($25\text{--}0$) – атомы углерода метильных групп (CH_3). На основании анализа спектров определены значения нормализованных интегральных интенсивностей основных типов углеродных структур [23]. Степень ароматичности углей рассчитывали по формуле: $f_a = (\text{C}_{ar}\text{O} + \text{C}_{ar} + \text{C}_{H,ar}) / 100$.

Для определения угла смачивания поверхности угля использовали способ приготовления образца прессованием порошкообразной пробы под давлением 700 МПа в брикет цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 5 мм . Брикет закрепляли на предметном стекле, горизонтально выравнивали и через капилляр подводили к исследуемой поверхности каплю жидкости. Равновесную форму и краевой угол сцепления капли с поверхностью угля регистрировали с помощью микроскопа, снабженного видеокамерой [24]. Для обеспечения воспроизводимости результатов использовали не менее 5 образцов угля и многократное закрепление капли. Относительная ошибка определения для разных способов подготовки поверхности составила $5\text{--}10\%$. В качестве образцов сравнения использовали брикеты из нативного угля, полученные в инертной атмосфере: непосредственно после извлечения из бокса и выдержанные в течение определенного времени в контакте с воздухом.

Анализ газообразных продуктов окисления угля определяли хроматографически с использованием газового хроматографа “Хроматэк – Газохром 2000”. Пробу газа (1 см^3) с определенной периодичностью отбирали из герметичных сосудов (100 мл), заполненных воздухом и содержащих одинаковую навеску подготовленного в инертной

Таблица 2. Результаты химического и ЭПР-спектрального анализа угля марки Д

Продолжительность контакта с O ₂ , сут	Количество (ОН + СООН)-групп, мг-экв/г	Количество ПМЦ N, спин/г	g-фактор	Интенсивность пика, отн. ед.	Ширина линии, Гс
0	0.45	$4.40 \cdot 10^{19}$	2.0031	$6.647 \cdot 10^5$	3.97
1	0.35	$7.14 \cdot 10^{19}$	2.0031	$1.373 \cdot 10^6$	4.17
4	0.25	$7.25 \cdot 10^{19}$	2.0030	$1.223 \cdot 10^6$	4.34
7	0.37	$5.92 \cdot 10^{19}$	2.0031	$1.376 \cdot 10^6$	4.18

среде нативного угля (5 г) крупностью 1–3 мм. Газовую пробу вводили в кран-дозатор анализатора для разделения смеси на хроматографиче-

ских колонках. Обработка спектров осуществлялась с использованием программы Хроматэк-Аналитик.

Анализ образцов всеми перечисленными методами анализа осуществлялся в течение первых 7 сут нахождения угля в воздушной среде при комнатной температуре и влажности, близким к стандартным условиям.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Среди множества современных физико-химических методов анализа состава и структуры углей метод ЭПР-спектроскопии характеризуется широкими возможностями изучения различных типов взаимодействия на начальном этапе, в том числе низкотемпературного окисления углей. Анализируемыми параметрами являются ширина и форма линии ЭПР-спектра, средняя интенсивность сигнала, величина фактора спектроскопического расщепления (*g*-фактора), а также расчетное количество парамагнитных центров ПМЦ.

ЭПР-спектр нативного длиннопламенного угля имеет гладкий профиль, слагающийся из суперпозиции сигналов нескольких типов радикалов. Гладкая форма линии профиля свидетельствует о наличии стабильных радикалов в структуре угля [25]. Спектр имеет форму Лоренца, характеризуется *g*-фактором, равным ~2.0031, шириной линии $\Delta H = 3.97$ Гс и количеством ПМЦ $N = 4.40 \cdot 10^{19}$ спин/г (табл. 2). Значение *g*-фактора связано с окружением радикала неспаренными электронами и может быть использовано в качестве определения типа радикальных структур. Исходный ЭПР-спектр угля интегрируется на две лоренцевы составляющие, позволяющие судить о существовании не менее двух типов ПМЦ – с $g = 2.0050$ (электроны локализованы на атоме кислорода) и с $g = 2.0029$ (электроны локализованы на атоме углерода) [13, 25, 26]. Количество ПМЦ второго типа превышает число ПМЦ первого типа на порядок (рис. 1), что указывает на доминирующий вклад стабильных углеводо-

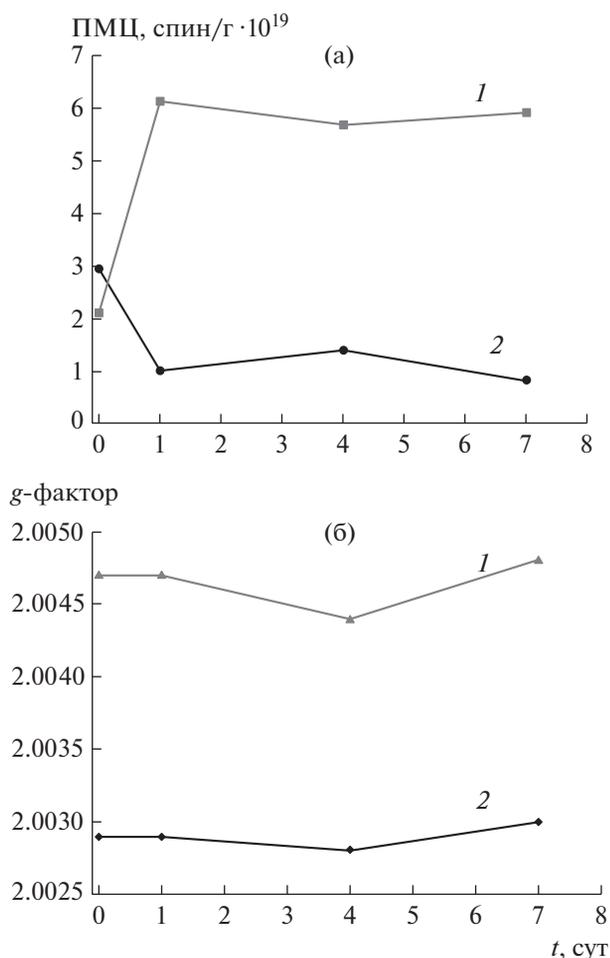


Рис. 1. Изменение количества ПМЦ (а) и *g*-фактора (б) первого (электроны, локализованные на атомах кислорода) (1) и второго (электроны локализованы на атомах углерода) (2) типов по данным ЭПР-спектроскопии угля марки Д при его низкотемпературном окислении в воздушной среде.

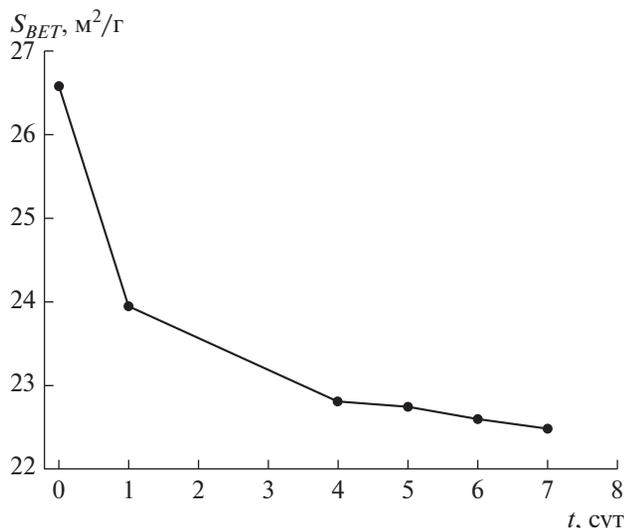


Рис. 2. Изменение удельной поверхности (по азоту) угля марки Д при его низкотемпературном окислении в воздушной среде.

родных радикалов в химический состав поверхности нативного низкотемпорфизованного угля марки Д.

При попадании нативного угля в кислородсодержащую среду запускаются процессы сорбции кислорода угольной поверхностью и развитие радикально-цепных окислительных реакций. Это отражается в существенном снижении величины удельной поверхности, определяемой по сорбции азота (S_{BET}) (рис. 2). По-видимому, этому способствуют блокировка физически адсорбированным кислородом адсорбционных центров на внутренних стенках пор, а также стерические препятствия, создаваемые газу-сорбату (азоту) продуктами хемосорбции – поверхностными кислородсодержащими группами. По данным ЭПР-спектроскопии, по истечении первых суток нахождения угля Д в воздушной среде наблюдается интенсивный рост числа ПМЦ, обусловленный более чем трехкратным увеличением концентрации кислородсодержащих радикалов (g_1) и двукратным превышением количества углеводородных радикалов (g_2). Рост числа ПМЦ оказывает влияние на увеличение интенсивности и уширение линии ЭПР-спектра (рис. 1, табл. 2).

Увеличение количества ПМЦ, отвечающих СН- и СН₂-радикалам (g_2), на раннем этапе контактирования угля с воздушной средой, вероятно, связано с вовлечением углеводородных фрагментов ОМУ в реакции цепного окисления. По данным ИК-спектроскопии в первые сутки окисления фиксируется уменьшение относительного содержания СН_n-алифатических (2920, 1380 см⁻¹) и в меньшей степени СН-ароматических (3040,

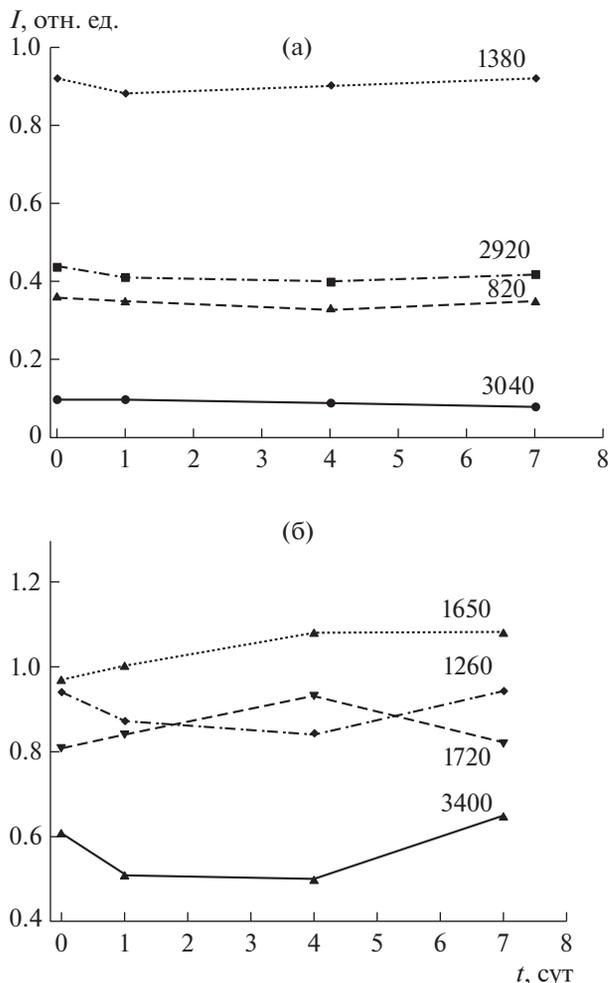


Рис. 3. Изменение интенсивностей (I , отн. ед.) полос поглощения (см⁻¹) углеводородных (а) и кислородсодержащих (б) фрагментов в ИК-спектрах угля марки Д при его окислении в воздушной среде.

820 см⁻¹) групп (рис. 3). Стремительный рост кислородсодержащих радикалов (g_1) может быть обусловлен активацией ОН- и С–О-групп, на что указывает снижение интенсивности поглощения фенольных (3400 см⁻¹) и эфирных (1260 см⁻¹) групп (рис. 3, табл. 2). Результатом окислительных преобразований на начальном этапе является накопление карбонильных (1650 см⁻¹) и карбоксильных (1720 см⁻¹) групп.

По достижении 4 сут скорость окисления угольной поверхности замедляется (рис. 1–3). Количество ПМЦ, соответствующих кислородсодержащим (g_1) и углеводородным (g_2) радикалам, изменяется незначительно (рис. 1, а), что может быть связано как с образованием новых радикалов алкильных и кислородных групп, так и с их вовлечением в реакции окисления. Изменение значений g -фактора указывает на то, что в про-

Таблица 3. Результаты газового анализа продуктов низкотемпературного окисления угля марки Д (фракция 1–3 мм)

Продолжительность окисления, сут	Состав газовой фазы, отн. %					Константа скорости окисления, мг/г·ч
	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	H ₂	
0 (воздух)	78.9564	20.9456	0	0.0972	0.0008	0
1	79.7368	20.0783	0.0061	0.1779	0.0009	0.013
4	80.8738	18.7642	0.0188	0.3422	0.0010	0.008
7	80.9544	18.6571	0.0202	0.3671	0.0012	0.005

цессе низкотемпературного окисления угля образовались новые радикалы, имеющие структуру, отличную от радикалов, первоначально существующих в угле. Снижение значений g -фактора с 2.0050 до 2.0047 (g_1) и с 2.0029 до 2.0027 (g_2) (рис. 1, б) может быть обусловлено уменьшением числа радикалов с локализацией электрона на атоме кислорода (например, феноксильных или алкилэфирных) и относительным увеличением количества стабильных углеводородных радикалов [25, 26]. Изменения химического состава поверхности угля на данном этапе связано, главным образом, с взаимопревращением периферийных функциональных групп (рис. 3).

По достижении 7 сут процесс стабилизируется (рис. 1–3). Концентрация ПМЦ, характеризующих электроны, локализованные на кислородных атомах (g_1), держится около постоянного уровня; число ПМЦ, соответствующих углеводородным радикалам (g_2), понижается (рис. 1, а). Это становится возможным благодаря одновременно образованию новых радикалов, их рекомбинации и гибели при формировании периферийных функциональных групп и газообразных продуктов, а также за счет перехода процесса с поверхности частиц в область пористого пространства угля (медленная диффузионная стадия). Снижение удельной поверхности (S_{BET}), которое отмечалось на начальной стадии взаимодействия угля с кислородом воздуха, на этом этапе существенно замедляется (рис. 2).

Наиболее эффективным способом контроля развития процесса окисления является анализ изменений в составе газообразных продуктов взаимодействия угля с кислородом воздуха. Методом газовой хроматографии появление оксидов углерода в составе газовой среды регистрируется уже в первые сутки контакта угля с кислородом (табл. 3). По мере продолжительности окисления концентрация CO и CO₂ возрастает, а наибольшая ин-

тенсивность их выделения соответствует 4 сут пребывания нативного угля на воздухе. Наряду с кислородсодержащими газами в составе продуктов окисления угля также отмечается повышение концентрации водорода. Выделение CO₂, CO и H₂ наряду с H₂O связывают с разложением пероксидов – первичных продуктов окисления углей [13, 26]. Константа скорости процесса окисления, рассчитанная по методике [27], имеет максимальные значения (0.013 мг/г·ч) на начальном этапе и существенно снижается с повышением времени контакта нативного угля с воздухом. Это означает, что первоначальное поглощение кислорода происходит с высокой скоростью, которая со временем снижается из-за утрачивания доступных реакционноспособных центров.

Несмотря на то что метод ядерного магнитного резонанса регистрирует эффекты в объеме угольного вещества, для оценки вклада поверхностных эффектов окисления результаты ¹³C ЯМР-спектроскопии оказались не менее информативны, чем данные ИКС- и ЭПР-спектроскопии (табл. 4). Однако при этом периодичность изменения структурных фрагментов ОМУ не совпадает по времени с данными ЭПР- и ИК-спектроскопии (рис. 2–5). Согласно результатам ЯМР ¹³C, основные изменения в ОМУ при низкотемпературном окислении связаны с уменьшением относительного содержания эфирных (ОСН₃, С–О–С) групп. При этом суммарное количество алифатических СН₃- и СН₂-алкильных групп изменяется незначительно, что указывает на первичные преобразования главным образом кислородных атомов структурных единиц ОМУ. Ароматические структурные фрагменты также устойчивы к воздействию молекулярного кислорода при температуре окружающей среды, степень ароматичности угля в рамках продолжительности эксперимента остается практически неизменной. Количество фенольных групп убывает, а

Таблица 4. Параметры фрагментарного состава угля марки Д по данным ¹³С ЯМР-спектрального анализа

Продолжительность контакта с O ₂ , сут	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %								
	CH ₃	CH ₂	OCH ₃	C _{ar} -O	C _{ar} -H	C _{ar} -C	C _{ar} -O	COO-	f _a
0	2.85	24.88	1.60	0.95	40.05	22.59	5.55	1.53	0.68
1	3.00	24.88	1.28	0.89	39.99	22.89	5.49	1.58	0.68
4	3.22	24.86	1.35	0.74	40,10	22.88	5.04	1.81	0.68
7	3.06	24.94	1.35	0.78	40.14	22.77	5.72	1.24	0.69

карбоксильных — возрастает. Таким образом, можно полагать, что в структуре низкотемпорфизованного длиннопламенного угля активными

центрами к взаимодействию с кислородом при температуре окружающей среды являются периферийные алкилэфирные и фенольные группы, что согласуется с данными ИК-спектроскопии и химического анализа.

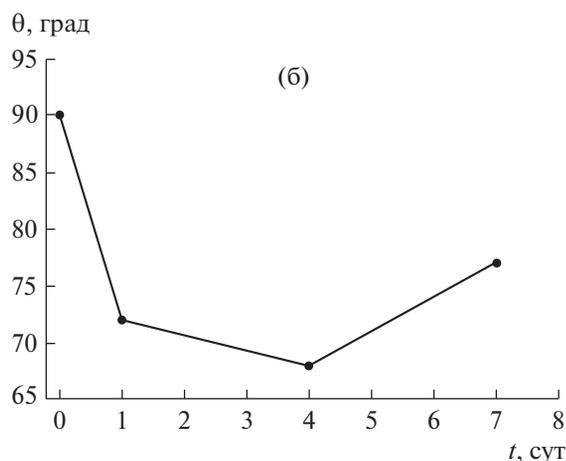
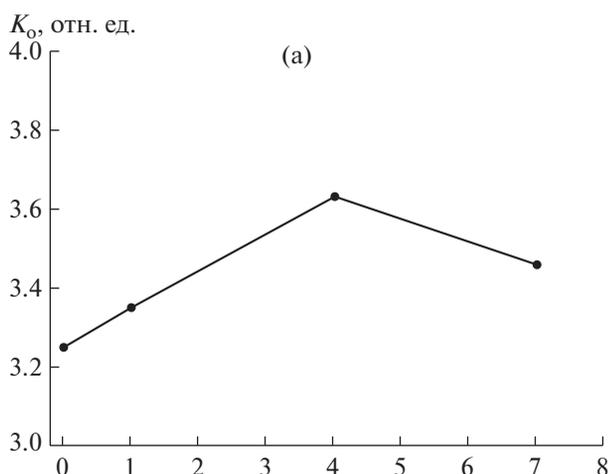
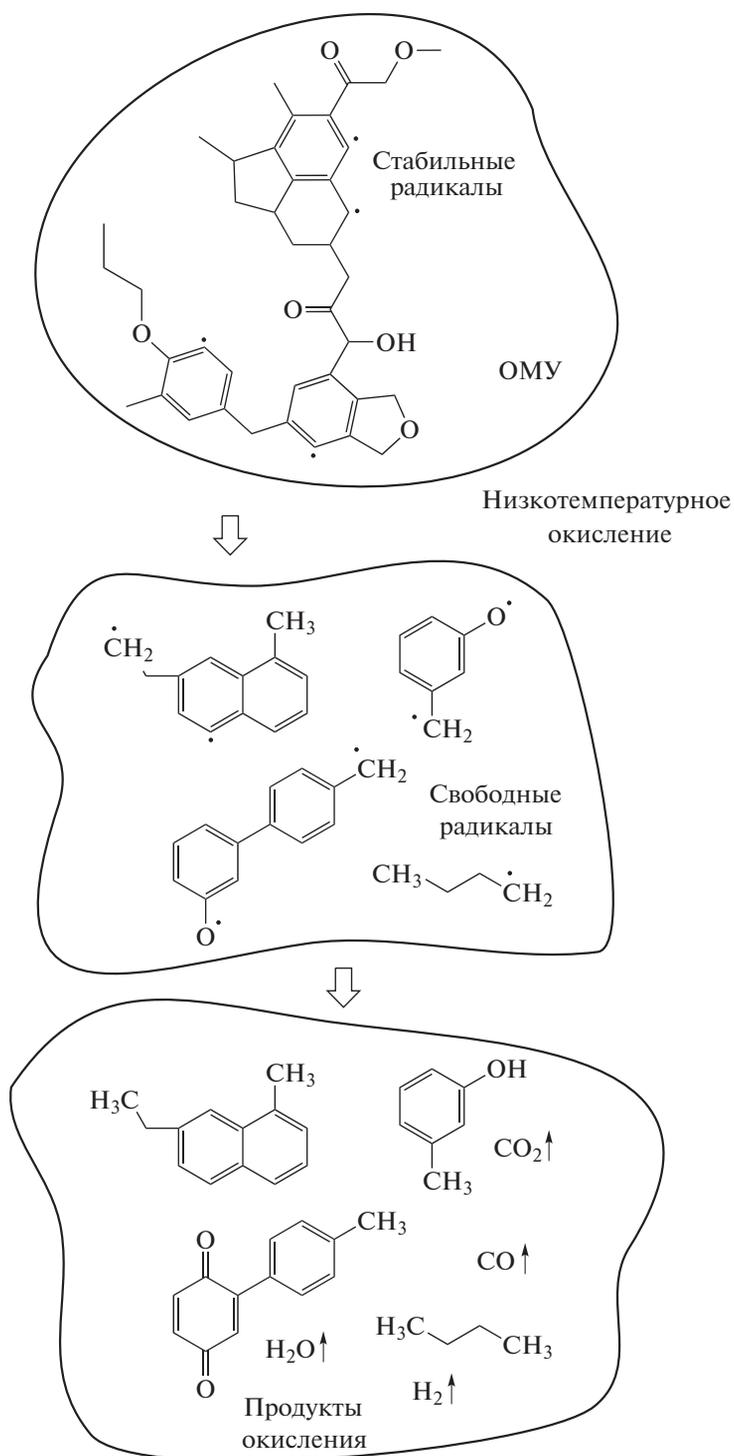


Рис. 4. Изменение ИК-спектрального параметра K_o (степень окисленности) (а) и угла смачивания поверхности θ (б) угля марки Д при его низкотемпературном окислении в воздушной среде.

Изменение функционального состава О-групп в поверхностном слое угольных частиц оказывает влияние на смачиваемость угля — параметр, от которого зависит взаимодействие угля с жидкостями различного состава, в том числе ингибиторами процессов самовозгорания в шахте. Метод определения смачиваемости угольной поверхности оказался весьма чувствительным для фиксации и анализа результатов начального окисления. Краевой угол смачивания θ изменяется антибатно с ИК-спектральным показателем окисленности (K_o), определенным по отношению суммарных интенсивностей п.п. кислородсодержащих и углеводородных фрагментов ОМУ (рис. 4). С увеличением степени окисленности поверхностного слоя угля на начальном этапе его взаимодействия с воздушной средой смачиваемость возрастает (угол смачивания снижается). После стабилизации процесса и изменения функционального состава (перераспределение количества ОН- и СООН-групп (рис. 3)) по достижении 4 сут пребывания угля на воздухе угол смачивания вновь повышается, т.е. гидрофобность поверхности возрастает.

Установленные изменения состава структурных фрагментов угля в первые несколько суток его нахождения в воздушной среде не оказывают ощутимого влияния на изменение интегральных технологических характеристик угля — выхода летучих веществ, зольности, спекаемости, теплоты сгорания и т.д., и не могут быть идентифицированы стандартными методами определения окисленности углей (петрографический, щелочной), поскольку ограничены тонким поверхностным слоем.



Схема

С учетом сформированных представлений о молекулярной структуре низкометаморфизованных углей [16], по аналогии с [25] проиллюстрировать изменения, протекающие в составе ОМУ

на начальной стадии низкотемпературного окисления, можно на примере схемы с участием исходных реакционноспособных стабильных радикалов и структурных фрагментов ОМУ (схема).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ изменения химического состава поверхности и продуктов низкотемпературного окисления нативного угля позволяет полагать, что инициирование окислительных радикальных реакций начинается уже в момент высвобождения (раскрытия) нативной поверхности с участием стабильных радикалов, присутствующих в структуре угля. Процессы окисления запускаются с образования свободных радикалов и их взаимодействия с сорбированным на поверхности угля кислородом. Ввиду гетерофазности течения процесса, ограниченного толщиной диффузионного слоя, продолжительного развития цепи, по-видимому, не происходит. Свободные радикалы на обнаженной поверхности угля рекомбинируют с образованием газообразных продуктов, стабильных радикалов и макромолекулярных кислородсодержащих фрагментов (функциональных групп). В случае длиннопламенного угля доминирующая роль реакций с образованием свободных радикалов утрачивает свое значение спустя 24 ч пребывания угля в воздушной среде. Далее следуют реакции, связанные с взаимопревращением периферийных функциональных групп. По достижении 7 сут процесс окисления замедляется и для его дальнейшего развития требуется воздействие внешних физико-химических факторов, способствующих повторной активации стабильных радикалов (увлажнение, измельчение, температура, УФ-излучение и т.д.).

Для низкотемпературного длиннопламенного угля наиболее активными к взаимодействию с сорбированными на поверхности молекулами кислорода, вероятно, являются кислородсодержащие радикалы алкилэфирных и фенольных групп и алкильные радикалы.

Угли с повышенной пористостью характеризуются высокой скоростью развития окислительных процессов на начальной стадии низкотемпературного окисления вследствие свободной диффузии окислителя в глубь пористого пространства.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в выполнении физико-химических методов анализа: вед. инж. Т.А. Папиной, А.В. Аникиной, Е.С. Непеиной (ИУ ФИЦ УУХ СО РАН), к.ф.-м.н. С.А. Созинову (ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мефферт Б.В.* О выветривании минерального угля. Тр. Геологического комитета. Новая серия. Вып. 60. Санкт-Петербург: Тип. М.М. Стасюлевича, 1910. 89 с.
2. *Стадников Г.Л.* Происхождение углей и нефти. М.: Госхимтехиздат, 1933. 222 с.
3. *Крым В.С.* Химия твердого топлива. Ч. 1. Ископаемые угли. Харьков: ДНТУ ОНТИ НКТП, Гос. научно-техн. изд-во Украины, 1934. 286 с.
4. *Тронов Б.В.* Окисление углей кислородом воздуха / Матер. для участников Всес. совещ. по подземным пожарам. М.: Полиграфкнига, 1941. 28 с.
5. *Караваев Н.М.* Химия твердого топлива. Сб. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. 408 с.
6. *Аммосов И.И., Еремин И.В.* Трещиноватость углей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 110 с.
7. *Веселовский В.С.* Химическая природа горючих ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 424 с.
8. *Хрисанфова А.И., Шубников А.К., Захаров А.Н., Гусев Р.П.* Ингибиторы для борьбы с окислением и самовозгоранием ископаемых углей. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 137 с.
9. *Кухаренко Т.А.* Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972. 216 с.
10. *Саранчук В.И.* Окисление и самовозгорание угля. Киев: Наук. думка, 1982. 166 с.
11. *Проскураков В.А., Чистяков А.Н.* // ХТТ. 1972. № 2. С. 82.
12. *Камнева А.И., Александров И.В.* // ХТТ. 1977. № 4. С. 105.
13. *Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф.* Структура ископаемых углей и их способность к окислению. Киев: Наук. думка, 1980. 168 с.
14. *Улановский М.Л.* // Кокс и химия. 2012. № 7. С. 5.
15. *Мирошниченко Д.В., Кафтан Ю.С.* // Кокс и химия. 2017. № 5. С. 2.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X17050052>
16. *Krevelen Dirk W. van.* Coal: typology, physics, chemistry, constitution. Amsterdam, New York: Elsevier, 1993. 979 p.
17. *Wang H., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2003. V. 29. P. 487.
18. *Taraba B., Pavelek Z.* // Fuel. 2014. V. 125. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.024>
19. *Onifade M., Genc B.* // Int. J. Mining Sci. Technol. 2020. V. 30. P. 303.
<https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2020.03.001>
20. *Кузнецов П.Н., Малолетнев А.С., Исмагилов З.Р.* // Химия в интересах устойчивого развития, 2016. Т. 24. С. 335.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20160308>

21. Энштейн С.А., Монгуш М.А., Нестерова В.Г. // ГИАБ. 2008. № 12. С. 211.
22. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Майоров А.Е. // Кокс и химия. 2020. № 5. С. 12.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X20050063>
23. Rausa R., Calemma V., Ghelli S., Girardi E. // Fuel. 1989. V. 68. N. 9. P. 1168.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90190-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90190-7)
24. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Харлампенкова Ю.А., Созинов С.А. // Кокс и химия. 2019. № 12. С. 2.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X19120081>
25. Cai Ji., Yang Sh., Zheng W., Song W., Gupta R. // Fuel. 2021. V. 292. 120256.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120256>
26. Green U., Aizenshtat Z., Ruthstein Sh., Cohen H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 13046.
<https://doi.org/10.1039/c2cp41696d>
27. 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.