

# МЕХАНИЗМ АКТИВАЦИИ УГЛЕЙ НИЗКОЙ И ВЫСОКОЙ СТАДИЙ МЕТАМОРФИЗМА ПРИ ИХ ОКИСЛЕНИИ В СИСТЕМАХ УГОЛЬ — КОН — O<sub>2</sub>

Е. С. Рудаков, В. А. Кучеренко, В. Ф. Ануфриенко, В. А. Полубояров, В. А. Сапунов

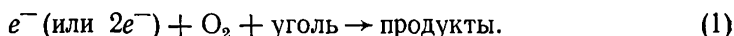
Эффект активации антрацита при обработке его гидроксидом калия был обнаружен ранее [1]. Введение щелочи до 3 моль·кг<sup>-1</sup> позволяет более чем в 10 раз повысить количество поглощенного кислорода за 1—7 ч. Одновременно обнаружено, что щелочная обработка приводит к появлению неизвестных широких линий в ЭПР-спектрах.

С целью исследования механизма щелочной активации, природы образующихся парамагнитных центров и их роли в каталитических процессах в настоящей работе изучена кинетика окисления активированных углей в зависимости от степени метаморфизма (СМ) угля и их спектры ЭПР. Образцы генетически однородных углей Донбасса были отобраны из свежевскрытых пластов (каменных — *l<sub>4</sub>*, антрацита — *h<sub>8</sub>*). Обрабатывали угли щелочами по методу [1], окисляли — в реакторе со взвешенным слоем и циркуляцией O<sub>2</sub> [2].

Активность образцов оценивали с помощью коэффициента активации  $K_{\tau} = G/G_0$ , где  $G$  и  $G_0$  — количества кислорода, прореагировавшего с активированным и неактивированным образцами. Ошибка определения  $K_{\tau}$  не превышала 10 %. Спектры ЭПР регистрировали радиоспектрометром IES-3BX. Содержание в углях поверхностных фенольных групп определяли по методу [3], кетонных — по [4].

Исследование систем уголь — КОН — O<sub>2</sub> позволило установить экстремальную зависимость активирующей способности гидроксида калия от степени метаморфизма угля (таблица). Значения  $K_{\tau}$ , количественно характеризующие активацию, для всех углей лежат в области  $K_{\tau} \geq 1$ , максимальны на краях ряда метаморфизма — для длиннопламенного угля ( $K_{\tau} = 1,4$ ) и антрацита ( $K_{\tau} = 1,9$ ) — и минимальны в середине этого ряда. Существенно, что минимум, найденный для коксового угля, в пределах точности опытных данных соответствует отсутствию эффекта щелочной активации:  $K_{\tau} = 1$  (рис. 1).

Эти и приведенные ниже данные позволяют предположить, что окисление углей, активированных щелочами, протекает по схеме сопряженного окисления:



Электроны для активации кислорода берутся также из угля, но пути их появления различны для углей низкой и высокой СМ. Поэтому можно говорить о двух путях или механизмах активации (I или II).

Изменение активности углей в реакции с O<sub>2</sub> (300°,  $\tau = 1$  ч)

| Марка угля | СГ, % | Содержание групп, мг·экв·г <sup>-1</sup> |          | G    | G <sub>0</sub> | K <sub>τ</sub> |
|------------|-------|--|----------|------|----------------|----------------|
|            |       | фенольных                                | кетонных |      |                |                |
| Д          | 80,0  | 2,1                                      | 0,18     | 2,38 | 1,70           | 1,4            |
| Г          | 81,0  | 1,2                                      | 0,16     | 2,10 | 1,68           | 1,3            |
|            | 83,5  | 0,3                                      | 0,12     | 1,43 | 1,30           | 1,1            |
| Ж          | 85,0  | 0,15                                     | 0        | 1,17 | 1,08           | 1,1            |
| К          | 86,4  | 0,06                                     | 0        | 0,94 | 0,94           | 1,0            |
| ОС         | 90,0  | 0  | 0        | 0,70 | 0,61           | 1,2            |
|            | 90,8  | 0  | 0        | 0,63 | 0,59           | 1,1            |
| Т          | 91,2  | 0  | 0        | 0,61 | 0,39           | 1,6            |
| А          | 94,6  | 0  | 0        | 0,31 | 0,16           | 1,9            |

Механизм I имеет место в области низкой СМ и связан с присутствием в углях функциональных групп, в первую очередь ОН-кислотных (фенольных) и СН-кислотных (кетонных). При щелочной обработке могут протекать известные реакции образования фенолят- и енолят-анионов, которые имеют невысокие значения потенциалов ионизации и

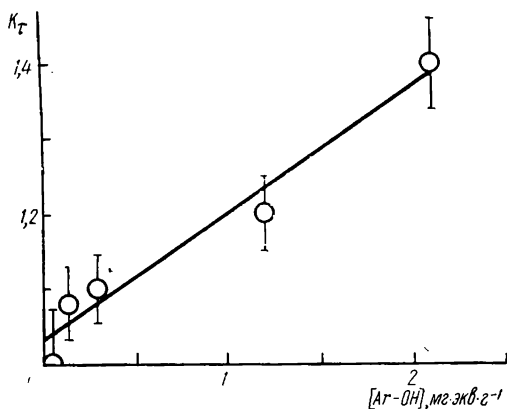
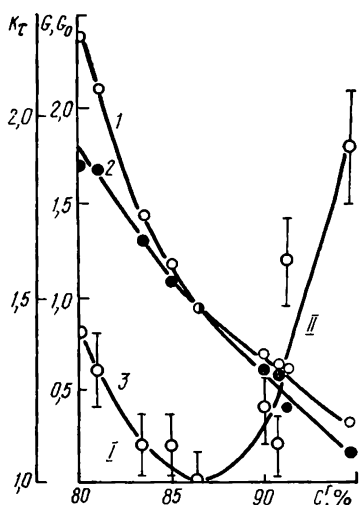
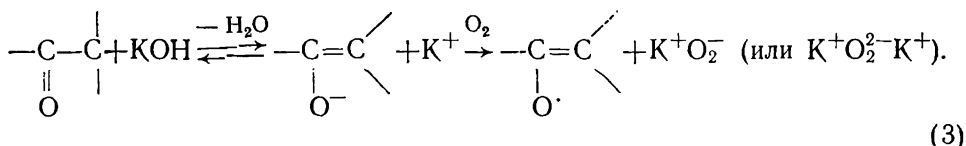
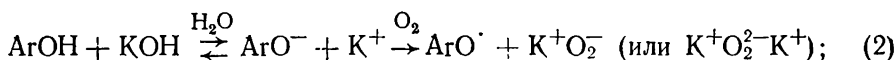


Рис. 1. Зависимость  $G$ ,  $G_0$  (1, 2) и  $K_\tau$  (3) от содержания углерода  $C^r$ .

Рис. 2. Зависимость  $K_\tau$  от содержания фенольных групп  $[Ar-OH]$  в области механизма I.

служат донорами электронов. В результате происходит одно- или двух-электронная активация кислорода, например,



После накопления в системе радикалов по реакциям (2) и (3) последующее окисление протекает через образование перекисных радикалов, как обычно предполагают для неактивированных углей [5]. В согласии с модельными реакциями (2) и (3) в области механизма I (рис. 1, ветвь I) снижение коэффициента активации  $K_\tau$  сопровождается пропорциональным снижением содержания фенольных и кетонных функций (см. таблицу), например

$$K_\tau = 1,03 + \gamma [Ar - OH], \quad (4)$$

причем  $\gamma = 0,17 \text{ г} \cdot \text{мг} \cdot \text{экв}^{-1}$  (рис. 2). В угле марки К ( $C^r = 86,4 \%$ ), когда  $K_\tau = 1$ , содержание фенольных и кетонных групп также близко к нулю.

Угли высокой СМ резко выпадают из этих зависимостей (рис. 1, ветвь II). Особенно это относится к антрациту, который не содержит указанных групп, но проявляет наибольшую активность ( $K_\tau = 1,9$ ). В этой области реализуется иной путь поставки электронов (механизм II), связанный, вероятно, с образованием устойчивых промежуточных комплексов ( $K^+ - \text{уголь} - e^-$ ) ионов металла с графитоподобными полиареновыми макромолекулами (ГПМ). Обозначим их  $A_n$ :



Чем больше среднее число  $n$  ареновых фрагментов в ГПМ, тем ниже их потенциал ионизации и тем, вероятно, больше стабильность комплексов и активационный эффект. В результате на зависимости  $K_t$  от  $CM$  появляется ветвь II (см. рис. 1): активационный эффект растет в ряду углей  $K < OC < T < A$  с ростом  $CM$ .

В области II кажется очень вероятной многоэлектронная активация кислорода вплоть до переноса на  $O_2$  четырех электронов.

Теперь легко понять отсутствие активации для углей средней  $CM$ : механизм I в этой области почти не действует из-за сильно сниженного

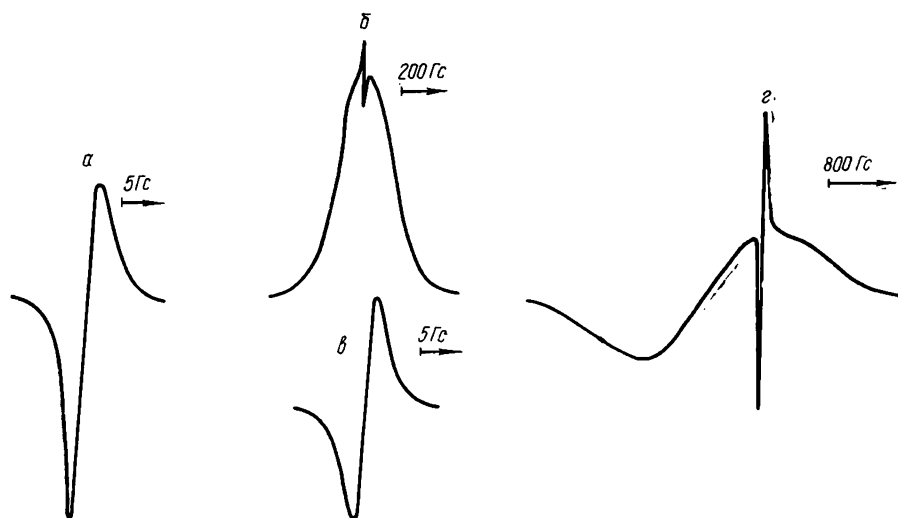


Рис. 3. Спектры ЭПР антрацита (77 К, вакуум):  $a$  — исходный;  $b$ ,  $c$  — обработанный КОН, узкий и широкий, соответственно;  $c$  — обработанный КОН и прогретый.

содержания активных функциональных групп, а механизм II еще не вступил в силу вследствие недостаточной высокой графитизации полиареновых фрагментов. Значения  $K_t$  растут с ростом содержания КОН и в области II [1], и в I.

Получить дополнительные данные о механизме активации в области II удалось с помощью ЭПР-измерений. После обработки антрацита щелочью ( $1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ ), сушки и прогрева при  $250^\circ$  наряду с узким ЭПР-сигналом антрацита обнаружены не известные ранее широкие сигналы (рис. 3), имеющие необычные характеристики: большую интегральную интенсивность, составляющую примерно  $10^{21}$  спин  $\cdot \text{г}^{-1}$  и отвечающую по порядку величины количеству введенной щелочи; высокие значения  $g$ -фактора ( $2,020$ — $2,500$ ), а также рост  $g$ -фактора и интенсивности с понижением температуры измерений от  $300$  до  $77$  К.

Эти необычные ЭПР-спектры, по нашему мнению, можно отнести к комплексам  $K^+ - \text{уголь} - e^-$ , если предположить, что электроны в них принадлежат одновременно высшим орбиталям иона  $K^+$  (или кластеров  $(K^+)_n$ ) и  $\pi$ -орбиталям макромолекул ГПМ и, следовательно, возникают зоны электронов проводимости.

При отсутствии сплошной макроструктуры ГПМ по типу графита или кокса (когда  $n \rightarrow \infty$ ), то есть при некоторых средних значениях  $n$ , комплексы  $K^+ - e^- - A \cdot nOH$  могут быть подобны диспергированным металлам, для которых наблюдаются ЭПР-спектры [6].

В согласии с развитой моделью имеется четкий параллелизм между способностью активированных углей к окислению и их ЭПР-спектрами. Широкие ЭПР-сигналы обнаружены только для углей высокой  $CM$  (марки  $OC$ ,  $T$ ,  $A$ ), отвечающих ветви II на рис. 1, причем интенсивность этих сигналов, как и значение  $K_t$ , растет в ряду  $OC < T < A$ . Для углей низкой  $CM$ , включая и коксовый, комплексы по ЭПР-данным не образуются. Способность к образованию комплексов и значения  $K_t$  растут в ряду ионов металлов  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Pb^+ < Cs^+$ , причем для  $LiOH$  и

NaOH широкие ЭПР-сигналы не наблюдаются и, вероятно, активирующее действие комплексов мало. Возможно, обнаруженные комплексы  $K^+ - \text{уголь} - e^-$  имеют «сэндвичевую» структуру и являются структурными аналогами комплексов  $K - \text{графит}$  [7].

ЭПР-спектры супероксида  $K^+O_2^-$  — вероятного промежуточного продукта реакций (2), (3), (5) — нам не удалось зафиксировать. Это может быть следствием многоэлектронного восстановления  $O_2$ , либо высокой реакционной способности анион-радикалов  $O_2^-$ , способных быстро окислять фрагменты угля. Так, согласно [8], супероксиды отрываю Н-атомы от 9,10 дигидроантрацена, флуорена, дифенилметана с последующим превращением образующихся радикалов в карбонильные соединения и расщепляют фрагменты  $—CO—CO—$  с образованием COOH-групп.

Зафиксированы некоторые продукты окисления. Так, мы нашли, что при окислении активированного антрацита содержание фенольных групп в 2—5 раз выше, чем при окислении неактивированного образца. Дальнейшее окисление приводит к выгоранию угля до газообразных продуктов ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ). По данным электронной микроскопии [9], вокруг включений ионов металлов развивается зона окисления углеродистых материалов, что ведет к химическому диспергированию вещества угля.

Приведенные химические и ЭПР-данные показывают, что эффект щелочной активации является следствием облегчения перехода электронов угля на  $O_2$  (реакция (1)). В случае низкометаморфизованных углей определяющую роль играет механизм I, связанный с переходом фенольных и кетонных структур в легко окисляемые анионные формы (реакции (2), (3)), и дополнительное образование активных частиц ( $K^+O_2^-$  или  $K^+O_2^{2-} - K^+$ ) наряду с перекисными радикалами. В случае углей высокой СМ реализуется необычный механизм II, включающий промежуточное образование стабильных комплексов  $K^+ - \text{уголь} - e^-$ , которые обладают квазиметаллическими свойствами и являются мощными донорами электронов при многоэлектронной активации  $O_2$ .

1. Окисление антрацита, активированного щелочами / Е. С. Рудаков, В. А. Сапунов, В. А. Кучеренко, Г. Е. Старостюк. — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1982, № 5, с. 69—72.
2. Чуприна В. С., Сапунов В. А., Кучеренко В. А. Методические вопросы исследования процесса газофазного окисления углей. — Химия твердого топлива, 1982, № 3, с. 67—71.
3. Бозь Х. П. Химическая идентификация поверхностных групп. — В кн.: Катализ. Стеохимия и механизмы органических реакций. — М.: Мир, 1968, с. 186—288.
4. Кучеренко В. А., Сапунов В. А., Шапранов В. В. Восстановление карбонильных групп каменных углей и углеродистых материалов боргидридом натрия. — М., 1980. — 15 с. — Рукопись деп. в ВИНТИ, № 1678-80 Деп.
5. Кучер Р. В., Компанец В. А., Бутузова Л. Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. — Киев: Наук. думка, 1980. — 168 с.
6. Хабибуллин Б. М., Харахашьян Э. Г. Парамагнитный резонанс на электронах проводимости в металлах. — Успехи физ. наук, 1973, 3, вып. 3, с. 483—505.
7. Новиков Ю. А., Вольпин М. Е. Слоистые соединения графита со щелочными металлами. — Успехи химии, 1971, 15, вып. 9, с. 1568—1592.
8. Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю. Неорганические ион-радикалы и их органические реакции. — Успехи химии, 1979, 48, вып. 11, с. 1968—2006.
9. Tomita A., Higashiyama K., Tamai Y. Scanning electron microscopic study on the catalytic gasification of coal. — Fuel, 1981, 60, N 2, p. 103—114.

Институт физико-органической химии  
и углехимии АН УССР, Донецк  
Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск

Поступила 15.03.83