

Бутузова Л.Ф., Турчанина О.Н., Бутузов Г.Н. (ДонНТУ)

### МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ДЛИННОПЛАМЕННЫХ УГЛЕЙ РАЗНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ ПО ВОССТАНОВЛЕННОСТИ И ПРОДУКТОВ ИХ ПИРОЛИЗА

В работе исследована молекулярная структура углей разных генетических типов по восстановленности и полукоксов полученных из них. Показано различие в содержании эфирных групп ароматического водорода сернистых групп для разновосстановленных углей. Установлено увеличение относительного содержания  $C_{ал} H$  и  $C_{ар} H$  групп в полукоксах из исследуемых углей, что свидетельствует о протекании процессов ароматизации в органической массе угля.

В настоящей работе исследовали молекулярную структуру углей Донецкого бассейна, характеристика которых приведена в табл.1. Как видно из таблицы, исследуемые угли однородны по петрографическому составу, т.к. содержание витринита в них составляет 80–90%. Для восстановленных образцов характерна меньшая величина показателя отражения витринита, большее содержание инертинита и микролитотипов с тонкодисперсным пиритом. Данные элементного, технического анализов показали, что угли типа *в* отличаются более высоким содержанием водорода, серы (общей  $S^d_t$ , органической  $S^d_o$  и пиритной  $S^d_p$ ), большим выходом летучих веществ и зольностью, большим значением атомного отношения  $H^{daf}/C^{daf}$  (0,82–0,86) в сравнении с их слабовосстановленными парами (0,75–0,77). Содержание сульфатной серы в образцах разных генетических типов незначительно и колеблется в пределах 0,02 – 0,12%.

Таблица 1. Характеристика исследуемых углей

№	Шахта, пласт	Т и п	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	S <sup>d<sub>t</sub></sup>	S <sup>d<sub>o</sub></sup>	S <sup>d<sub>p</sub></sup>	Тонкодисп. пирит, об.	R <sub>o,r</sub>	Мацералы, об.		
												Vt	L	I
1	Челюскинцев, I <sub>4</sub>	а	2,4	35,6	79,3	4,9	2,17	2,02	0,11	5	0,71	87	8	5
2	Трудовская, I <sub>4</sub>	а	1,6	37,3	78,4	5,0	1,05	0,84	0,17	6	0,55	86	5	9
3	Кураховская, I <sub>4</sub>	а	5,3	37,2	79,3	5,1	1,04	0,85	0,07	0	0,66	89	7	4
1	Украина, K <sub>8</sub>	в	9,9	41,8	77,9	5,3	2,87	1,96	0,80	50	0,57	83	6	11
2	Трудовская, K <sub>8</sub>	в	4,6	46,2	76,1	5,4	5,85	5,09	0,71	54	0,49	80	8	12
3	Кураховская, I <sub>2</sub> '	в	8,6	43,0	76,1	5,2	5,60	3,14	2,44	63	0,52	80	9	11

По данным DRIFT-спектроскопии (рис.1, 2), основными функциональными группами исследуемых длиннопламенных углей являются следующие:

1) Ароматические карбонил- и фенолсодержащие углеводороды, о чем свидетельствует наличие интенсивной полосы валентных колебаний C=C связей при  $\approx 1600 \text{ см}^{-1}$  и полосы валентных колебаний C=O связей в области 1705-

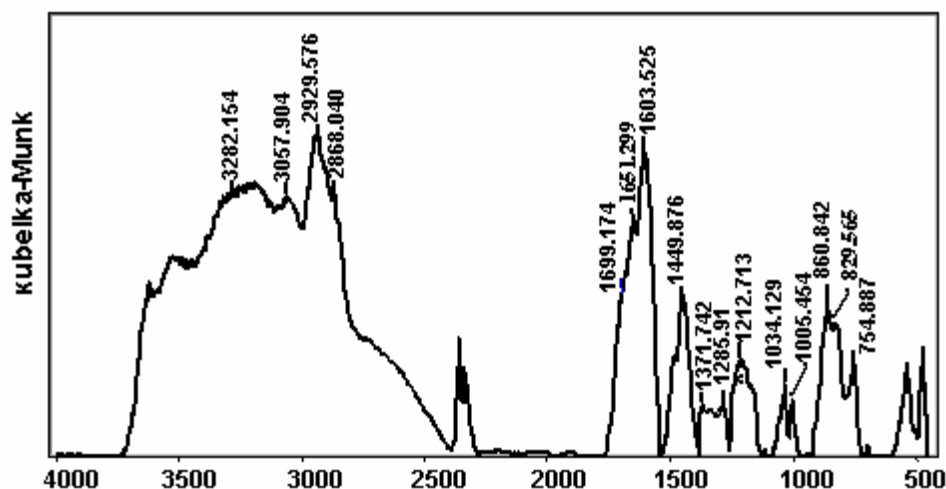


Рис. . DRIFT-спектр длиннопламенного угля слабовосстановленного типа (№1, ш. Челюскинцев, I₄).

1650 см<sup>-1</sup> (в том числе хиноидных групп в области 1653–1663 см<sup>-1</sup> [1, 2]) интенсивное поглощение в области валентных колебаний ОН-групп (≈3300 см<sup>-1</sup>), -С-О-групп (1200–1100 см<sup>-1</sup>), а также полос валентных и деформационных колебаний С<sub>ар</sub>-Н связей при ≈3050 см<sup>-1</sup> и 900-700 см<sup>-1</sup> соответственно.

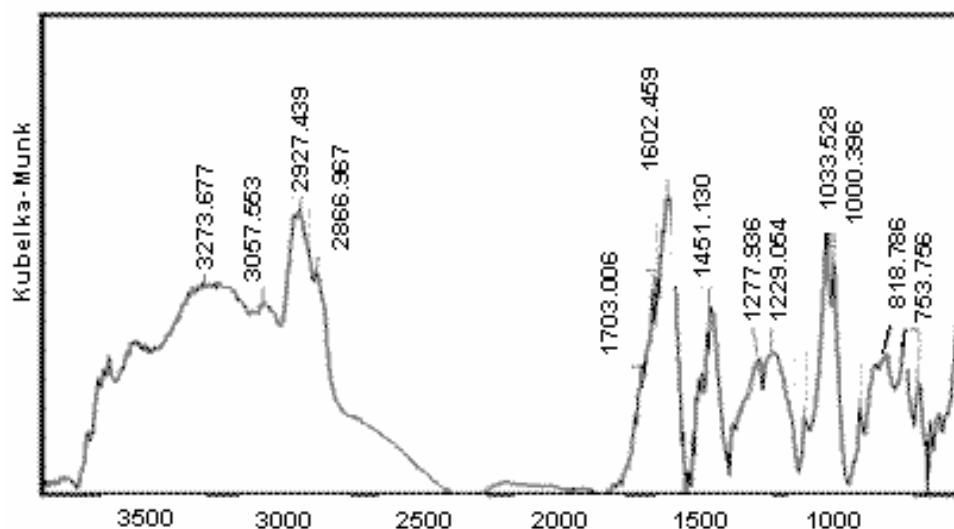


Рис. . DRIFT-спектр длиннопламенного угля восстановленного типа (№1', ш. Украина, K₈).

Полосы при ≈900 см<sup>-1</sup> отвечают за колебание одного изолированного атома водорода, а при ≈830 см<sup>-1</sup>, ≈800 см<sup>-1</sup>, 770–735 см<sup>-1</sup>-за колебание двух, трех, четырех атомов водорода в ароматических кольцах соответственно.

2) Алифатические насыщенные С<sub>ал.</sub>-Н группы, идентифицируемые по наличию характеристических полос поглощения в области 3000–2800 см<sup>-1</sup> (СН<sub>3</sub>, СН<sub>2</sub>, СН группы), а также полос антисимметричных (≈1440 см<sup>-1</sup>) и симметричных (≈1380 см<sup>-1</sup>) деформационных колебаний СН<sub>3</sub> -групп, СН<sub>2</sub>-групп 1485–1445 см<sup>-1</sup> и СН-групп ≈1340 см<sup>-1</sup> [3–6]. Все образцы содержат полосы С=О групп в насыщенных соединениях), расположенные в интервале частот 1750–1700 см<sup>-1</sup> (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры), которые образуют хорошо выраженное плечо на полосе поглощения валентных колебаний





C=C связей (рис.1, 2). Относительные интенсивности и относительные площади характеристических полос поглощения спектров исследуемых углей представлены в табл. 2.

3) Спектры длиннопламенных углей имеют четко выраженные полосы поглощения C-O-связей в простых и сложных эфирах и фенольных C-O-группах с максимумами в области  $\approx 1280 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 3 показано относительное

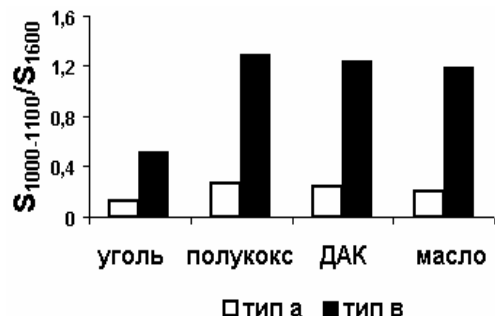


Рис. . Относительное содержание -S- групп в углях разных ГТВ и продуктах их термической и термохимической деструкции.

содержание кислородсодержащих функциональных групп в углях разных генетических типов по восстановленности и продуктах их термической и термохимической деструкции. Как видно из рисунка, основное отличие структуры углей восстановленного типа от изометаморфных углей слабевосстановленного типа заключается в меньшем содержании активных фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, но в большем количестве эфирных групп. При этом на спектре угля типа в выражена полоса, характерная для ароматических сложных эфиров ( $1750-1850 \text{ см}^{-1}$ ), а на спектре угля

типа а она отсутствует. Учитывая, что по данным элементного анализа восстановленные угли содержат больше  $O^{daf}$ , чем угли слабевосстановленного типа, можно сделать вывод, что повышенное содержание кислорода связано именно с присутствием большого количества эфирных групп.

Полоса  $1100 \text{ см}^{-1}$  отражает содержание -S-групп. Изменение ее относительной интенсивности хорошо коррелирует с данными элементного анализа по содержанию органической серы  $S^d$ , в исходных углях (табл. 1) и в полукоксах, а именно:

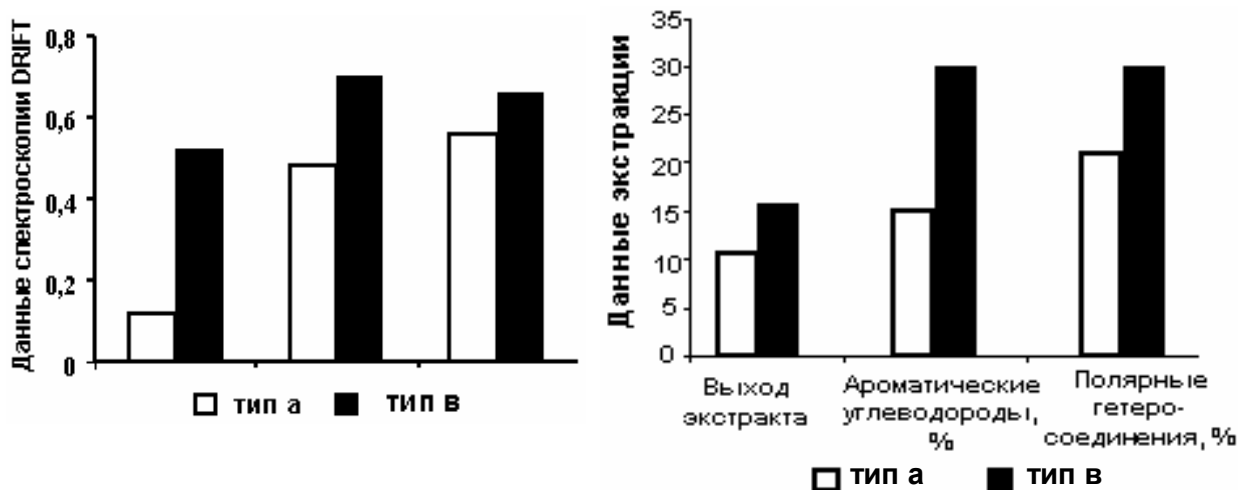


Рис. . Данные DRIFT-спектроскопии и экстракции углей разных генетических типов по восстановленности.

1) относительная интенсивность этой полосы во всех случаях выше для углей восстановленного типа и их полукоксах

2) значение относительной интенсивности этой полосы снижается при использовании предварительной химической обработки, что согласуется с данными элементного анализа о содержании органической серы в соответствующих полукоксах

3) в полукоксах из углей восстановленного типа большую роль играют -S-мостики (рис. 4), что соответствует их способности образовывать сплавленный полукокс даже из малометаморфизованных углей в сравнении с углями слабовосстановленного типа.

Как видно на рис. 2, относительная площадь пика  $1100\text{ см}^{-1}$  для углей типа в больше в 4 раза в сравнении с углями типа а.

Относительно высокое содержание ароматического водорода ( $S_{900-700}$ ), -S-групп ( $S_{1100-1000}$ ) и эфирных групп ( $1280\text{ см}^{-1}$ ) в углях восстановленного типа, вычисленное по отношению площадей (интенсивностей) под соответствующими пиками и площади (интенсивности) пика  $S_{C=C}$  ( $1600\text{ см}^{-1}$ ) (табл. 2), хорошо согласуется с данными элементного состава (табл.1), выходом дихлорметанового экстракта, содержанием в нем ароматических и полярных соединений (табл. 3.) и отображено на рис. 5.

В полукоксах из углей разных генетических типов увеличивается относительное содержание  $C_{ар.-H}$  групп по отношению к  $C_{ал.-H}$  группам, что характеризуется отношением  $I_{3050}/I_{2920}$  (табл. 2) относительное содержание  $CH_3$ -групп в общем количестве  $C_{ал.-H}$  групп также увеличивается, т. е. происходит процесс ароматизации, алифатические цепи становятся короче (рис. 6, 7). Кроме того, полукоксы характеризуются большей прочностью межмолекулярных взаимодействий ( $I_{1700}/I_{2920}$ ) по сравнению с исходными углями. Этот параметр интенсивнее возрастает для углей с высоким содержанием серы. Параллельно для них происходит резкое увеличение -S-групп ( $S_{1100-1000}$ ) и ароматического водорода ( $S_{900-700}$ ) (в 2 и 10 раз соответственно), что свидетельствует о высоких скоростях протекания процессов уплотнения, сшивки и упорядочения структуры.

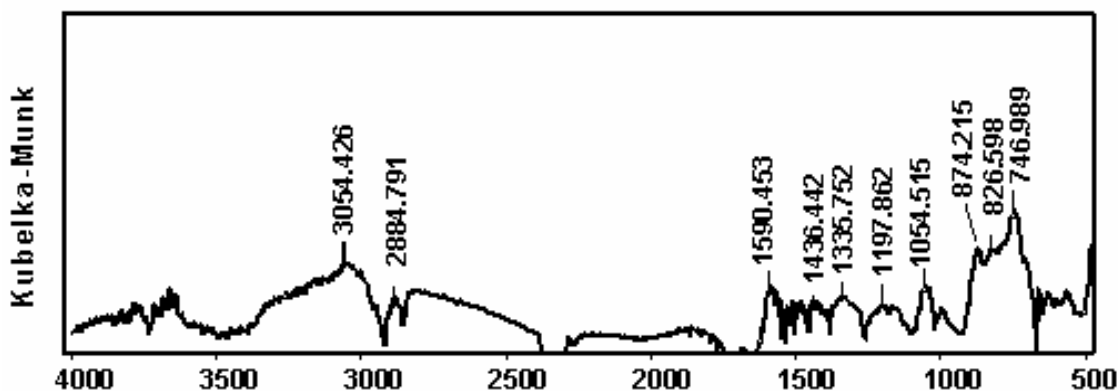


Рис. . DRIFT – спектр полукокса, полученного из угля слабовосстановленного типа (№1, ш. Челюскинцев, I<sub>4</sub>).

Существенное увеличение относительной интенсивности полосы  $\approx 1725\text{ см}^{-1}$  в полукоксах из восстановленных углей (табл. 2) позволяет отнести их к C=O связям в сложных эфирах, т. к. COOH группы при температуре  $520^\circ\text{C}$  разрушаются [7]. Относительная интенсивность полосы  $\approx 1280\text{ см}^{-1}$ , отвечающей за поглощение простых эфиров, также резко увеличивается после термообработки.

Влияние предварительной химической обработки очевидно при анализе DRIFT-спектров. Оно выражается в уменьшении относительной площади  $S_{1100-1000}$  и  $S_{900-700}$ , что согласуется с данными элементного состава полукоксов увеличении прочности межмолекулярных взаимодействий ( $I_{1700}/I_{2920}$ ) увеличении относительного содержания  $C_{ар.-H}$  групп по отношению к  $C_{ал.-H}$  группам ( $I_{3050}/I_{2920}$ ) (табл. 2). Наблюдается увеличение относительного

содержания  $\text{CH}_3$ -групп в общем количестве  $\text{C}_{\text{ал}}\text{-H}$  групп, что свидетельствует о том, что алифатические цепи становятся короче.

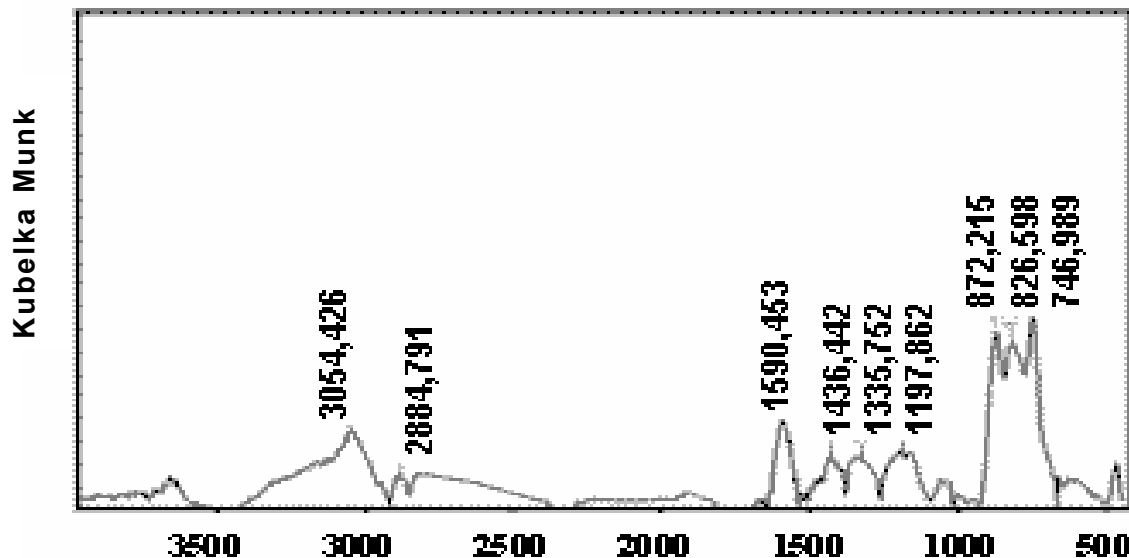


Рис. . DRIFT-спектр полукокса, полученного из угля восстановленного типа (№1, ш. Украина, к<sub>8</sub>).

Таким образом, в отличие от исходных углей, богатых алифатическими заместителями и мостиками, полукоксы отличаются высоким содержанием  $\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$  связей, эфирных, тиоэфирных мостиков, которые участвуют в формировании трехмерного пространственного каркаса полукоксов. Сделать количественную оценку содержания -O- и -S- и других мостиковых структур по DRIFT-спектрам затруднительно ввиду наложения ряда полос в этой области, поэтому в настоящей работе рассчитывалась суммарная площадь пиков, характеризующих содержание эфирных и тиоэфирных групп ( $S_{1280}/S_{1600}$ ,  $S_{1100-1000}/S_{1600}$  соответственно).

### Литература

1. Krzton A., Cagniant D., Gruber R., Pajak J., Fortin F., Rouzaud J N. Application of Fourier self-deconvolution to the FT-i.r. characterization of coals and their N-methyl 2-pyrrolidone extraction products // Fuel, 1995. Vol. 74. P. 217–225.
2. Fanning P.E., Vannice A.A. Drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation // Carbon, 1993. V. 31 № 6. P. 721–730.
3. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических молекул. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1976. 344 с.
4. Oelert . . Chemical characteristics of the mal decomposition of bituminous coals // Fuel, 1968. V. 47 № 6. P. 516–520.
5. Кекин Н.А. Возможности применения ИК-спектроскопии для исследования процессов термохимических превращений веществ углей // Теория и практика подготовки и коксования углей. М.: Металлургия, 1978. № 7. С. 67–75.
6. Фридель Р.А. Инфракрасные спектры в исследовании структуры углей // Прикладная инфракрасная спектроскопия. М.: Мир, 1970. С. 164–201.
7. Бутузова Л. Ф. Термохимические превращения кислородсодержащих групп углей: Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. 662.6.543. Донецк, 1999. 430 с.

© Бутузова Л Ф Турчанина О Н Бутузов Г Н