

УДК 552.57

Бутузова Л.Ф., Маковский Р.В. (ДонНТУ, ИнФОУ НАНУ), **Будинова Т.** (Институт органической химии с центром фитохимии БАН), **Бутузов Г.Н.** (ДонНТУ)

ПАРАМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ И ШИХТ НА ИХ ОСНОВЕ

Изучены парамагнитные характеристики спекающихся и неспекающихся углей разных генетических типов по восстановленности (ГТВ) и шихт на их основе. Показано, что реакции, приводящие к образованию пластического слоя, идут с участием свободных радикалов, определяют свойства шихты при нагревании и выход продуктов, ответственных за процессы спекания.

Ключевые слова: парамагнитные характеристики, генетический тип по восстановленности, пластический слой, свободные радикалы, спекание.

Углубление представлений о структуре и реакционной способности природных углей, в том числе наименее изученных углей разных генетических типов по восстановленности, позволит более целенаправленно решать практические вопросы, связанные с подбором углей для наиболее рационального их использования и совершенствованием существующих методов переработки.

Важнейшей структурной особенностью природных углей является наличие в них парамагнитных центров. В спектре электронного парамагнитного резонанса твердых топлив различают до трех видов сигналов от органической массы угля (ОМУ)[1] и более четырех сигналов от ферромагнитной составляющей [2]. В целом парамагнетизм характерен для всех углей, компонентов, составляющих их ОМУ, а также продуктов термической и окислительной деструкции [3, 4].

Для объяснения природы ПМЦ ОМУ исследователи в разное время привлекали различные гипотезы: о свободнорадикальной природе ПМЦ, о явлении парамагнетизма без образования свободной валентности, о бирадикальной природе ПМЦ в полисопряженных системах, об образовании ПМЦ в ПСС в результате возникновения комплексов с переносом заряда и др.

Давыдова, Луковников и др. [3, 4] получили прямые доказательства в пользу радикальной природы парамагнитных центров, образующихся при деструкции углей (способность ПМЦ растворимых продуктов переработки углей вступать в химические реакции со свободными радикалами, с атомарным водородом и с ингибиторами процесса окисления). Авторы считают, что в процессе термической деструкции угля (400°) образование ПМЦ происходит в результате термического разложения органо-минеральных соединений и свободных кислых групп, преимущественно карбоксильных. Образующиеся ПМЦ отличаются по реакционной способности.

В настоящее время является очевидным, что ПМЦ углей не являются центрами единой природы и принадлежат к различным химическим структурам. Часть ПМЦ обычно относят к радикальному типу, а другие отождествляют с электронами проводимости.

Гипотезы, основанные на ¹³C ЯМР или ЭПР данных, привели к структурной модели угля, состоящей из жесткой макромолекулярной сетки, внутри которой содержится подвижный молекулярный компонент [5–6]. Первой структурной

моделью этого типа была модель Ковача и Ларсена [7], которая включает молекулярную и макромолекулярную фазы. ММ фаза образует трехмерный скелет, состоящий из макромолекулярных фрагментов, связанных между собой поперечными связями. М фаза распределена в порах ММ фазы или на ее краях.

Таким образом, метод ЭПР вносит значительный вклад в изучение структуры и реакционной способности углей. Использование этого метода позволило различить протоны макромолекулярной (ММ) и молекулярной (М) составляющих ОМУ, рассчитать энергию разрушения межмолекулярных взаимодействий, которая оказалась выше, чем энергия водородных связей и ЭДА-взаимодействий (36 кДж/моль) [6]. Метод ЭПР позволяет получать прямую и косвенную информацию о местоположении гетероатомов [8].

В работах [9–13] подробно исследованы парамагнитные характеристики углей разной стадии метаморфизма и их петрографических компонентов, углей склонных и несклонных к самовозгоранию. Однако, вопрос о природе парамагнитных центров углей разных ГТВ и их поведении в составе коксовых шихт остается открытым.

Учитывая специфику процессов, протекающие при термодеструкции углей разных ГТВ, а также основываясь на свободнорадикальном механизме этих процессов, нам представилось интересным проследить за изменением парамагнитных характеристик газовых и жирных углей восстановленного (в) и слабовосстановленного (а) типов, а также шихт на их основе при нагревании.

В качестве объектов исследования использовали две пары изометаморфных газовых ($C^{daf} — 83,8–85,1$; $V^{daf} — 36,0–38,7$; $S_t^d — 1,22–2,49$) и жирных ($C^{daf} — 85,4–86,1$; $V^{daf} — 30,5–32,7$; $S_t^d — 1,1–4,1$) углей Донбасса, однородных по петрографическому составу, но различающихся типом по восстановленности. На их основе составлены шихты (Ж:Г=70:30) при всех возможных сочетаниях углей типов «а» и «в».

Термообработку образцов проводили методом центробежной термофльтрации (ТФЦ) в центрифуге Харьковского политехнического института ХПИ (ГОСТ 17621-89). Данный метод позволяет непосредственно отделять первичные продукты, составляющие пластическую массу, не допуская их вторичных преобразований [15]. Термообработку осуществляли путем нагревания исследуемой пробы до 600°C в центробежном поле со скоростью 1500 об/мин с последующим определением выхода следующих продуктов: надсеточного остатка (НО), жидких нелетучих продуктов (ЖНП) и парогазовых веществ (Г). Количество и состав ЖНП во многом определяет процессы спекания и коксообразования.

ЭПР спектры углей регистрировали на радиоспектрометре Bruker ER 200D SRC при комнатной температуре. Регистрация спектров в виде первой производной линии поглощения производилась при времени развертки поля 200 с. В качестве эталона использовали активный уголь с содержанием парамагнитных центров (ПМЦ) $N = 6,25 \cdot 10^{16}$. Ошибка определения N составляла 10%; для определения g -фактора $-0,0001$, а для ширины линии (ΔH) $\approx 0,2\%$. Концентрацию неспаренных электронов определяли с помощью стандартного образца с известной концентрацией свободных радикалов.

В таблице 1 представлены результаты опытных и расчетных данных по выходу ЖНП, надсеточного остатка и парогазовой фазы из углей разных ГТВ и шихт на их основе.

Анализ выхода продуктов ТФЦ показывает, что содержание ЖНП зависит как от степени метаморфизма, так и от ГТВ углей, входящих в состав коксовой шихты.

Таблица 1. Выход продуктов термофилтрации

Уголь, шихта	Выход жидкоподвижных нелетучих продуктов (ЖНП), %		Δ	Выход надсеточного остатка (НО), %	Выход парогазовой фазы (Г), %
	эксп.	теор.		эксп.	эксп.
Г _в	4,78			69,16	26,06
Г _а	12,30			61,33	26,37
Ж _а	17,10			59,50	23,40
Ж _в	42,00			40,70	17,30
Г _в +Ж _а	13,78	13,40	0,38	60,19	26,03
Г _в +Ж _в	17,62	30,83	-13,21	59,77	22,61
Г _а +Ж _а	20,95	15,66	5,29	54,32	24,73
Г _а +Ж _в	26,52	33,09	-6,57	52,22	21,26

Выход ЖНП значительно выше (в 2,5 р.) для газовых углей типа «а» и жирных углей типа «в» в сравнении с их изометаморфными парами. Важно отметить, что для исследуемых шихт экспериментальные данные по выходу продуктов ТФЦ не аддитивны теоретически рассчитанным по правилу аддитивности. Выход продуктов и отклонения в выходе пластической массы от расчета самым существенным образом зависят от типа углей по восстановленности и различны при одинаковом марочном составе шихт. Очевидно, происходит химическое взаимодействие компонентов шихт, которое зависит от типа исходных углей и определяет качество пластического слоя.

Оптимальным составом, дающим максимальный выход жидкоподвижной фазы при указанном выше соотношении 70:30, является шихта, содержащая восстановленный уголь марки Ж и слабовосстановленный уголь марки Г.

Чтобы понять природу взаимодействия компонентов в коксовой шихте полезно сравнить параметры сигналов ЭПР исходных углей, шихт и продуктов их термофилтрации.

Как видно из табл. 2, концентрация ПМЦ (N) в исследуемых образцах существенным образом зависит от ГТВ компонентов. По величине этого показателя особенно резко отличаются газовые угли типов «а» и «в» (Г_а и Г_в). Число N примерно в 30 раз выше для восстановленного угля и практически равно количеству ПМЦ жирного угля типа «а». При переходе угля Г_в в пластическое состояние основное количество ПМЦ остается в твердых продуктах — надсеточном остатке (НО), а в ЖНП концентрация ПМЦ в ≈ 35 раз ниже.

Напротив, в процессе термофилтрации уголь Г_а, содержащий минимальное число ПМЦ, генерирует свободные радикалы в ЖНП. Аналогичным образом ведут себя угли Ж_а и Ж_в. Последний образует ЖНП с концентрацией ПМЦ в ≈ 4 раза выше, чем в исходном угле. Увеличение значения N, по-видимому, связано с протеканием процессов мономолекулярного радикального распада и сохранением системы полисопряжения, способной стабилизировать радикалы в жидкой фазе. Одновременно наблюдается увеличение выхода жидких продуктов термодеструкции, которое в 2,5 раза выше для восстановленных углей в сравнении со слабовосстановленными (табл. 1). Эти результаты показывают, что реакции, приводящие к образованию пластического слоя, идут с участием свободных радикалов. Эффективные значения g-фактора исследуемых углей, шихт и продуктов их термофилтрации близки. Они снижаются лишь для слабовосстановленных углей Г_а и Ж_а от 2,0040 до 2,0039.

Как известно [14], в углях и полукоксах различают три типа ПМЦ, дающих два широких сигнала (~ 7 Э) с g-факторами 2,0042 и 2,0030 и один узкий (1,0–1,5 Э) с g-фактором 2,0025.

Таблица 2. Парамагнитные характеристики исследуемых образцов углей и шихт

Угли, жидкоподвижные продукты, надсеточные остатки углей и шихт	N, спин $g^{-1} \cdot 10^{-17}$	Ширина линии ΔH , Э	g-фактор
Га	2,24	6,43	2,0039
Гв	64,25	6,79	2,0040
Жа	64,28	7,02	2,0039
Жв	43,16	5,21	2,0040
ЖНПГа	38,50	6,06	2,0040
ЖНПГв	1,78	6,01	2,0040
ЖНПЖа	114,9	6,25	2,0040
ЖНПЖв	159,9	6,26	2,0040
ЖНП(Гв + Жв)	110,50	7,07	2,0040
ЖНП(Га + Жв)	111,40	6,92	2,0040
ЖНП(Га + Жа)	43,14	5,79	2,0040
ЖНП(Гв + Жа)	45,38	5,68	2,0040
НОГа	-	-	2,0040
НОГв	61,14	6,64	2,0040
НОЖа	6,5	6,92	2,0040
НОЖв	4,0	6,60	2,0040
НО(Гв + Жв)	-	-	2,0039
НО(Га + Жв)	0,11	4,00	2,0040
НО(Га + Жа)	0,028	4,04	2,0040
НО(Гв + Жа)	0,19	5,23	2,0040

Сигнал с g-фактором 2,0030 соответствует радикалам арильного типа, а сигнал с g-фактором 2,0042 относят к кислород-, серо-содержащим радикалам. Узкий сигнал, доля которого в общей интенсивности спектров не превышает 1%, в атмосфере воздуха не регистрируется. Исходя из этих представлений, увеличение значения g-фактора для восстановленных углей может быть связано с ростом интенсивности сигнала с большим g-фактором и является результатом образования конденсированных ароматических серосодержащих радикалов, что согласуется с данными элементного анализа.

Ширина линии спектра ЭПР (ΔH) обратно пропорциональна времени жизни частицы в возбужденном состоянии и определяется временами спин-спиновой (T_1) и спин-решеточной (T_2) релаксации: $\Delta H = 1/T_1 - 1/T_2$

Ширина линии обусловлена магнитным дипольным взаимодействием, обменными силами, локальными полями, создаваемыми матрицей, а также тепловым движением. Следовательно, угли Жв, характеризующиеся более узкими сигналами ЭПР ($\Delta H \sim 5,21$ Э) по сравнению с Жа ($\Delta H \sim 7,02$ Э), содержат наиболее высокостабильные парамагнитные микрочастицы, которые сосредоточены в глубине структурно жестких надмолекулярных формирований. Максимальная жесткость полисопряженных участков наблюдается для твердых остатков термофльтрации шихт ($\Delta H \sim 4,00-4,04$ Э). Как известно, ширина и форма широких резонансных линий в спектре ЭПР углей, в основном, определяются сверхтонким взаимодействием (СТВ) с магнитными ядрами.

Таким образом, наблюдаемые различия в парамагнитных свойствах углей разных ГТВ свидетельствуют о большей молекулярной жесткости полисопряженных участков структуры углей восстановленного типа, прежде всего, Жв.

Рассмотрим, как изменяются парамагнитные характеристики углей в продуктах термофльтрации шихт разного состава. При добавлении жирного угля типа «в» к газовым углям (Га и Гв) происходит резкое увеличение концентрации

ПМЦ в ЖНП (в 2,5 раза). В ЖНП на основе Жа концентрация ПМЦ в 2,6 раза ниже. При этом значение N всех нелетучих остатков на несколько порядков ниже по сравнению с ЖНП, особенно для шихты Га+Жа, которая отличается большим значением экспериментального выхода ЖНП по сравнению с теоретическим. Можно предположить, что в данном случае взаимодействие компонентов приводит к деструкции жесткой трехмерно-сшитой матрицы. В других шихтах наблюдается обратное явление — уменьшение экспериментального выхода ЖНП по сравнению с рассчитанным. По-видимому, это является результатом перекрестного взаимодействия продуктов, полученных из разных компонентов шихты. Если полагать, что в шихте Гв+Жа взаимодействие компонентов минимальное (экспериментальное и рассчитанное значения выхода ЖНП примерно равны), то можно сделать вывод, что введение жирного угля Жа приводит к увеличению выхода ЖНП до 13,8% по сравнению с выходом 4,8% для угля Гв. В шихте Гв+Жв взаимодействие компонентов максимальное (экспериментальное значения выхода ЖНП значительно меньше рассчитанного), что приводит к увеличению выхода НО, уширению сигнала ЭПР и уменьшению числа ПМЦ в НО. Однако, концентрация ПМЦ в ЖНП остается высокой.

Представленные данные позволяют объяснить оптимальные свойства шихты Га+Жв максимально высокой концентрацией ПМЦ в ЖНП.

Литература

1. Камнева А.И. Химия горючих ископаемых. — М.: Химия, 1974. — 272 с.
2. Dack S.W. EPR study of paramagnetic metal ions in victorian brown coal // *Fuel.*, 1985. — V. 64. — № 2. — P. 222–225.
3. Давыдова Т.А., Сухов В.А., Нешошвин Ю.Н., Луковников А.Ф. Образование парамагнитных центров при окислении бурого угля // *Химия твердого топлива*, 1978. — № 1. — С. 57–64.
4. Давыдова Т.А. Образование парамагнитных центров при термической и термоокислительной деструкции бурого угля и их реакционная способность: Автореф. дис... канд.техн.наук: 02.00.03 / ИГИ. — М., 1980. — 26 с.
5. Derbyshire F., Marzec A., Schulten H.-R., Wilson M.A. and oth. Molecular structure of coals: A debate // *Fuel.*, 1989. — V. 68. — № 9. — P. 1091–1106.
6. Duber S. and Wieckowski A.B. EPR study of molecular phases in coal // *Fuel.*, 1982. — V. 61. — № 5. — P. 433–436.
7. Larsen J.W., Kovac J. Polymer structure of bituminous coals // *Organic Chemistry of Coal. ACS Symposium.* — New-York (U.S.), 1978. — Series 71. — P. 36–49.
8. Speight G. Assessment of Structures in Coal by Spectroscopic Techniques. *Anal Meth. Coal and Coal Prod.* 1978, new York. — V. 2. — P. 75–101.
9. Темерова Г.П., Любченко Л.С., Семенов В.К., Саранчук В.И., Луковников А.Ф. Особенности парамагнетизма серосодержащих низкометаморфизованных каменных углей Донбасса // *Химия твердого топлива*, 1987. — № 5. — С. 7–15.
10. Черепанова Е.С., Любченко Л.С., Луковников А.Ф. О парамагнетизме петрографических компонентов каменного угля // *Химия твердого топлива*, 1979. — № 5. — С. 17–22.
11. Любченко Л.С., Темерова Г.П., Луковников А.Ф. Возможные физические представления о парамагнетизме серосодержащих низкометаморфизованных каменных углей Донбасса // *Химия твердого топлива*, 1987. — № 5. — С. 16–22.
12. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. — Киев: Наук.думка, 1980. — 168 с.
13. Butuzova L., Krzton A. and Kozlova I. The paramagnetic characteristics of pyrolysis products for coals treated by alkali and acid // *Proceedings 9th International Conference on Coal Science.* — Essen (Germany), 1997. — V. 1. — P. 91–94.
14. Васильева Л. М., Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф. Исследование бурых углей методом ЭПР // *Пиролиз бурых углей.* — Новосибирск: Наука, 1973. — С. 44–45.
15. Бирюков Ю.В. Термическая деструкция спекающихся углей. — М., Металлургия, 1980. — 120 с.

© Бутузова Л.Ф., Маковский Р.В., Будинова Т., Бутузов Г.Н., 2010

Поступила в редакцию 26.02.2010 г.