

О.Н. Турчанина, Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский

## ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ

Донецкий национальный технический университет

Проведено исследование молекулярной структуры углей разных генетических типов по восстановленности и продуктов их термической деструкции методом DRIFT-спектроскопии. По данным рентгенофазового анализа установлено, что структура разновосстановленных углей отличается степенью упорядоченности, содержанием “кристаллической” и аморфной фаз, степенью полисопряжения органической массы исследуемых образцов.

Содержание серы в органической массе угля (ОМУ) является одним из важнейших показателей его качества, поскольку соединения серы оказывают неблагоприятное воздействие на процессы термической переработки, что приводит к технологическим и экологическим проблемам (отравление катализаторов, коррозия оборудования, загрязнение атмосферы и др.). Изучение сернистости углей привлекает внимание исследователей по многим причинам:

1. Накопление серы в углях — составной элемент геологической истории угольного пласта, связанный с формированием углей разных генетических типов по восстановленности (ГТВ). Ее концентрация в угле зависит от геохимии и геоморфологии ландшафта, однако многие принципиальные вопросы биогеохимии серы остаются неясными.

2. В структуре ОМУ серосодержащие компоненты наряду с кислородсодержащими группами представляют реакционно-способные центры, где в первую очередь протекают превращения при термических и химических воздействиях. Эти пре-

вращения лежат в основе практически всех процессов переработки твердых горючих ископаемых, однако, изучены они недостаточно из-за трудности прямого количественного определения всего многообразия серосодержащих соединений в углях.

3. Высокое содержание серы ограничивает использование углей в энергетике, коксовании и других технологических процессах.

4. Шахтопласты с содержанием серы от 3,0 до 4,5% характеризуются высокой склонностью к самовозгоранию. Количество случаев самовозгорания для них примерно в 20 раз больше, чем для малосернистых углей.

Таким образом, изучение структуры углей разных ГТВ, закономерностей их превращения под действием различных технологических и химических факторов, влияния серосодержащих групп на характер структурных преобразований органической массы угля является актуальной проблемой для современной углехимии, геохимии, технологии процессов переработки углей.

В настоящей работе исследовали угли До-

Таблица 1

Петрографический анализ углей разных генетических типов по восстановленности

№	Шахта, пласт	Тип	R <sub>o,r</sub> , %	Мацералы органической части, об.%			Минерал. включения, об.%	Микролитотипы с тонкодисперсным пиритом, об.%
				Vt	L	I		
1	Челюскинцев, I <sub>4</sub>	а	0,71	87	8	5	2	5
2	Трудовская, I <sub>4</sub> *	а	0,55	86	5	9	11	6
3	Кураховская, I <sub>4</sub>	а	0,66	89	7	4	3	0
1'	Украина, K <sub>8</sub>	в	0,57	83	6	11	11	50
2'	Трудовская, K <sub>8</sub> *	в	0,49	80	8	12	4	54
3'	Кураховская, I <sub>2</sub> <sup>1</sup>	в	0,52	80	9	11	7	63

Примечание: \* — угли, склонные к самовозгоранию

© О.Н. Турчанина, Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский, 2008

нецкого бассейна слабовосстановленного (а) и восстановленного (в) типов, характеристика которых приведена в табл. 1. Как видно из таблицы, исследуемые угли однородны по петрографическому составу, т.к. содержание витринита (Vt) в них составляет 80–89%. Для восстановленных образцов характерна меньшая величина показателя отражения витринита ( $R_{o,r}$ ), большее содержание инертинита (I) и микролитотипов с тонкодисперсным пиритом.

Данные элементного, технического анализ показали (табл. 2), что угли типа (в) отличаются более высоким содержанием водорода, серы (общей  $S^d$ , 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 углями типа (а) (0,75–0,77).

Для получения достоверных данных, характеризующих молекулярную структуру и свойства углей разных ГТВ и продуктов их термодеструкции, использовали совокупность термических, термохимических и физико-химических методов исследования. ИК-спектры углей регистрировали на спектрометре “Bio-Rad” FTS-7 с использованием техники диффузного отражения DRIFT в Институте углехимии Польской Академии Наук (г. Гливице, Польша). Рентгеновские спектры снимали на приборах “Kristalloflex Siemens” с использованием отфильтрованного никелем  $CuK_{\alpha}$  излучения в диапазоне углов 5–110°. Согласно данным [1], преобразование молекулярной структуры при метаморфизме трактуется как гетерогенный процесс с выделением из аморфной матрицы турбостратных кристаллитов (пакетов приблизительно параллельных ароматических слоев). После введения в дифрактограмму поправок на фон и другие факторы, методом итерации выделяли симметричный максимум (002) с  $d \sim 0,35$  нм, формирующийся на плече широкого аморфного гало и рассматриваемый как зародыши “кристаллической” фазы, и аморфное гало с  $d \sim 0,4$  нм. Затем рассчитывали их интенсивности и оценивали содержание указанных фаз. По характеру рентгенограммы определяли параметры “кристаллических” зародышей:  $d_{002}$  – расстояние между углеродными сетками;  $L_c$  – толщина пакета углеродных сеток (нм);  $L_a$  – продольный размер структурных элементов (нм);  $h/l$  – степень упо-

рядочности углеродных сеток. Термообработку проводили с использованием стандартного метода полукоксования (ГОСТ 3168-93). Химическую обработку углей осуществляли непосредственно перед пиролизом путем введения 1%-ных растворов инициатора радиальной полимеризации ДАК (динитрил азобисизомасляной кислоты  $C_8H_{12}N_4$ ) и продукта дистилляции каменноугольной смолы – поглотительного масла. Выбор способов химической модификации основывался на известных представлениях о свободно-радикальном механизме в реакциях термодеструкции углей и участии жидких продуктов в процессе спекания. ДАК вводили с целью повлиять на ход радикальных реакций, а в качестве возможного аналога компонентов жидких продуктов пиролиза использовали поглотительное масло.

По данным DRIFT-спектроскопии (табл. 3), 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  $\approx 1600$   $cm^{-1}$ ; полос валентных колебаний  $C=O$  связей в области 1705–1650  $cm^{-1}$  (в том числе хиноидных групп в области 1653–1663  $cm^{-1}$  [2,3]); интенсивное поглощение в области валентных колебаний  $OH$ -групп ( $\approx 3300$   $cm^{-1}$ ),  $-C-O$ -групп (1200–1100  $cm^{-1}$ ), а также полос валентных и деформационных колебаний  $C_{ar}-H$  связей при  $\approx 3050$   $cm^{-1}$  и 900–700  $cm^{-1}$  соответственно. Полосы при  $\approx 900$   $cm^{-1}$  отвечают за колебание одного изолированного атома водорода, при  $\approx 830$   $cm^{-1}$ ,  $\approx 800$   $cm^{-1}$ , 770  $cm^{-1}$  – за колебание двух, трех, четырех атомов водорода в ароматических кольцах.

2) алифатические насыщенные  $C_{al}-H$  группы, идентифицируемые по наличию характеристических полос поглощения в области 3000–2800  $cm^{-1}$  ( $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$  группы), а также полос антисимметричных ( $\approx 1440$   $cm^{-1}$ ) и симметричных ( $\approx 1380$   $cm^{-1}$ ) деформационных колебаний  $CH_3$ -групп,  $CH_2$ -групп – 1485–1445  $cm^{-1}$  и  $CH$ -групп –  $\approx 1340$   $cm^{-1}$  [4,5]. Все образцы содержат полосы  $C=O$  групп, расположенные в интервале частот 1750–1700  $cm^{-1}$  (альдегиды, кетоны, карбоно-

Таблица 2

Элементный и технический анализ исследуемых образцов

№	Тип	$A^d$	$V^{daf}$	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$(O+S+N)^{daf}$	H/C, атм	$S^d_t$	$S^d_s$	$S^d_p$	$S^d_o$	$S^{daf}_o$
1	а	2,4	35,6	79,3	4,94	15,8	0,75	2,17	0,04	0,11	2,02	2,07
2	а	1,6	37,3	78,4	4,95	16,7	0,76	1,05	0,01	0,08	0,96	0,85
3	а	5,3	37,2	79,3	5,07	15,6	0,77	1,04	0,12	0,07	0,85	0,90
1	в	9,9	41,8	77,9	5,30	16,8	0,82	2,87	0,11	0,80	1,96	2,17
2	в	4,6	46,2	76,1	5,43	18,5	0,86	5,85	0,05	0,71	5,09	5,33
3	в	8,6	43,0	76,1	5,22	18,7	0,82	5,60	0,02	2,44	3,14	3,43

Результаты ИК-спектроскопии углей разных генетических типов и продуктов их термической и термохимической деструкции

№	Тип	T, °C	Химическая обработка	Относительная интенсивность $I_x/I_{1600}$								Относительная площадь $S_x/S_{1600}$	
				3300	3050	2970	2920	1700	1650	1440	1280	$S_{1100-1000}$	$S_{900-700}$
1	а	20	–	0,93	0,93	1,03	1,03	0,78	0,88	0,76	0,56	0,12	0,48
		520	–	0,63	0,87	0,75	0,70	0,66	0,72	0,88	0,82	0,26	5,39
		520	ДАК	0,59	0,79	0,66	0,64	0,63	0,73	0,80	0,70	0,24	3,91
		520	Масло	0,53	0,78	0,64	0,61	0,61	0,71	0,80	0,71	0,23	3,28
3	а	20	–	0,95	0,91	0,99	0,99	0,77	0,86	0,72	0,61	0,10	0,49
		520	–	0,70	0,79	0,75	0,74	0,72	0,77	0,87	0,72	0,22	4,87
1'	в	20	–	0,81	0,78	0,97	0,97	0,61	0,83	0,77	0,66	0,52	0,70
		520	–	0,71	0,87	0,83	0,79	0,88	0,85	0,94	0,91	1,29	7,41
		520	ДАК	0,62	0,83	0,71	0,67	0,73	0,78	0,87	0,78	1,24	4,87
		520	Масло	0,65	0,85	0,76	0,72	0,79	0,80	0,89	0,82	1,21	3,57
3'	в	20	–	0,88	0,87	0,94	0,94	0,75	0,85	0,73	0,61	0,78	0,58
		520	–	0,85	0,90	0,87	0,83	0,86	0,87	0,93	0,85	1,96	6,19

вые кислоты, сложные эфиры), которые образуют хорошо выраженное плечо на полосе поглощения C=C связей.

3) ИК-спектры имеют четко выраженные полосы поглощения C–O-связей в простых и сложных эфирах и фенольных C–O-группах с максимумами в области  $\approx 1280 \text{ см}^{-1}$ . Основное отличие структуры углей типа (в) от изометаморфных углей типа (а) 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 (табл. 2) угли типа (в) содержат больше  $O^{daf}$ , чем угли слабовосстановленного 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 (рис. 1). Изменение ее относительной интенсивности хорошо коррелирует с данными элементного анализа по содержанию органической серы  $S_o^d$  в исходных углях (табл. 2) и в полукоксах (табл. 4), а именно:

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

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 (табл. 4);

3) в полукоксах из углей типа (в) большую роль играют –S-мостики (рис. 1), что соответствует их способности образовывать сплавленный полукокс даже из малометаморфизованных углей

в сравнении с углями типа (а).

В полукоксах из углей разных ГТВ увеличивается относительное содержание  $CH_3$ -групп в общем количестве  $C_{ал}-H$  групп, т.е. происходит процесс ароматизации, алифатические цепи становятся короче. Кроме того, полукоксы характеризуются большей прочностью межмолекулярных взаимодействий ( $I_{1700}/I_{2920}$ ) по сравнению с исходными углями. Этот параметр интенсивнее возрастает для углей типа (в). 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. Относительная интенсивность полосы  $\approx 1280 \cdot \text{см}^{-1}$ , отвечающей за поглощение простых эфиров [6], также резко увеличивается после термообработки. Влияние предварительной химической обработки выражается в уменьшении относительной площади  $S_{1100-1000}$  и  $S_{900-700}$ , что согласуется с данными эле-

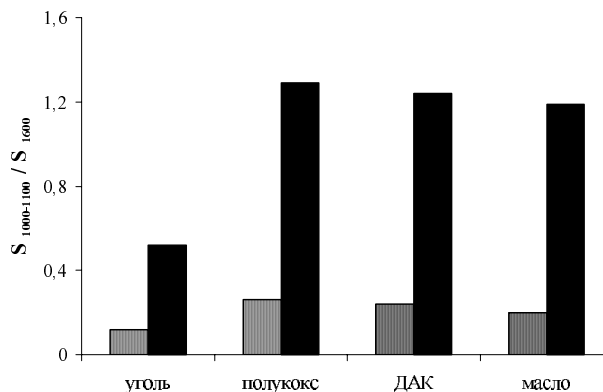


Рис. 1. Относительное содержание –S-групп в углях разных ГТВ и продуктах их термической и термохимической деструкции: ■ – типа (а); ■ – типа (в)

Элементный и технический анализ полукоксов, полученных из исходных углей и углей, подвергшихся предварительной химической обработке

№	Химическая обработка	Технический анализ							Элементный анализ			
		W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	S <sup>d<sub>t</sub></sup>	S <sup>d<sub>s</sub></sup>	S <sup>d<sub>p</sub></sup>	S <sup>d<sub>o</sub></sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	S <sub>o</sub> <sup>daf</sup>	(O+N) <sup>daf</sup>
1	Исходные	2,0	3,4	13,8	1,41	0,01	0,06	1,34	87,81	3,61	1,39	7,19
	ДАК	2,4	4,3	17,4	0,95	0,01	0,03	0,91	89,50	3,20	0,95	6,35
	Масло	2,2	3,8	14,4	0,85	0,01	0,04	0,80	89,70	3,06	0,83	6,41
2	Исходные	2,0	2,8	13,0	1,03	0,01	0,08	0,94	88,83	3,19	0,97	7,01
	ДАК	2,4	3,0	13,4	1,02	0,01	0,06	0,95	90,60	2,87	0,98	5,55
	Масло	2,5	2,7	15,5	1,00	0,01	0,06	0,93	88,60	3,09	0,96	7,35
3	Исходные	1,2	13,4	18,9	1,00	0,02	0,06	0,92	85,01	3,18	1,06	10,75
1'	Исходные	1,1	12,6	12,9	2,40	0,03	0,26	2,11	86,78	3,67	2,41	7,14
	ДАК	2,1	12,4	17,7	1,90	0,01	0,17	1,72	88,20	3,10	1,96	6,74
	Масло	2,1	12,5	14,3	1,74	0,01	0,19	1,53	89,10	2,99	1,75	6,16
2'	Исходные	1,1	7,3	12,6	2,90	0,01	0,18	2,71	85,28	3,36	2,92	8,44
	ДАК	2,2	7,1	13,0	2,15	0,01	0,12	2,02	88,90	3,01	2,17	5,92
	Масло	2,8	7,6	13,4	2,17	0,01	0,17	1,99	89,50	3,21	2,15	5,14
3'	Исходные	1,0	9,1	15,0	1,40	0,01	0,06	1,33	87,71	3,21	1,46	7,62

Таблица 5

Результаты рентгенофазового анализа

№	Тип	Химическая обработка	T, °C	L <sub>c</sub>	L <sub>a</sub>	L <sub>a</sub> /L <sub>c</sub>	d <sub>002</sub>	h/l	I <sub>кр</sub>	n
1	а	–	20	1,27	1,54	1,05	0,356	1,42	0,79	5
		–	520	1,45	2,03	1,40	0,356	2,32	1,59	5
		ДАК	520	1,70	2,37	1,39	0,356	2,83	1,48	6
		Масло	520	1,63	2,58	1,58	0,356	2,44	1,13	6
2	а	–	20	1,16	1,99	1,72	0,356	1,46	0,82	4
		–	520	1,57	2,50	1,59	0,356	3,46	1,77	5
1'	в	–	20	1,31	1,48	1,25	0,356	0,59	0,69	5
		–	520	1,36	2,65	1,95	0,356	1,43	1,79	5
		ДАК	520	1,36	2,73	2,01	0,356	1,67	1,25	5
		Масло	520	1,57	2,36	1,50	0,356	1,89	1,23	5
2'	в	–	20	1,20	1,71	1,43	0,356	0,68	0,42	4
		–	520	1,31	2,92	2,23	0,356	1,97	1,85	5

ментного состава полукоксов (табл. 4); увеличении прочности межмолекулярных взаимодействий; увеличении относительного содержания C<sub>ар</sub>-H групп по отношению к C<sub>ал</sub>-H группам (I<sub>3050</sub>/I<sub>2920</sub>).

Таким образом, в отличие от исходных углей, богатых алифатическими заместителями и мостиками, полукоксы отличаются высоким содержанием C<sub>ар</sub>-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 (S<sub>1280</sub>/S<sub>1600</sub>) и тиоэфирных групп (S<sub>1100-1000</sub>/S<sub>1600</sub>).

Как известно [7], сернистые угли, формировавшиеся под действием морской воды в период диагенеза, обогащены водородом, серой в сравнении с изометаморфными малосернистыми углями. Ионы соли из морской воды могут проникать в ОМУ (в поры, между слоями углеродных сеток) и изменять параметры молекулярной структуры и надмолекулярной организации углей. Более низкие значения показателя отражения витринита R<sub>о,г</sub> и повышенная зольность A<sup>d</sup> (табл. 1,2) свидетельствуют в пользу сделанного предположения.

По данным рентгенофазового анализа (табл. 5) установлено, что структура углей типа (в) отличается большей толщиной (L<sub>c</sub>) и меньшей протяженностью пакета углеродных сеток (L<sub>a</sub>), меньшей степенью их упорядоченности (h/l) и соотношением "кристаллической" и аморфной фаз (I<sub>кр</sub>). Показатель h/l значительно ниже для углей

типа (в), т.е. либо сетки имеют разную длину, либо они изогнуты. Предположение о большей степени конформации основных структурных единиц сернистых углей подтверждается более высоким значением показателя ( $L_a/L_c$ ), характеризующего степень деформируемости углеродных пакетов. При полукоксовании величина ( $h/l$ ) увеличивается для углей типа (а) в 1,6–2,4 раза, а для восстановленных — в 2,4–2,9 раза. По-видимому, процессы деструкции и удаления из ОМУ алифатических фрагментов структуры протекают более интенсивно в восстановленных углях, что приводит к азимутальной упорядоченности сеток, увеличению их протяженности  $L_a \sim$  в 1,8 раза, увеличению доли “кристаллической” фазы  $I_{кр}$  в 2,3–4,4 раза.

Судя по изменению величины  $L_a$ , происходит сшивка пакетов (или их сближение до расстояний, не воспринимаемых рентгеноструктурным анализом). Отношение  $L_a/L_c$ , на наш взгляд, является наиболее информативной величиной, четко фиксирующей изменение молекулярной структуры углей разных ГТВ при термической деструкции. Эта величина существенно выше для полукоксов, полученных из восстановленных образцов. При использовании предварительной химической обработки углей наблюдается изменение параметров надмолекулярной организации полукоксов. Происходит увеличение толщины пакета  $L_c$  и параметра  $h/l$  в 3,2 раза для углей типа (в) и в 1,7 раза для типа (а), что подтверждает влияние этих реагентов на процессы сшивки в твердом остатке и образование сплавленного полукокса из углей типа (в).

Обобщая вышесказанное, можно сделать следующие выводы:

1. Установлены различия в молекулярной и надмолекулярной структуре длиннопламенных разновосстановленных углей. Угли типа (в) отличаются меньшей степенью упорядоченности и полисопряжения ОМУ, меньшей прочностью межмолекулярных взаимодействий, но повышенной концентрацией тиоэфирных, эфирных групп и  $CH_{ар}$  связей (рис. 2) в сравнении с углями типа (а). Эти особенности структуры отвечают за способность углей типа (в) формировать сплавленные полукоксы и коксы даже из низкометаморфизованных углей.

2. В углях типа (в) более интенсивно протекают процессы деструкции и удаления из ОМУ алифатических фрагментов, что приводит к увеличению длины пакета углеродных сеток ( $L_a$ )  $\sim$  в 1,8 раза, увеличению доли “кристаллической” фазы  $I_{кр}$  в 2,3–4,4 раза. Полукоксы из углей типа (в) отличаются большей прочностью межмолекулярных взаимодействий и степенью полисопряжения ОМУ. Они обогащены эфирными, тиоэфирными

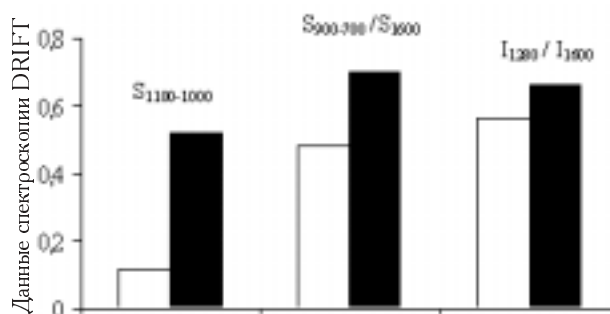


Рис. 2. Относительное содержание тиоэфирных ( $S_{1100-1000}$ ), эфирных ( $I_{1280}/I_{1600}$ ) групп и  $CH_{ар}$  связей ( $S_{900-700}/S_{1600}$ ) по данным DRIFT-спектроскопии: □ — типа (а); ■ — типа (в)

и  $CH_{ар}$  группами, что свидетельствует о протекании реакций образования мостиковых связей.

3. Использование предварительной химической обработки углей приводит к образованию сплавленного полукокса из углей типа (в), который отличается большей степенью упорядоченности и величиной рентгеновского пакета в сравнении с полукоксом из углей типа (а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипченко Г. Б., Никифоров Д. В., Шуляковская Л. В. Влияние петрографической неоднородности и минеральных компонентов углей на разрешение рентгеноструктурного анализа // Химия твердого топлива. — 2000. — № 6. — С.51-60.
2. Application of Fourier self-deconvolution to the FT-i.r. characterization of coals and their N-methyl 2-pyrrolidinone extraction products / Krzton A., Cagniant D., Gruber R., Rajak J., Fortin F., Rouzaud J-N. // Fuel. — 1995. — Vol.74. — P.217-225.
3. Fanning P.E., Vannice A.A. Drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation // Carbon. — 1993. — Vol.31. — № 6. — P.721-730.
4. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических молекул. — Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1976. — 344 с.
5. Oelert H.H. Chemical characteristics of the mal decomposition of bituminous coals // Fuel. — 1988. — Vol.47. — № 6. — P.516-520.
6. Бутузова Л.Ф. Термохимические превращения кислородсодержащих групп углей: Дисс...д-ра хим. наук: 662.6.543. — Донецк. — 1999. — 430 с.
7. Особенности термодеструкции углей слабовосстановленного и восстановленного типов Донецкого бассейна / Бутузова Л.Ф., Маценко Г.П. Маринов С.П., Турчанина О.Н., Скирточенко С.В., Крштонь А., Исаева Л.Н. // Химия твердого топлива. — 2002. — № 2. — С.11-22.

Поступила в редакцию 01.08.2008