

УДК 662.6:552

DOI: 10.15372/KhUR20150412

## Физико-химические свойства углей Усинского месторождения Печорского угольного бассейна

Н. И. ФЕДОРОВА<sup>1</sup>, Л. М. ХИЦОВА<sup>1</sup>, В. Ю. МАЛЫШЕВА<sup>1</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,2</sup>, Н. В. ЖУРАВЛЕВА<sup>3</sup>, Р. Р. ПОТОКИНА<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН,  
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: iccms@iccms.sbras.ru

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: bic@catalysis.ru

<sup>3</sup>ОАО “Западно-Сибирский испытательный центр”,  
ул. Орджоникидзе, 9, Новокузнецк 654006 (Россия)

E-mail: main@zsic.ru

### Аннотация

Исследованы угли Усинского месторождения Печорского угольного месторождения с применением комплекса химических и физико-химических методов анализа (технический и элементный анализы, анализ состава золы, термогравиметрический анализ, ИК- и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии и др.) для оценки их состава. Показано, что угли относятся к группе среднеметаморфизованных и характеризуются показателем ароматичности от 71 до 77 %. Содержание общей серы в углях находится в диапазоне от 0.3 до 2.8 %, минеральная часть углей представлена преимущественно соединениями кремния и алюминия.

**Ключевые слова:** каменные угли, элементный состав, термогравиметрический анализ, <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопия

### ВВЕДЕНИЕ

Печорский угольный бассейн – второй в России по ресурсам и содержит всю гамму ископаемых углей. Значительная его часть располагается в Воркутинском и Интинском районах Республики Коми. Северо-западная и северная части бассейна относятся к Ненецкому автономному округу (НАО). В составе угленосных районов выделены 32 месторождения и угленосные площади с общими геологическими ресурсами в 341 млрд т. Государственным балансом на 1 января 2010 г. учтены запасы по 11 месторождениям каменного угля в Республике Коми, составляющие 7.18 млрд т (категории А + В + С<sub>1</sub>). Более 3/4 балансовых запасов угля сосредоточены на Интинском (1.76 млрд т), Воргашорском (1.6

млрд т), Воркутском (0.96 млрд т) и Усинском (1.46 млрд т) месторождениях [1–3].

Горнотехнические условия разработки сложные из-за развития на большей части бассейна вечной мерзлоты, повышенного содержания метана [3, 4], наличия ложных кровли и почвы и малоамплитудной нарушенности, встречающихся на всех месторождениях.

Коксующиеся марки углей Печорского бассейна, как и угли Кузбасса, составляют основную сырьевую базу коксового производства страны. В настоящее время добыча угля в Печорском угольном бассейне ведется на шести шахтах и одном разрезе, суммарной производственной мощностью до 14 млн т/год [2].

Усинское месторождение расположено в 40–50 км к юго-западу от Воркутского месторождения. Площадь его равна 360 км<sup>2</sup> при

протяженности 50 км по простиранию угленосной толщи. Угли относятся к средне- и высокозольным, мало- и среднесернистым (1–2 %). Обогащаемость углей трудная и очень трудная. Угли представлены коксующимися технологическими марками Ж и КЖ. Запасы углей месторождения свидетельствуют о значительных перспективах по обеспечению прироста мощности для нового шахтного строительства. Месторождение служит главным резервом увеличения базы коксующихся углей. Следовательно, целесообразно продолжать изучение физико-химических свойств данного вида топлива для обоснования правильности марочного отнесения углей и определения их химико-технологических характеристик.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы семь образцов углей Усинского месторождения Печорского бассейна, которые представляли собой точечные пробы кернов, отобранных из скважин с различной глубины залегания пластов. Исследовались аналитические пробы углей (воздушно-сухое состояние, размер частиц <0.2 мм).

Технический анализ углей проводили стандартными методами. Состав органической массы углей определяли методами элементного анализа. Золу для анализа получали медленным озолением аналитических проб углей в муфельной печи при температуре 815 °С согласно ГОСТ 11022–95. Микроанализ золообразующих элементов осуществляли с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6390 LA JEOL с рентгеноспектральным анализатором JED-2300 в качестве аналитической приставки.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре “Инфралюм-ФТ-801” в области 400–4000 см<sup>-1</sup>.

<sup>13</sup>C ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировались на приборе Bruker Avance III 300 WB с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом и развязкой от протонов (CPMAS) при частоте 75 МГц. Время контакта 1500 мкс, накопление 4096 сканов, задержка между сканами 2 с, частота

вращения образца 5 кГц. Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров при помощи программы Dmfit. На спектрах определены диапазоны, соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, м. д.: 170–148 – ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода (C<sub>ар</sub>O); 148–93 – C- и H-замещенные ароматические атомы углерода (C<sub>ар</sub> + CH<sub>ар</sub>); 65–0 – атомы углерода алкильных фрагментов (C<sub>алк</sub>). Степень ароматичности  $f_a = C_{ар} + CH_{ар} / C_{ар} + CH_{ар} + C_{алк}$ .

Термический анализ проводили с использованием термоанализатора фирмы Netzsch STA 409 в следующих условиях: масса образца 40 мг; тигель платиново-иридиевый; нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в среде гелия. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для характеристики термического разложения использовали показатели: T<sub>макс</sub> – температура максимальной скорости разложения, V<sub>макс</sub> – скорость разложения в точке перегиба. Потерю массы (Δm) рассчитывали в интервалах температур наиболее интенсивного разложения образца.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты технического анализа и элементный состав изученных образцов углей приведены в табл. 1. Видно, что угли в основном зольные и характеризуются средним выходом летучих веществ. Исключение составляют угольные образцы № 6 и 7, характеризующиеся низкой зольностью и максимальным значением V<sup>daf</sup>. Выход летучих веществ изученных образцов углей хорошо коррелирует с атомным отношением H/C и повышается с его ростом. По содержанию углерода в органической массе все угли относятся к группе среднеметаморфизованных (C<sup>daf</sup> от 75 до 90 %) и относятся к технологической марке Ж [5].

Общая сера входит в число важнейших показателей качества углей. По величине S<sub>t</sub><sup>d</sup> угли разделяются на низко- (до 1.5 %), средне- (1.5–2.5 %), сернистые (2.5–4 %) и высокосернистые (более 4 %). Аналитические данные показывают (см. табл. 1), что сера присутству-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика исследованных образцов углей

Образцы	Технический анализ, %				Элементный состав, % на daf			Атомное отношение	
	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	$S_t^d$	C	H	(O + N + S)	H/C	O/C
1	1.1	35.4	29.5	0.4	86.0	5.3	8.7	0.74	0.08
2	1.2	25.2	31.0	0.6	86.4	5.4	8.2	0.75	0.08
3	0.9	18.8	32.2	1.9	86.3	5.5	8.2	0.76	0.07
4	1.0	14.4	34.1	2.8	85.7	5.5	8.8	0.77	0.07
5	1.0	17.5	34.7	1.8	86.1	5.5	8.3	0.78	0.07
6	1.2	3.6	35.0	0.3	85.5	5.6	8.9	0.79	0.08
7	0.9	3.8	35.8	0.4	85.5	5.7	8.8	0.80	0.08

Примечание.  $W^a$  – влага аналитическая,  $A^d$  – зольность,  $V^{daf}$  – выход летучих веществ,  $S_t^d$  – общая сера, daf – сухое беззольное состояние образца.

ет во всех исследованных образцах углей, ее содержание варьирует от долей процента до 2.5 %. Следовательно, образцы углей № 1, 2, 6 и 7 низкосернистые, а образцы № 3–5 – среднесернистые.

Химический состав проб золы исследованных углей приведен в табл. 2. Видно, что зольные остатки содержат все основные соединения золообразующих элементов. Величина  $I_0 < 1$ , т. е. зола всех углей низкоосновная. В составе золы преобладает диоксид кремния, с увеличением зольности углей растет и его содержание. Все образцы углей являются среднеглиноземными (содержание  $Al_2O_3$  в золе в пределах 15–28 %). Во всех образцах соотношение  $Al_2O_3/SiO_2$  низкое (0.40–0.52), следовательно, можно предположить, что минеральная часть в исследуемых углях содержит больше кварцевых и кремнистых по-

род, нежели глинистых. Во всех зольных остатках соотношение  $CaO + MgO - Fe_2O_3 / CaO + MgO + Fe_2O_3$  имеет отрицательные значения (от -0.1 до -4.4), что характерно для углей, в составе которых сульфидная минерализация преобладает над карбонатной.

Методом ИК-спектрального анализа установлены особенности молекулярного состава органической массы углей. В ИК-спектрах каждого образца (рис. 1) можно выделить несколько частотных областей поглощения,  $cm^{-1}$ : 700–900 – внеплоскостные деформационные колебания связей  $C_{sp^3}-H$ ; 1000–1300 – колебания связей в различных кислородсодержащих группах; 1350–1470 – деформационные колебания метильных и метиленовых групп; 1600 – скелетные колебания ароматических колец, связей  $C=O$  в кетонах, альдегидах, хинонах; 2800–2950 – валентные колебания

ТАБЛИЦА 2

Химический состав золы исследованных образцов углей, мас. %

Образцы	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$TiO_2$	$Na_2O$	$K_2O$	$P_2O_5$	$SO_3$	$I_0$
1	67.1	26.6	1.3	0.3	1.5	0.9	0.8	1.5	<0.01	0.1	0.14
2	64.5	28.0	1.8	0.4	1.5	0.9	0.9	1.3	0.5	0.3	0.06
3	57.8	22.0	6.2	5.4	0.6	0.9	0.7	0.8	4.9	0.8	0.17
4	43.9	22.7	25.1	2.0	1.7	0.4	0.6	2.0	<0.01	1.5	0.47
5	54.5	28.0	4.9	3.4	1.4	0.9	0.8	1.3	3.9	0.6	0.14
6	58.9	26.8	7.2	1.7	1.1	0.9	1.0	1.0	<0.01	1.3	0.14
7	49.3	26.1	4.7	8.1	3.6	0.7	0.5	1.1	0.8	5.2	0.24

Примечание.  $I_0$  – индекс основности зольного остатка, рассчитанный по отношению  $Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O / SiO_2 + Al_2O_3$ .

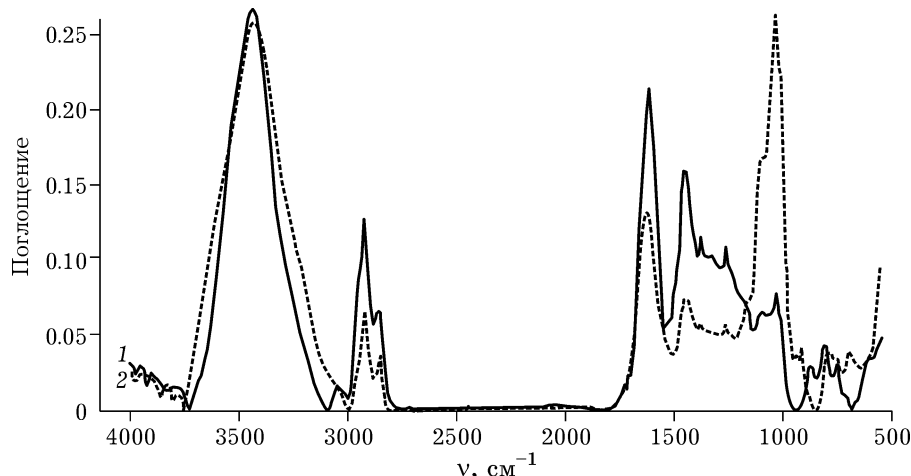


Рис. 1. ИК-спектры исследованных образцов углей № 7 (1) и 1 (2).

связей С–Н в насыщенных алифатических структурах; 3030–3050 – валентные колебания связей С–Н в ароматических и непредельных соединениях; 3100–3600 – валентные колебания гидроксильных групп в фенолах и карбоновых кислотах. Однако интенсивность полос в ИК-спектрах углей различна. Так, например, в образцах углей № 5–7 отмечается более высокая интенсивность полос 2920 и 2850  $\text{см}^{-1}$ . Большая доля ароматических структур (3040, 1600, 750  $\text{см}^{-1}$ ) характерна для образцов № 1 и 2, что согласуется с определенными ранее химико-технологическими параметрами ( $V^{\text{daf}}$  и Н/С).

Отмеченные особенности подтверждаются количественными данными  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Спектры всех исследованных углей

состоят из двух широких полос в областях 0–65 м. д. (алифатический углерод) и 93–170 м. д. (ароматический углерод). Количественный анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 3) свидетельствует о том, что в составе всех угольных образцов преобладают ароматические фрагменты, доля которых, характеризующая показателем ароматичности  $f_a$ , изменяется от 71 до 77 %. На основании анализа спектров установлено, что величина  $f_a$  растет пропорционально уменьшению алифатических фрагментов (рис. 2).

Для изучения особенностей термического разложения углей проведен термогравиметрический анализ (табл. 4).

Согласно представленным результатам, термическая деструкция всех образцов углей

ТАБЛИЦА 3

Параметры фрагментного состава образцов углей по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров

Образцы	Распределение атомов углерода, отн. %			$f_a$
	$\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$	$\text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}}$	$\text{C}_{\text{алк}}$	
	Диапазон резонансного поглощения, м. д.			
	170–148	148–93	65–0	
1	3.98	77.47	18.55	0.81
2	3.90	76.55	19.55	0.80
3	3.67	75.23	21.10	0.78
4	3.58	74.02	22.40	0.77
5	3.46	73.49	23.05	0.76
6	3.59	72.82	23.59	0.75
7	3.53	71.27	25.20	0.74

Примечание.  $f_a$  – степень ароматичности, равная  $\text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}} / \text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}} + \text{C}_{\text{алк}}$ .

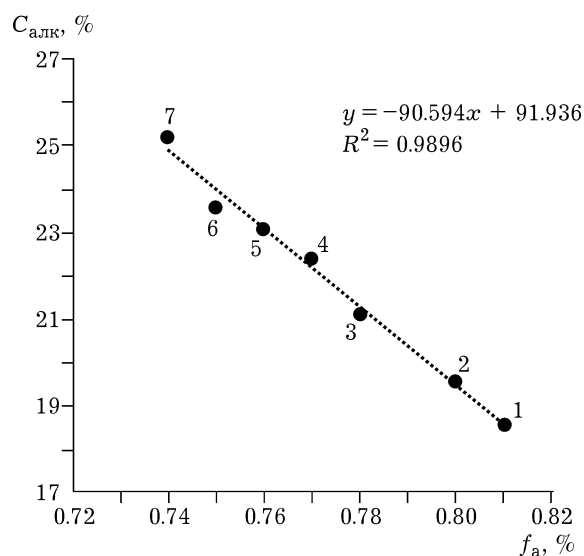


Рис. 2. Изменение количества углерода в алифатических группах  $C_{алк}$  от степени ароматичности углей  $f_a$  для образцов № 1–7.

характеризуется как минимум тремя стадиями разложения угольного вещества. Первая стадия – до температуры 300 °С – обусловлена главным образом десорбцией гигроскопической влаги. Данные о количестве влаги, определенные по результатам ТГА, в целом согласуются со значениями, определенными по стандартной методике (см. табл. 1).

Вторая стадия, в интервале температур 300–600 °С, определяется разложением фрагментов, составляющих основу органической массы углей (ОМУ). Максимальной потерей массы в данном интервале температур (~21 %) обладают образцы угля № 4–7. Третий интер-

вал разложения (600–800 °С), очевидно, связан с процессами структурирования углеродного остатка, которые сопровождаются выделением низкомолекулярных газов (СО, Н<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub> и др.) [6, 7]. Потеря массы образцами в данном температурном интервале сравнительно небольшая и составляет 4–5.3 %.

Анализ термогравиметрических данных показывает, что образцы углей, имеющие большее значение ароматичности  $f_a$  (табл. 4) и относительно низкие значения атомного отношения Н/С (см. табл. 2), характеризуются меньшей скоростью разложения ОМУ, рассчитанной в точке максимума основного разложения, и меньшей потерей массы в интервале температур 300–600 °С (см. табл. 4). Это свидетельствует об их относительно высокой термической стабильности.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием комплекса физико-химических методов анализа охарактеризованы семь образцов углей Усинского месторождения Печорского бассейна. По содержанию углерода в органической массе все угли относятся к группе среднеметаморфизованных. Сера содержится во всех угольных образцах (от долей процента до 2.8 %). Угли являются зольными ( $A^d > 14$  %) с низким показателем основности золы. В минеральной части углей содержатся преимущественно соединения кремния и алюминия, в небольшом количест-

ТАБЛИЦА 4

Результаты термогравиметрического анализа исследованных образцов углей

Образцы	$T_{max}$ , °С	$V_{max}$ , %/min	$\Delta t$ , мас. %, при температурах, °С			
			20–300	300–600	600–800	20–1000
1	474	0.89	1.1	11.1	5.3	17.6
2	475	1.26	1.1	14.6	4.2	21.7
3	468	1.51	1.0	17.5	4.6	25.2
4	474	1.93	1.1	21.0	4.5	28.0
5	470	2.04	1.0	20.6	4.1	28.1
6	471	2.13	1.3	21.4	5.3	29.1
7	472	2.52	1.0	21.6	4.5	28.9

Примечание.  $T_{max}$  – температура максимального разложения;  $V_{max}$  – максимальная скорость потери массы в интервале основного разложения;  $\Delta t$  – потеря массы в соответствующем температурном интервале.

ве – соединения железа, кальция, магния и других металлов.

Методами  $^{13}\text{C}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии установлено, что в структуре исследованных углей преобладают ароматические фрагменты. Их доля характеризуется показателем ароматичности  $f_a$  и изменяется от 71 до 77 %. При этом рост ароматичности пропорционален уменьшению доли алифатических фрагментов в органической массе углей.

Анализ термогравиметрических данных показал, что основное разложение ОМУ происходит в интервале температур 300–600 °С. Установлено, что образцы углей с высоким значением  $f_a$  и относительно низким атомным отношением Н/С характеризуются меньшей скоростью разложения ОМУ и меньшей потерей массы в данном интервале температур.

При выполнении физико-химических методов анализа использовалось оборудование Центра коллективного пользования КемНЦ СО РАН. Авторы

выражают благодарность сотрудникам ЦКП КемНЦ СО РАН и ИУХМ СО РАН за помощь в выполнении и обсуждении результатов анализов: М. Ю. Климович (анализ золообразующих элементов), Т. Г. Вычиковой (элементный состав), С. Ю. Лырщикову ( $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Голицын М. В., Голицын А. М. Коксующиеся угли России и мира. М.: Недра, 1996. 239 с.
- 2 Воробьев Б. М. Уголь мира. М.: Горная книга, 2013. 752 с.
- 3 Бредихин И. С., Гранович И. Б., Дедеев В. А., Куклев В. П., Пичугин И. В., Степанов Ю. В., Телехов Л. П., Шипунов А. П. Коксующиеся угли Печорского бассейна. Сыктывкар: Изд-во Ин-та геологии, Коми филиал АН СССР, 1985. 129 с.
- 4 Поточкина Р. Р., Журавлева Н. В., Исмагилов З. Р., Трясунов Б. Г., Малышева В. Ю. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 2. С. 125–129.
- 5 Заостровский А. Н., Журавлева Н. В., Поточкина Р. Р., Грабовая Н. А., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 2. С. 131–134.
- 6 Игнашин В. П., Русьянова Н. Д., Тенина А. В. // Кокс и химия. 1990. № 1. С. 2–5.
- 7 Русьянова Н. Д. Углекимия. М.: Наука, 2003. 316 с.