

УДК 662.663

DOI: 10.15372/KhUR20160315

ЯМР-спектроскопия каменных углей Кузбасса

Н. И. ФЕДОРОВА¹, С. Ю. ЛЫРЩИКОВ¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}

¹Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

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

Аннотация

Впервые с применением ¹³C ЯМР-спектроскопии исследованы 18 образцов каменных углей различных стадий метаморфизма, отобранных на угледобывающих предприятиях Кузбасса. Анализ полученных аналитических данных показал, что с ростом стадии метаморфизма углей степень их ароматичности f_a повышается от 0.68 до 0.85. Установлено, что рост показателя ароматичности f_a органической массы углей пропорционален уменьшению количества алифатического углерода в структурных фрагментах в диапазоне 0–51 м. д.

Ключевые слова: каменные угли, стадии метаморфизма, элементный состав, ¹³C ЯМР-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Уголь – это сложное природное многокомпонентное образование с широким спектром химического состава и физических свойств. Для прогнозирования поведения углей в технологических процессах обычно ориентируются на ряд характерных признаков, в той или иной мере отражающих их состав и свойства.

Общепризнано, что высокомолекулярная структура углей включает ароматические, гидроароматические, гетероциклические и алифатические части и функциональные группы [1–4]. Однако относительно того, как связаны между собой эти фрагменты, как построены структурные единицы, как осуществляется их связь в пространственную систему, нет единой точки зрения. В настоящее время для исследования структуры и свойств углей и их составляющих привлекаются различные физические и физико-химические методы анализа. Наибольший интерес среди них представляют те методы, использование

которых не нарушает структуру изучаемого объекта. В этом аспекте уникальными возможностями обладает спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения в твердом теле (¹³C ЯМР-спектроскопия). В последние десятилетия данный метод благодаря совершенствованию и расширению диапазона его возможностей, а именно созданию техники кросс-поляризации, вращения под магическим углом и т. д., активно применяется для структурно-функционального анализа ископаемых топлив [2, 4, 5]. В то же время данных о систематических исследованиях отечественных углей, в частности каменных углей Кузбасса, недостаточно.

Цель настоящей работы – исследование характеристик гумусовых углей Кузбасса с применением ¹³C ЯМР-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались аналитические пробы (крупность час-

тиц менее 0.2 мм) 18 образцов углей, отобранных на различных угледобывающих предприятиях Кузбасса.

Технический анализ углей проводили стандартными методами. Состав органической массы углей определяли методами элементного анализа.

Петрографический анализ выполняли на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей системы SIAMS-620 (Россия) в среде масляной иммерсии. Подсчет микрокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз.

^{13}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 [6]. На спектрах выделялись диапазоны, соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, м. д.: 187–171 – атомы углерода карбоксильных групп и их производных (COO^-); 171–148 – атомы углерода ароматических систем, связанные с атомом кислорода ($\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$); 148–93 – атомы углерода ароматических систем с замещенным и незамещенным атомом водорода ($\text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}}$); 67–51 – атомы углерода метоксильных групп (OCH_3); 51–0 – атомы углерода алкильных фрагментов ($\text{C}_{\text{алк}}$). Степень ароматичности $f_a = \text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}} / \text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}} + \text{C}_{\text{алк}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика исследованных образцов углей приведена в табл. 1 и 2. Видно, что по количеству золы угли относятся к низкзолы-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика исследованных образцов углей

Номер образца	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	5.2	8.4	44.1	0.2	78.6	5.6	15.8	0.84	0.15
2	1.2	3.9	39.8	0.1	77.7	5.7	16.6	0.88	0.16
3	1.3	2.1	41.2	0.1	78.8	5.6	15.6	0.85	0.15
4	1.4	20.1	46.7	0.1	78.4	5.6	16.0	0.86	0.15
5	1.1	4.4	38.7	0.3	79.5	5.7	14.8	0.86	0.14
6	1.5	29.0	36.1	0.6	85.1	5.9	9.0	0.83	0.08
7	1.8	12.6	40.1	0.7	85.3	5.9	8.8	0.83	0.08
8	1.4	7.4	37.7	0.3	85.7	5.8	8.5	0.81	0.07
9	1.1	25.5	38.3	0.5	85.9	5.8	8.3	0.81	0.07
10	1.9	30.3	40.1	0.5	86.6	5.7	7.7	0.79	0.07
11	1.3	7.6	33.4	0.6	87.3	5.7	7.0	0.78	0.06
12	1.4	6.5	34.3	0.6	86.3	5.7	8.0	0.79	0.07
13	1.0	4.7	20.8	0.4	89.3	5.0	5.7	0.67	0.05
14	1.3	9.5	19.8	0.3	88.6	4.6	6.8	0.62	0.06
15	1.3	3.7	19.9	0.3	89.4	4.6	6.0	0.62	0.05
16	1.1	20.0	21.6	0.4	88.6	4.5	6.9	0.61	0.06
17	1.2	25.3	21.9	0.6	89.9	4.6	5.5	0.61	0.05
18	0.8	4.9	21.2	0.6	89.8	4.6	5.6	0.62	0.05

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

ТАБЛИЦА 2

Характеристика петрографического состава исследованных образцов углей

Номер образца	Петрографические параметры, %				Показатель отражения витринита	
	Vt	Sv	I	ΣОК	$R_{o,r}$, %	σ_R
1	92	2	6	7	0.581	0.02
2	91	2	7	8	0.590	0.03
3	91	2	7	8	0.603	0.03
4	88	3	9	11	0.605	0.04
5	88	2	10	12	0.628	0.04
6	90	2	8	10	0.809	0.05
7	90	1	9	10	0.832	0.04
8	88	1	11	12	0.883	0.05
9	68	1	31	32	0.890	0.07
10	78	3	19	21	0.957	0.04
11	86	3	11	13	0.964	0.03
12	85	3	12	14	0.968	0.04
13	65	11	24	32	1.369	0.05
14	35	15	50	60	1.381	0.10
15	45	17	38	49	1.387	0.10
16	67	10	23	30	1.403	0.05
17	43	17	40	51	1.425	0.06
18	66	12	22	30	1.433	0.07

Примечание. Vt – витринит, Sv – семивитринит, I – инертинит, ΣОК – сумма отошающих компонентов, $R_{o,r}$ – показатель отражения витринита, σ_R – стандартное отклонение.

ным ($A^d < 10\%$), среднезольным (10–20 %) и высокозольным ($A^d > 20\%$). Наибольшее содержание золообразующих веществ отмечается в образцах № 6, 9, 10 и 17. Содержание серы невелико (менее 0.6 %). Результаты петрографического анализа показали (см. табл. 2), что исследованные угли относятся к различным стадиям метаморфизма, отражательная способность витринита $R_{o,r}$ изменяется от 0.581 до 1.433 % (см. табл. 2). Угли более низких стадий метаморфизма характеризуются повышенным выходом летучих веществ и атомным отношением Н/С и О/С. Увеличение стадии зрелости угольных образцов приводит к снижению этих показателей. Полученные результаты не противоречат существующим представлениям о том, что с увеличением степени метаморфизма углей уменьшается содержание кислородсодержащих групп, фрагменты структуры становятся более однородными и упорядоченными, содержание водорода и гетероатомов в них уменьшается [2, 4].

Петрографический состав изученных углей представлен мацералами трех групп: витри-

нита, семивитринита и инертинита (см. табл. 2). Основные углеобразующие компоненты углей – мацералы группы витринита и семивитринита. Максимальное содержание инертинита (до 50 %) определено в образце № 14 ($R_{o,r} = 1.381\%$).

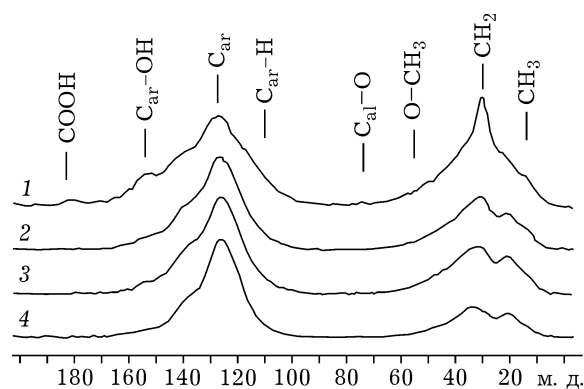


Рис. 1. Спектры ^{13}C ЯМР CP/MAS образцов углей с различным показателем отражения витринита $R_{o,r}$: 0.581 (1), 0.809 (2), 0.968 (3), 1.433 (4).

ТАБЛИЦА 3

Параметры фрагментарного состава образцов углей по данным ^{13}C ЯМР-спектров

Номер образца	$R_{o,r}$, %	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %							f_a
		CH_3	CH_2	CH_3O	$\text{C}_{\text{алк}}\text{O}$	$\text{C}_{\text{ар}}\text{H} + \text{C}_{\text{ар}}$	$\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$	COOH	
		Диапазон резонансного поглощения, м. д.							
		0–25	25–51	51–67	67–93	93–148	148–171	171–187	
1	0.581	1.68	27.55	2.23	0.38	63.34	3.62	1.20	0.68
2	0.590	1.61	27.64	1.87	0.15	63.82	3.93	0.98	0.68
3	0.603	1.30	29.32	2.00	0.25	63.82	2.64	0.67	0.68
4	0.605	1.15	29.07	2.06	0.38	63.87	2.83	0.64	0.68
5	0.628	1.79	27.56	1.23	0.28	65.82	2.88	0.44	0.69
6	0.809	3.99	22.55	0.21	0.01	70.10	3.14	0	0.73
7	0.832	4.21	23.77	0	0.15	69.23	2.45	0.17	0.71
8	0.883	4.59	22.12	0	0.16	70.01	3.06	0.06	0.72
9	0.890	4.62	22.36	0	0.14	70.36	2.46	0.06	0.72
10	0.957	5.12	22.13	0	0	71.09	1.64	0.02	0.72
11	0.964	5.78	19.56	0	0	73.10	1.56	0	0.74
12	0.968	4.49	21.24	0	0.06	73.29	0.92	0	0.74
13	1.369	3.52	13.26	0	0.07	82.60	0.53	0.02	0.83
14	1.381	3.52	11.77	0	0.01	82.43	2.27	0	0.85
15	1.387	3.28	11.87	0	0.01	83.20	1.62	0.02	0.85
16	1.403	3.27	12.58	0	0.05	82.57	1.51	0.02	0.84
17	1.425	3.12	11.03	0	0	83.59	1.55	0	0.85
18	1.433	3.05	11.87	0	0	83.24	1.84	0	0.85

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

Типичные ^{13}C ЯМР-спектры CP/MAS образцов углей с различным показателем отражения витринита приведены на рис. 1. Качественный анализ спектров показал, что состав исследованных углей представлен ароматическими и алифатическими фрагментами, а также набором функциональных групп в виде карбоксильных, фенольных, спиртовых и метоксильных. Основные отличия касаются количественного содержания этих структурных фрагментов. Видно, что сигнал алифатического углерода уменьшается с ростом стадии метаморфизма, как и сигналы от различных кислородсодержащих групп. При этом сигнал ароматического углерода растет. Эта тенденция согласуется с данными элементного анализа (см. табл. 1.), согласно которым, с увеличением степени зрелости углей уменьшается атомное отношение H/C и O/C .

Данные об относительном распределении атомов углерода по структурным фрагментам в исследованных углях приведены в табл. 3.

Видно, что с ростом стадии метаморфизма (увеличение показателя отражения витринита $R_{o,r}$) показатель ароматичности f_a изученных углей возрастает от 0.68 для образца № 1 до 0.85 для образца № 18 (рис. 2).

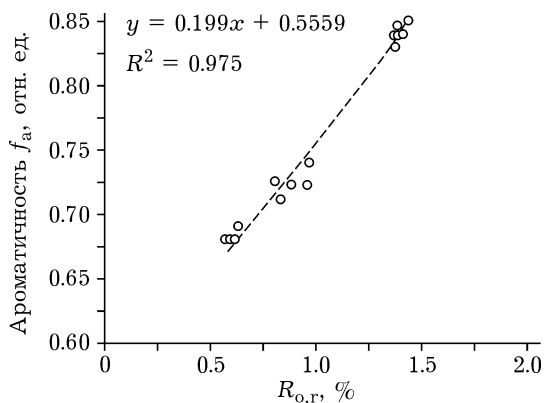


Рис. 2. Изменение показателя ароматичности f_a исследованных углей в зависимости от показателя отражательной способности витринита $R_{o,r}$.

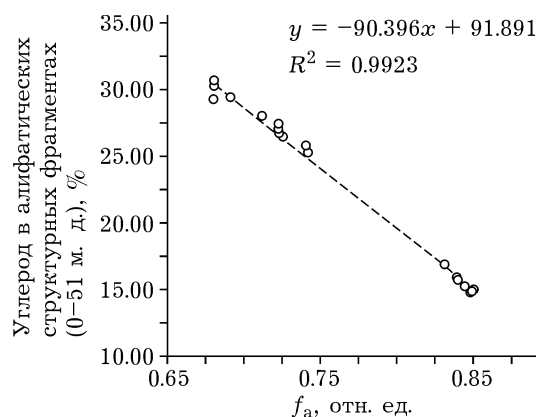


Рис. 3. Изменение количества углерода в алифатических структурных фрагментах в зависимости от показателя ароматичности f_a исследованных углей.

Согласно данным рис. 3, рост показателя ароматичности f_a пропорционален уменьшению количества алифатического углерода в структурных фрагментах в диапазоне 0–51 м. д. При этом уменьшение доли алифатического углерода происходит в основном за счет фрагментов CH_2 и CH в диапазоне 25–51 м. д. (см. табл. 3) от 27.55 % для наименее метаморфизованного образца угля № 1 до 11.87 % для образца № 18 с $R_{o,r} = 1.433$ %.

На фоне снижения количества углерода в алифатических структурах растет содержание ароматических фрагментов в органической массе исследованных углей. На основании полученных данных можно полагать, что изменение структурных параметров, определяемых методом ^{13}C ЯМР, может быть обусловлено деградацией гидроароматических структур, конденсацией ароматических колец и выделе-

нием алифатических групп из различных компонентов исходного гетерогенного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью ^{13}C ЯМР-спектроскопии исследованы 18 образцов каменных углей Кузбасса различных стадий метаморфизма. Анализ полученных аналитических данных показал, что показатель ароматичности f_a растет со степенью метаморфизма углей от 0.68 для низкометаморфизованного угля ($R_{o,r} = 0.581$ %) до 0.85 для наиболее зрелого угля с $R_{o,r} = 1.433$ %. При этом содержание алифатических углеродных атомов уменьшается с 29.23 до 14.92 % соответственно.

Полученные результаты показали, что ^{13}C ЯМР-спектроскопия позволяет достаточно точно разделять близкие по химическому составу угли, так как при схожем петрографическом и элементном составе угольные образцы могут различаться по содержанию структурных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Юркевич Я., Росинский С. Углехимия. М.: Металлургия, 1973. 360 с.
- 2 Русьянова Н. Д. Углехимия. М.: Наука, 2003. 316 с.
- 3 Артемьев В. Б., Еремин И. В., Гагарин С. Г. Петрография углей и их эффективное использование. М.: Недра, 2000. 334 с.
- 4 Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во Моск. гос. горн. ун-та, 2003. 556 с.
- 5 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарв Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
- 6 Massiot D., Fayon F. // Magnetic Resonance in Chemistry. 2002. Vol. 40. P. 70–76.

