

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 662.74:543.422

### ВЛИЯНИЕ ЗОЛЬНОСТИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ИК-СПЕКТРОВ

#### INFLUENCE OF COALS ASH CONTENT ON QUALITATIVE CHARACTERISTICS OF THEIR IR SPECTRA

Федорова Наталья Ивановна<sup>1</sup>,

канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Fedorova Natalia I.<sup>1</sup>,

C.Sc. (Chemical), leading researcher

Малышева Валентина Юрьевна<sup>1</sup>,

ведущий инженер, e-mail: v23091@yandex.ru

Malisheva Valentina Y.,

leading engineer

Михайлова Екатерина Сергеевна<sup>1,2</sup>,

ассистент, e-mail: MihaylovaES@iccms.sbras.ru

Mikhaylova Ekaterina S.<sup>1,2</sup>,

assistant

Исмагилов Зинфер Ришатович<sup>1,2</sup>,

чл.-корр. РАН, профессор, e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Ismagilov Zinfer R.<sup>1,2</sup>,

Corresponding member of RAS, Professor

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН (Институт углехимии и химического материаловедения), 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18

<sup>1</sup> Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS (Institute of coal chemistry and materials science), 18 av. Soviet, Kemerovo, 650000, Russian Federation

<sup>2</sup> Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г Кемерово, ул. Весенняя, 28

<sup>2</sup> T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

**Аннотация:** При изучении структуры углей и угольных продуктов широко применяются инструментальные физико-химических методы исследования, среди которых особое место занимает ИК-спектроскопия. Минеральные компоненты являются составляющими угольной структуры, и их присутствие может существенно ограничить разрешающую способность ИК-спектроскопии.

В статье проведены результаты исследования влияния зольности каменных углей на качественные характеристики их ИК-спектров. Сопоставительный анализ ИК-спектров исходных и деминерализованных каменных углей показал, что минеральные компоненты, присутствующие в их составе в виде силикатов, глинистых минералов и карбонатов, ограничивают разрешающую способность метода в диапазоне  $<970 \text{ cm}^{-1}$ , так как их характеристические пики накладываются на линии от органической массы углей. Обработка углей минеральными кислотами приводит к снижению их зольности в 5-8 раз, что приводит к увеличению содержания условного органического вещества в деминерализованных образцах. Это, в свою очередь, приводит к увеличению оптической плотности полос поглощения во всем диапазоне исследования и, следовательно, позволяет более достоверно их идентифицировать.

**Abstract.** In the study of the structure of coals and coal products, various physical and chemical methods of research are widely used, including IR spectroscopy having a special place in that range. Mineral components are constituents of the coal structure, and their presence can significantly limit the resolving power of the IR spectroscopy.

The article presents the results of the research of influence of coal ash content on qualitative characteristics of their IR spectra. Comparative analysis of the IR spectra of the initial and demineralized coals showed that the mineral components present in their composition in the form of silicates, carbonates and clay minerals, limit the

*resolving power of the method in the range of <970 cm<sup>-1</sup>, as their characteristic peaks are superimposed on the line of the organic mass of coals. Processing of coal with mineral acids contributes to reducing their ash content by 5-8 times, which increases the content of conditional organic substance in demineralized samples. In its turn, it leads to an increase in optical density of absorption bands in the entire range of the research and, consequently, permits to identify it more precisely.*

**Ключевые слова:** каменные угли, элементный состав, зольность, кислотная деминерализация, ИК-спектроскопия

**Keywords:** coals, elemental composition, ash content, acid demineralization, IR spectroscopy

Современная тенденция в изучении структуры углей и угольных продуктов – это применение инструментальных физико-химических методов исследования, среди которых особое место занимает ИК-спектроскопия [1-4]. Уголь, как твердое тело, представляет собой сложную дисперсную систему, состоящую из трех основных частей: органической массы, влаги и минеральных компонентов, которые находясь во взаимодействии, определяют в целом физико-химические свойства системы [1,5]. При этом следует отметить, что минеральные компоненты могут ограничивать разрешающую способность метода ИК-спектроскопии, так как они существенно увеличивают коэффициент поглощения в образцах и их характеристические отражения могут накладываться на линии от органической массы углей.

Цель проведенного исследования – изучение влияния зольности каменных углей на качественные характеристики их ИК-спектров.

В качестве объектов исследования были использованы товарные пробы каменных углей, отобранные по ГОСТ 10742-71 на угледобывающих предприятий Кузбасса. Исследованиям подвергались 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. Зольные остатки получали при 815°C согласно ГОСТ 11022-95. Микроанализ золообразующих элементов осуществляли с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6390 LA “JEOL”, имеющего в качестве аналитической приставки рентгеноспектральный анализатор JED-

2300.

ИК-спектры образцы углей в виде таблеток с KBr регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфраком-ФТ-801» в области 550-4000 см<sup>-1</sup>. При определении оптической плотности полос в качестве базовой линии принимали прямую, проведенную между максимума пропускания в области 650 и 1800 см<sup>-1</sup>. Затем оптическую плотность полос нормировали по полосе 1460 см<sup>-1</sup> [6,7].

Для сравнительного анализа ИК-спектров исследуемые угли подвергали деминерализации минеральными кислотами. Для этого 10 г угля обрабатывали при нагревании на водяной бане (в течение 30 мин) вначале 100 мл 10%-ной соляной кислотой, а затем такое же время 3%-ной плавиковой кислотой [9]. После декантации уголь переносили на фильтр и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Далее фильтр с углем высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 60°C. По потере массы образцами судили о количестве растворившихся минеральных примесей. Зольность деминерализованных углей определяли стандартным методом.

Характеристика исследованных проб углей приведена в таблице 1. Из приведенных данных видно, что исходные угли являются высокозольными. Наибольшую зольность (более 20%) имеют образцы №1 и №3. По данным элементного анализа наибольшим атомным отношением Н/С характеризуется угольный образец №1, образцы углей №2 и №3 имеют наименьшее значение данного параметра.

Обработка углей минеральными кислотами привела к снижению их зольности. Наибольшее влияние деминерализация кислотами оказала на

Таблица 1. Характеристика исследованных углей  
Table 1. Characteristics of the studied coals

Код образца угля	Технический анализ, %		Элементный состав, % на daf			Атомное отношение	
	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	C	H	(O+N+S)	H/C	O/C
1	1,3	20,6	88,5	4,8	6,7	0,65	0,06
1*	1,5	4,0	88,3	4,9	6,8	0,66	0,06
2	1,0	19,8	89,1	4,6	6,3	0,62	0,05
2*	1,5	2,4	88,8	4,8	6,5	0,64	0,05
3	1,1	20,0	89,9	4,5	5,6	0,60	0,05
3*	1,5	4,2	89,3	4,5	6,2	0,60	0,05

\* - деминерализованные образцы углей

образец №2. Зольность в данном образце снизилась практически в 8 раз и составила величину 2,4%.

После обработки углей соляной и плавиковой кислотами не отмечается существенных изменений в элементном составе их органической массы. Однако в образцах №1 и №2 наблюдается небольшое увеличение атомного отношения Н/С при

остатки содержат все основные соединения золообразующих элементов. При этом в составе золы всех углей преобладает диоксид кремния.

Все образцы углей являются среднеглиноземными (содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в золе в пределах 15-28%). Во всех образцах соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  достаточно низкое (0,43-0,52), следовательно, можно предположить, что минеральная часть в

Таблица 2. Распределение кислорода по функциональным группам  
Table 2. Distribution of oxygen by functional groups

Код образца угля	Функциональный состав, мг-экв/г на daf			Кислород в группах, % на daf	
	>C=O	-COOH	-OH	«активных»	«неактивных»
1	0,222	-	0,126	0,6	6,1
1*	0,389	0,159	0,003	0,8	6,0
2	0,204	-	0,123	0,4	6,0
2*	0,433	0,148	0,102	1,0	5,5
3	0,259	-	0,063	0,4	5,2
3*	0,352	0,107	0,078	0,7	5,5

\* - деминерализованные образцы углей

Таблица 3. Химический анализ золы исследованных образцов углей  
Table 3. Chemical analysis of coal ash in the studied samples

Код образца угля	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$
13	53.7	22.9	8.3	5.8	1.5	1.1	0.7	1.0	0.3	4.7
13*	77.3	14.7	0.9	следы	0.1	4.0	2.4	следы	0.2	< 0.1
19	36.2	18.9	38.3	1.0	2.0	0.7	0.6	0.8	0.7	0.8
19*	64.3	18.1	4.7	0.2	0.2	9.1	1.3	следы	0.7	< 0.1
8	56.2	26.1	4.2	3.8	2.7	1.2	0.3	1.1	0.6	3.8
8*	80.6	9.1	2.1	следы	0.1	5.7	1.8	следы	0.2	< 0.1

\* - деминерализованные образцы углей

практически неизменном отношении О/С. При малозаметных изменениях общего содержания кислорода наблюдается перераспределение в его составе функциональных групп и форм (таблица 2). Во всех образцах увеличивается количество кислорода в «активной» форме.

Известно, что минеральные примеси в углях представлены главным образом глинистыми минералами (на их долю приходится в среднем 80-60% от общего количества минеральных веществ, содержащихся в углях, они представлены иллитом, серицитом, монтмориллонитом, каолинитом, реже отмечается галуазит); сульфидами железа (пирит, марказит и мельковит), карбонатами (кальцитом, сидеритом, доломитом и анкеритом) и кварцем [9,10]. При этом следует отметить, что глинистые минералы, содержащиеся в углях, являются труднорастворимыми в минеральных кислотах. Сульфиды растворяются легче, чем глинистые минералы. Легче всего в минеральных кислотах растворяются карбонатные минералы [11,12].

Химический состав проб золы исследованных углей приведен в таблице 3. Видно, что зольные

исследуемых углях содержит большие количества кварцевых и кремнистых пород по сравнению с глинистыми. В зольных остатках угольных образцов №1 и №2 соотношение  $\text{CaO} + \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  имеет отрицательные значения (-0,06 и -0,85 соответственно), что характерно для углей, в составе которых сульфидная минерализация преобладает над карбонатной.

После обработки углей растворами минеральных кислот в составе их зольных остатков достаточно значительно снизилось содержание оксидов кальция, магния и железа, в меньшей мере произошло снижение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Золообразующие соединения кремния, находящиеся в составе минеральной части всех углей, не подверглись растворению.

Результаты ИК-спектрального анализа исходных углей и подвергнутых деминерализации приведены на рисунках 1, 2 и 3. ИК-спектры изученных проб углей можно условно разделить на три частотные области <970, 970-1880 и >1880  $\text{cm}^{-1}$ .

В первой области (<970  $\text{cm}^{-1}$ ) располагаются полосы колебаний ряда групп ароматических, алифатических и нафтеновых структур. Это ши-

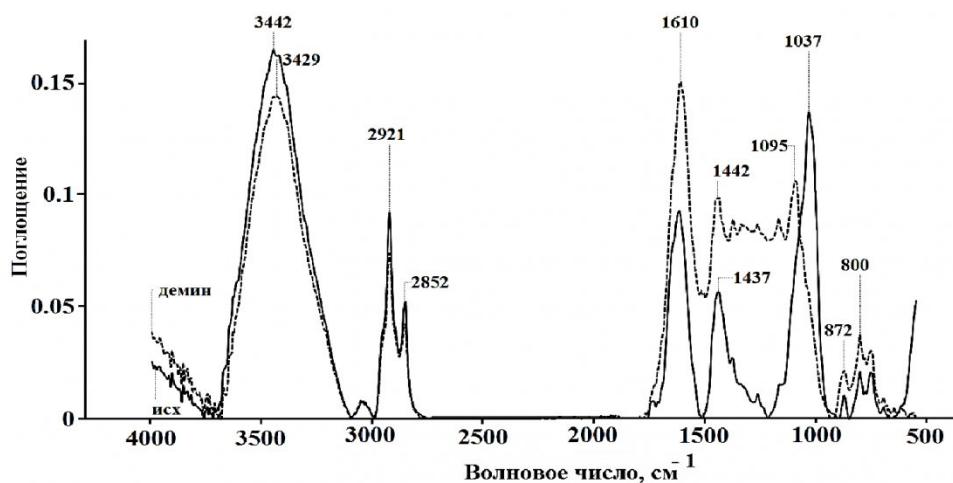


Рис. 1. ИК-спектры исходного и деминерализованного образцов угля №1  
Fig. 1. IR spectra of the initial and demineralized coal samples №1

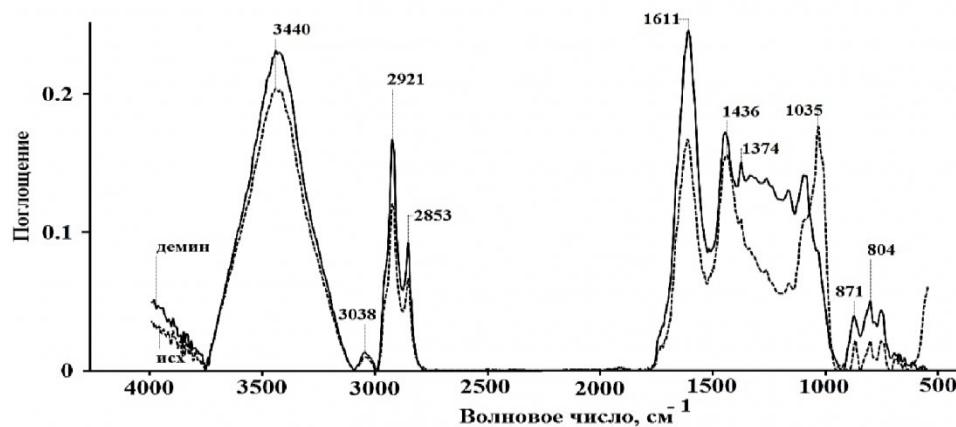


Рис. 2. ИК-спектры исходного и деминерализованного образцов угля №2  
Fig. 2. IR spectra of the initial and demineralized coal samples №2

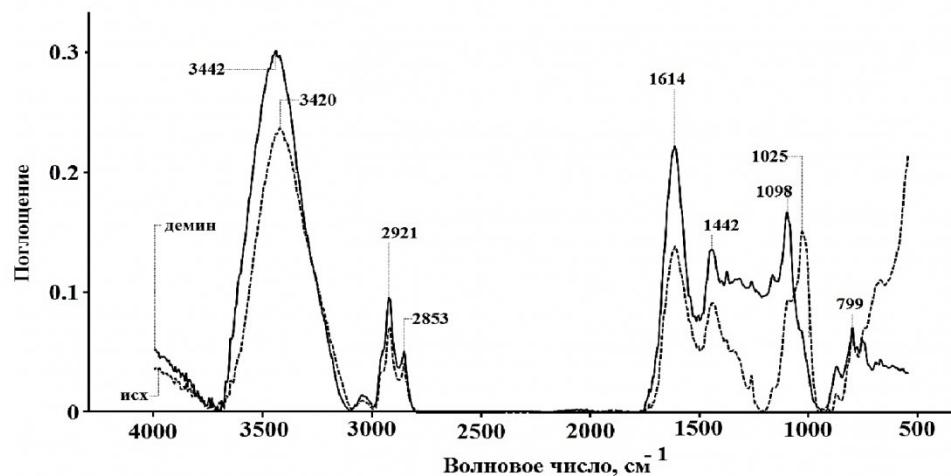


Рис. 3. ИК-спектры исходного и деминерализованного образцов угля №3  
Fig. 3. The IR spectra of the initial and demineralized coal samples

роко известные четыре группы полос внеплоскостных деформационных колебаний связей C<sub>ар</sub>-H

ароматических колец при 745-890 см<sup>-1</sup>. Все изученные образцы характеризуются той или иной

интенсивностью колебаний всех четырех типов групп C<sub>ap</sub>-Н. Однако, следует отметить, что достаточно достоверную качественную и количественную обработку спектров провести не удается из-за частичного наложения на полосы групп C<sub>ap</sub>-Н полос, обусловленных колебаниями структурных элементов минеральных примесей, присутствующих в углях. Например, основными полосами поглощения, присутствующими во всех спектрах, являются достаточно интенсивные полосы при 1030 см<sup>-1</sup>. Так как Si-O-связь общая для всех силикатов и глинистых минералов, можно считать, что абсорбционные полосы в районе 1030-960 см<sup>-1</sup> обусловлены, главным образом, валентными колебаниями Si-O [13]. Глинистые минералы обнаруживают сходные спектры с силикатами, и, кроме того, полоса глинистых минералов проявляется при 914 см<sup>-1</sup>, что может указывать на присутствие каолинита в углях [13].

После деминерализации в ИК-спектрах всех углей уменьшается интенсивность полосы при 1030 см<sup>-1</sup> (она принимает вид плеча) и интенсивности полос в диапазоне 1030-960 см<sup>-1</sup>. Следовательно, в ИК-спектрах углей можно четко идентифицировать группы полос внеплоскостных деформационных колебаний связей C<sub>ap</sub>-Н ароматических колец.

Во второй области (970-1880 см<sup>-1</sup>) можно выделить полосу в диапазоне 1160-1350 см<sup>-1</sup> с максимумом 1260 см<sup>-1</sup>, обусловленную колебаниями кислородсодержащих групп преимущественно феноксигруппами C<sub>ap</sub>-ОН. Полоса в области 1161 см<sup>-1</sup> обусловлена колебаниями кислородсодержащих групп преимущественно эфирного типа. Также наблюдаются достаточно интенсивные пики деформационных колебаний в различных алифатических структурах при 1380 и 1450 см<sup>-1</sup>.

Полоса при 1613 см<sup>-1</sup> образована пиками ва-

лентных колебаний углерод-углеродных связей в ароматических кольцах. В деминерализованных образцах углей интенсивность данной полосы несколько повышена. Обычно интенсивность данной полосы повышается за счет присутствия в ароматических структурах хиноидных карбонильных групп C=O [14], что согласуется с данными функционального анализа (таблица 2).

Третья область >1880 см<sup>-1</sup>, главным образом связана с валентными колебаниями OH – групп при 3440 см<sup>-1</sup>. При этом отчетливо выделяется область валентных колебаний связей CH в алифатических и нафтеновых фрагментах (2850-2920 см<sup>-1</sup>). Поглощение в области 3000 -3100 см<sup>-1</sup> с максимумом при 3040 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям ароматических CH – связей и остается практически неизменным в деминерализованных образцах углей.

Таким образом, проведено исследование влияния зольности каменных углей на качественные характеристики их ИК-спектров. Сопоставительный анализ ИК-спектры исходных и деминерализованных каменных углей показал, что минеральные компоненты, присутствующие в их составе в виде силикатов, глинистых минералов и карбонатов, ограничивают разрешающую способность метода в диапазоне <970 см<sup>-1</sup>, так как их характеристические пики накладываются на линии от органической массы углей. Обработка углей минеральными кислотами приводит к снижению их зольности в 5-8 раз, что приводит к увеличению содержания условного органического вещества в деминерализованных образцах. Это, в свою очередь, приводит к увеличению оптической плотности полос поглощения во всем диапазоне исследования и, следовательно, позволяет более достоверно их идентифицировать.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюльмалиев, А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. М.: Из-во Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.
2. Гюльмалиев, А.М. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, С.Г. Гагарин. М.: НТК «Трек», 2007. – 152 с.
3. Русыянова, Н.Д. Углехимия. М.: Наука, 2003. – 316 с.
4. Современное состояние проблемы взаимосвязи структуры и свойств органической массы углей / А.М. Гюльмалиев [и др.] // Химия твердого топлива, 2000. – №6. – С. 3-50.
5. Скрипченко, Г.Б. Методология изучения молекулярной и надмолекулярной структуры углей и углеродных материалов // Химия твердого топлива, 2009. – №6. – С. 7-14.
6. Шакс, И.А. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И.А. Шакс, Е.М. Файзуллина. - Л.: Недра, 1974. - 131 с.
7. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. - Л.: Недра, 1971. - 140 с.
8. Тайц, Е.М. Методы анализа и испытания углей / Е.М. Тайц, И.А. Андреева. М.: Недра, 1983. – 301 с.
9. Шпирт, М.Я. Неорганические компоненты твердых топлив / М.Я. Шпирт, В.Р. Клер, И.З. Перциков. – М.: Химия, 1990. – 240 с.

10. Шпирт, М.Я. Рациональное использование отходов добычи и обогащения углей / М.Я. Шпирт, В.А. Рубан, Ю.В. Иткин. - М.: Недра, 1990. – 224 с.
11. Миловский, А.В. Минералогия и петрография. – М.: Недра, 1973. – 366 с.
12. Воробьев, А.Е. Минеральные включения угольных пластов: формы нахождения и основные способы растворения / А.Е. Воробьев, А.В. Мозолькова // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2007. - №3. – С. 141-148.
13. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 189 с.
14. Королёв, Ю.М. Рентгенографическое и ИК-спектроскопическое изучение низкотемпературных углей / Ю.М. Королёв, С.Г. Гагарин, В.И. Фриесен, К.Г. Микаэлан // Кокс и химия, 1997. - №12. – С. 33-38.

## REFERENCES

1. Gjul'maliev, A.M. Teoreticheskie osnovy himii uglja / A.M. Gjul'maliev, G.S. Golovin, T.G. Gladun. M.: Iz-vo Moskovskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta, 2003. – 556 s.
2. Gjul'maliev, A.M. Klassifikacija gorjuchih iskopaemyh po strukturno-himicheskim pokazateljam i osnovnye puti ispol'zovaniya iskopaemyh uglej / A.M. Gjul'maliev, G.S. Golovin, S.G. Gagarin. M.: NTK «Trek», 2007. – 152 s.
3. Rus'janova, N.D. Uglehimija. M.: Nauka, 2003. – 316 s.
4. Sovremennoe sostojanie problemy vzaimosvazi struktury i svojstv organi-cheskoj massy uglej / A.M. Gjul'maliev [i dr.] // Himija tverdogo topliva, 2000. – №6. – S. 3-50.
5. Skripchenko, G.B. Metodologija izuchenija molekuljarnoj i nadmolekuljarnoj struktury uglej i uglerodnyh materialov // Himija tverdogo topliva, 2009. – №6. – S. 7-14.
6. Shaks, I.A. Infrakrasnye spektry iskopaemogo organicheskogo veshhestva / I.A. Shaks, E.M. Fajzullina. - L.: Nedra, 1974. - 131 s.
7. Glebovskaja E.A. Primenenie infrakrasnoj spektroskopii v neftjanoj geo-himii. - L.: Nedra, 1971. - 140 s.
8. Tajc, E.M. Metody analiza i ispytaniya uglej / E.M. Tajc, I.A. Andreeva. M.: Nedra, 1983. – 301 s.
9. Shpirt, M.Ja. Neorganicheskie komponenty tverdyh topliv / M.Ja. Shpirt, V.R. Kler, I.Z. Percikov. – M.: Himija, 1990. – 240 s.
10. Shpirt, M.Ja. Racional'noe ispol'zovanie othodov dobyschi i obogashchenija uglej / M.Ja. Shpirt, V.A. Ruban, Ju.V. Itkin. - M.: Nedra, 1990. – 224 s.
11. Milovskij, A.V. Mineralogija i petrografija. – M.: Nedra, 1973. – 366 s.
12. Vorob'ev, A.E. Mineral'nye vkljuchenija ugel'nyh plastov: formy nahozhdenija i osnovnye sposoby rastvorenija / A.E. Vorob'ev, A.V. Mozol'kova // Gornij informacionno-analiticheskij bjulleten', 2007. - №3. – S. 141-148.
13. Pljusnina, I.I. Infrakrasnye spektry silikatov. – M.: Izd-vo MGU, 1967. – 189 s.
14. Korol'jov, Ju.M. Rentgenograficheskoe i IK-spektroskopicheskoe izuchenie nizkometamorfizovannyh uglej / Ju.M. Korol'jov, S.G. Gagarin, V.I. Friesen, K.G. Mikajelan // Koks i himija, 1997. - №12. – S. 33-38.

Поступило в редакцию 1.04.2016

Received 1 April 2016