

DOI: 10.26730/1999-4125-2017-4-164-169

УДК 662.6:552

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИТРИНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО БАСЕЙНА

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE VITRINITE CONCENTRATES OF OF THE KUZNETSK BASIN COALS

Федорова Наталья Ивановна¹,

доктор хим. наук, вед. науч. сотрудник, e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Fedorova Natalia I.¹, D.Sc., Leading researcher

Михайлова Екатерина Сергеевна¹,

ассистент, email: MihaylovaES@iccms.sbras.ru

Mikhailova Ekaterina S.¹, assistant

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},

член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой, email: Zinfer1@mail.ru

Ismagilov Zinfer R.^{1,2},

Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Head of the department

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, просп. Советский, 18

¹Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of SB RAS, 650000, Kemerovo, 18, pr. Sovetskyy, Russian Federation

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

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, ul. Vesennyyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация. В соответствии с современным уровнем развития науки об угле и мировым опытом функционирования коксохимических производств при составлении шихт для коксования необходимо учитывать вещественный состав и свойства коксующихся углей, в первую очередь их органической составляющей – основным носителем свойств ископаемых углей. Из четырех групп микрокомпонентов (витринит, семивитринит, инертинит и липтинит), слагающих органическое вещество каменных углей, определяющее значение для технологических свойств имеет главным образом витринит, отвечающий за спекаемость углей, растворимость в органических растворителях, механические свойства и т.д.

Изучены 8 образцов витринитовых концентратов, выделенных из каменных углей различных стадий метаморфизма. С использованием химических и физико-химических методов анализа (технический и элементный анализы, ИК и ¹³C ЯМР-спектроскопии и др.) получены аналитические данные отражающие изменение состава их органической массы от степени углефикации. Установлено, с ростом стадии метаморфизма в витринитовых концентратах снижается выход летучих веществ (*V_{daf}*), увеличивается содержание углерода от 82,2 до 88,5% и соответственно снижается содержание кислорода и гетероатомов в органической массе от 11,8 до 6,2%.

Данными ИК- и ¹³C ЯМР-спектроскопии показано, с ростом величины показателя отражения витринита показатель ароматичности *f_a* изученных образцов возрастает от 0,69 до 0,86.

Abstract. In accordance with the modern level of development of the science of coal and the world experience in the operation of coke-chemical plants, during preparation of charges for coking, it is necessary to take into account the material composition and properties of coking coals, primarily their organic component being the main carrier of the properties of fossil coals. Of the four groups of microcomponents (vitrinite, semivitrinite, inertinite and liptinite) making up the organic matter of coals, vitrinite being responsible for the sintering of coals, solubility in organic solvents, mechanical and other properties, is of decisive importance for technological properties.

Eight samples of vitrinite concentrates extracted from coals of various stages of metamorphism were studied. With the use of chemical and physicochemical methods of analysis (technical and elemental analysis, IR- and ¹³C NMR spectroscopy, etc.), analytical data reflecting the change in the composition of their organic mass from the degree of coalification have been obtained. It has been established that with an increase in the level of metamorphism in vitrinite concentrates, the yield of volatile substances (*V_{daf}*) decreases, the carbon content

increases from 82.2 to 88.5%, and the content of oxygen and heteroatoms in the organic mass decreases from 11.8 to 6.2%.

The data of IR- and ^{13}C NMR spectroscopy has shown that with an increase in the value of the vitrinite reflection index, the index of f_a aromaticity of the samples studied increases from 0.69 to 0.86.

Ключевые слова: каменные угли, стадии метаморфизма, витринит, элементный состав, теплота сгорания углей, калориметрия, ИК-спектроскопия, ^{13}C ЯМР-спектроскопия.

Keywords: coal, metamorphism, vitrinite, elemental composition, calorific value of coal, calorimetry, IR-spectroscopy, ^{13}C NMR spectroscopy.

Многообразие свойств ископаемых углей в значительной степени определяется их микрокомпонентным (мацеральным) составом и стадией метаморфизма. Из четырех групп микрокомпонентов (витринит, семивитринит, инертинит и липтинит), слагающих органическое вещество каменных углей, определяющее значение для технологических свойств имеют главным образом витринит и инертинит. Витринит – гелефицированный компонент, отвечающий за спекаемость углей, растворимость в органических растворителях, влажность, зольность, механические свойства и т.д. Инертинит – вещество с хорошо различимой клеточной древесной структурой, сажистым или волокнистым строением. органическое вещество фюзена более ароматизировано, обладает повышенной относительно витринита степенью конденсированности углеродных сеток, не переходит в пластическое состояние и не дает жидких продуктов термической деструкции [1-3].

Для исследования химических, физических и химико-технологических свойств углей и отдельных компонентов выделяют концентраты мацералов, используя при этом методы разделения в тяжелых жидкостях. Как правило, в общем случае при расслоении угля органическая часть наиболее лёгких фракций оказывается обогащена мацералами группы липтинита и группы витринита, тогда как в органической части тяжелых фракций угля концентрируются в основном мацералы группы инертинита [4-6]. При этом следует отметить, что химико-технологические свойства углей, в основном определяются свойствами витринизированных составляющих их органической массы.

Цель проведенной работы – исследование вещественного состава и физико-химических свойств фракций углей плотностью менее 1.30 г/см³.

В качестве объектов исследования использовались 8 образцов углей различной стадии метаморфизма, из которых выделялись фракции плотностью менее 1.30 г/см³. Для их выделения использовали метод фракционного анализа углей (ГОСТ 4790-80), сущность которого заключается в расслоении исследуемого топлива на фракции в жидкостях различной плотности. Разделение проводили в смеси четыреххлористого углерода и бензола при убывающей плотности растворов: 1.40 и 1.30 г/см³. Выбор плотностей растворов определялся тем, что максимальное содержание витринизированных включений концентрируется

во фракциях, всплывающих в жидкостях плотностью <1.30 г/см³ [5-7].

Аналитическим исследованиям подвергались угольные фракции плотностью <1.30 г/см³ с размером частиц менее 0,2 мм. Технический анализ проводили стандартными методами. Состав органической массы 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.

Определение теплоты сгорания проводили согласно ГОСТ 147-95 (ИСО 1928-76) на Калориметре С2000 ИКА. Расчет высшей теплоты сгорания углей на сухое беззольное состояние (Q_s^{daf}) проводили по формуле: $Q_s^{daf} = Q_s^a / (1 - W^a)(1 - A^d)$, где Q_s^a – высшая теплота сгорания аналитической пробы, W^a – влага аналитическая, A^d – зольность на сухое состояние топлива.

ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре «Инфралюм-ФТ-801» в области 400-4000 см⁻¹. При определении оптической плотности полос в качестве базовой линии принимали прямую, проведенную между максимумами пропускания в области 650 см⁻¹ и 1800 см⁻¹. Затем оптическую плотность нормировали по оптической плотности полосы в области 1450 см⁻¹ [8].

^{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*. На спектрах выделялись диапазоны, соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, ppm: 187-171 – атомы углерода карбоксильных групп и их производных (COO-); 171-148 – атомы углерода ароматических систем, связанные с атомом кислорода (C_{ар}O); 148-93 – атомы углерода ароматических систем с замещенным и незамещенным атомом водорода (C_{ар} + CH_{ар}); 67-51 – атомы углерода метоксильных групп (OCH₃); 51-0 – атомы углерода алкильных фрагментов (C_{алк}). Степень аро-

Таблица 1. Результаты фракционного разделения угольных образцов в тяжелых жидкостях
Table 1. Results of fractional separation of coal samples in heavy liquids

Код образца угля	$R_{o,r}$, %	Выход фракций (мас. %) различной плотности (г/см ³)		
		> 1.40	1.30-1.40	< 1.30
1	0.63	27.1	4.5	68.4
2	0.72	8.1	5.2	86.7
3	0.82	7.5	11.0	81.5
4	0.84	24.9	26.0	49.1
5	0.98	15.5	18.1	66.4
6	1.27	25.3	19.1	55.6
7	1.31	27.3	15.4	57.3
8	1.41	25.1	18.5	56.4

Таблица 2. Петрографический состав исследованных образцов витринитовых концентратов
Table 2. Petrographic composition of the studied samples of vitrinite concentrates

Код пробы	Петрографические параметры, %				Показатель отражения витринита		Стадия метаморфизма
	Vt	Sv	I	ΣOK	$R_{o,r}$, %	σ_R	
1	96	1	3	4	0.63	0.04	I
2	92	1	7	8	0.72	0.07	I-II
3	95	1	4	5	0.82	0.05	II
4	92	2	6	7	0.84	0.05	II
5	78	2	20	21	0.98	0.04	II-III
6	79	6	15	19	1.27	0.04	III-IV
7	75	9	16	22	1.31	0.05	IV
8	81	7	12	17	1.41	0.06	IV

Таблица 3. Характеристика исследованных образцов витринитовых концентратов
Table 3. Characteristics of the studied samples of vitrinite concentrates

Код пробы	Технический анализ, %			Элементный состав, % на daf (сухое, беззольное)			Атомное отношение		Высшая теплота сгорания, Q_s^{daf} , МДж/кг
	W^a	A^d	V^{daf}	C	H	(O+N+S)	H/C	O/C	
1	1.9	3.6	43.0	82.2	6.0	11.8	0.88	0.11	34.12
2	1.1	2.8	42.2	83.2	6.0	10.8	0.87	0.10	34.57
3	0.9	4.9	39.1	85.3	6.0	8.7	0.84	0.08	35.51
4	0.9	4.6	36.2	85.7	5.9	8.4	0.83	0.07	35.55
5	0.8	4.4	35.7	86.3	5.8	7.9	0.81	0.07	35.69
6	0.5	1.4	22.5	88.7	5.3	6.0	0.72	0.05	36.08
7	0.5	1.7	22.6	88.6	5.3	6.1	0.72	0.05	36.03
8	0.8	1.5	21.5	88.5	5.3	6.2	0.72	0.05	36.00

матичности - $f_a = C_{ap} + CH_{ap} / C_{ap} + CH_{ap} + C_{алк}$.

Результаты фракционного разделения угольных образцов в тяжелых жидкостях приведены в табл.1.

Анализ данных расслоения углей в жидкостях переменной плотности показывает, что на выход фракций существенно влияет стадия метаморфизма угля, выраженной показателем отражения витринита. Максимальный выход легких фракций (<1,30 г/см³) наблюдается при $R_{o,r}$ от 0,72% до 0,82%.

Характеристика выделенных образцов углей плотность менее 1,30 г/см³ приведена в табл. 2 и 3.

Приведенные аналитические данные показывают, что исследовались образцы различных стадий метаморфизма от I до IV, показатель отражения витринита ($R_{o,r}$) изменяется от 0,63 до 1,41%. При этом следует отметить, что образцы с $R_{o,r} < 0,84\%$ наиболее обогащены витринитовыми компонентами (более 90%).

Все исследованные объекты являются низкозольными ($A^d < 5\%$). С ростом величины показателя отражения витринита в угольных образцах снижается выход летучих веществ (V^{daf}), увеличивается содержание углерода от 82,2 до 88,5% и соответственно снижается содержание кислорода

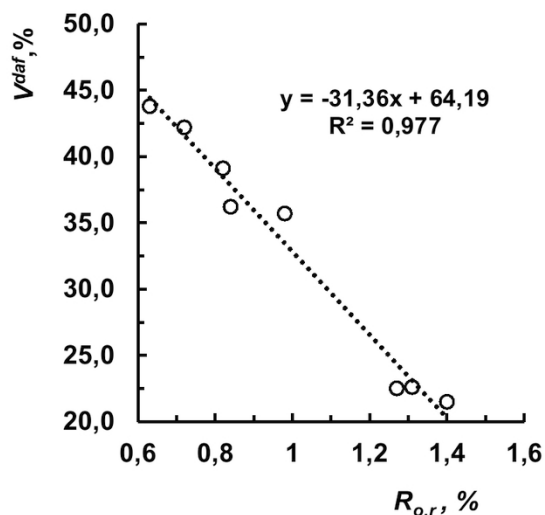


Рис. 1. Взаимосвязь показателя отражения витринита ($R_{o,r}$) с выходом летучих веществ (V_{daf}) фракций углей плотностью менее 1.30 г/см^3

Fig. 1. The correlation between the vitrinite reflection index ($R_{o,r}$) and the yield of volatiles (V_{daf}) of coal fractions with the density less than 1.30 g/cm^3 .

и гетероатомов в органической массе от 11,8 до 6,2%. На фоне увеличения содержания углерода в угольных образцах возрастает величина Q_s^{daf} от 34,12 до 36,08 МДж/кг.

Зависимости технологических показателей (выход летучих веществ V_{daf} и высшая теплота сгорания Q_s^{daf}) от показателя отражения витринита приведены на рис. 1 и 2. Как и следовало ожи-

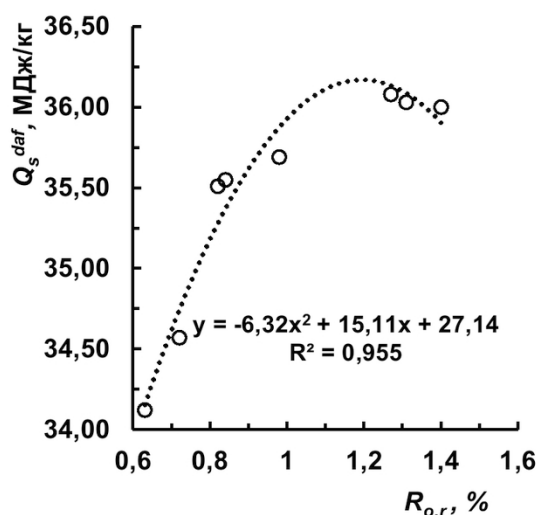


Рис. 2. Взаимосвязь показателя отражения витринита ($R_{o,r}$) с высшей теплотой сгорания (Q_s^{daf}) фракций углей плотностью менее 1.30 г/см^3

Fig. 2. The correlation between the vitrinite reflection index ($R_{o,r}$) and the higher calorific value (Q_s^{daf}) of coal fractions with a density of less than 1.30 g/cm^3

дать, показатель выхода летучих веществ тесно связан со стадией метаморфизма угля и эта взаимосвязь описывается регрессионным уравнением первого порядка (рис.1). Взаимосвязь высшей теплоты сгорания витринитовых концентратов описывается регрессионным уравнением второй степени (рис. 2).

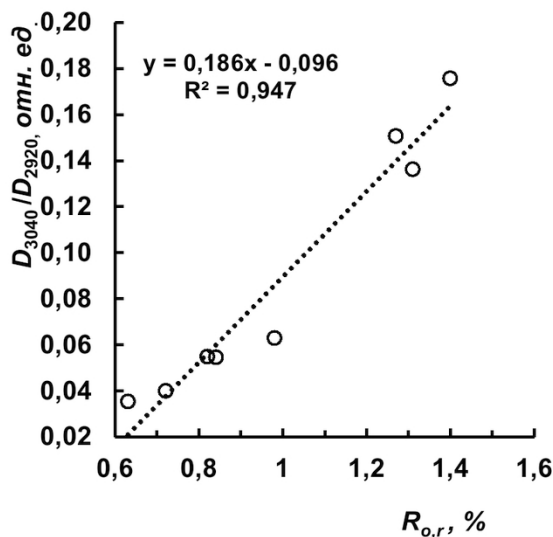


Рис. 3. Изменение отношения интенсивности полос D_{3040}/D_{2920} в ИК-спектрах витринитовых концентратов от их показателя отражения витринита ($R_{o,r}$).

Fig. 3. Change in the intensity ratio of the D_{3040} / D_{2920} bands in IR-spectra of vitrinite concentrates in relation to their vitrinite reflection index ($R_{o,r}$)

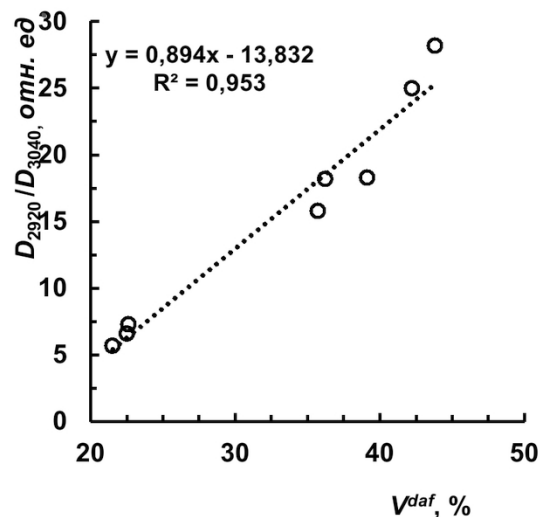


Рис. 4. Взаимосвязь выхода летучих веществ (V_{daf}) витринитовых концентратов от изменения отношения интенсивности полос D_{2920}/D_{3040} в их ИК-спектрах.

Fig. 4. The correlation between the yield of volatile substances (V_{daf}) of vitrinite concentrates and the change in the intensity ratio of the bands D_{2920} / D_{3040} in their IR-spectra.

Таблица 5. Параметры фрагментарного состава витринитовых концентратов по данным ^{13}C ЯМР-спектровTable 5. Parameters of the fragmented composition of samples of vitrinite concentrates from ^{13}C NMR-spectra

Код пробы	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %							
	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	f_a
	0-25 м.д.	25-51 м.д.	51-67 м.д.	67-93 м.д.	93-148 м.д.	148-171 м.д.	171-187 м.д.	
1	5.12	23.48	2.96	0.84	63.17	3.49	0.76	0.69
2	5.31	24.36	1.99	0.54	62.51	4.96	0.33	0.68
3	6.72	23.73	0	0	65.12	3.96	0.48	0.68
4	7.06	21.48	0	0.01	67.04	4.13	0.28	0.70
5	7.52	21.35	0	0.16	67.46	3.24	0.26	0.70
6	5.00	12.83	0	0.16	79.07	2.56	0.38	0.82
7	5.55	11.60	0	0.41	80.03	2.19	0.21	0.84
8	4.91	10.62	0	0.21	81.91	2.21	0.14	0.86

Методом ИК-спектрального анализа установлены особенности молекулярного состава витринитовых фракций, для которых характерны следующие частотные области поглощения: кислородные $-\text{OH}$ (полоса 3400 см^{-1}) и $\text{C}-\text{O}$ (полосы в области $1260-1050\text{ см}^{-1}$); ароматические $-\text{C}=\text{C}$ (полосы $3040, 1600, 900-700\text{ см}^{-1}$); алифатические $-\text{CH}_2$ и CH_3 (полосы $2920, 2860, 1450, 1380\text{ см}^{-1}$). Однако интенсивность полос в ИК-спектрах различна (табл. 4). Наибольшее содержание алифатических групп $-\text{CH}_2$ и CH_3 (полосы $2920, 2860\text{ см}^{-1}$) содержится в образцах средней стадии метаморфизма с показателем отражения витринита ($R_{o,r}$) от 0,82 до 0,98%. Наибольшее содержание ароматических структур содержат образцы с $R_{o,r} > 1,27\%$.

Соотношение оптических плотностей при 2920 и 3040 см^{-1} (параметр D_{3040}/D_{2920}) часто используется как характеристика степени ароматичности углей [9]. Из рисунка 3 видно, что данный показатель изменяется для исследованных образцов прямо пропорционально $R_{o,r}$, коэффициент корреляции составляет 0,947. Наибольшей степенью ароматичности обладает образец угля №8, что согласуется с определёнными химико-технологическими параметрами – наименьшим выходом летучих веществ (V^{daf}) и атомным отношением (H/C) (табл. 3). Следует отметить, что выход летучих веществ из исследованных углей коррелирует со структурным параметром D_{2920}/D_{3040} (рис. 4).

Изменение степени ароматичности исследованных фракций, определённые на основе анализа интенсивности полос в их ИК-спектрах, подтверждаются данными ^{13}C ЯМР-спектроскопии, результаты которой приведены в табл.5.

Анализ полученных данных показал, что с ростом стадии метаморфизма (увеличение показателя $R_{o,r}$, табл. 2) показатель ароматичности f_a изученных образцов возрастает от 0,69 для образца №1 до 0,86 для образца №8. Рост показателя аро-

матичности связан с уменьшением 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 в диапазоне 25-51 м.д. (табл. 5).

Таким образом, методом фракционирования по плотности была проведена оценка вещественного состава 8 угольных проб различных стадий метаморфизма. Петрографическим анализом показано, что максимальное содержание витринитовых гелиофицированных веществ сосредотачивается во фракциях углей плотностью менее $1,30\text{ г/см}^3$.

С использованием химических и физико-химических методов анализа (технический и элементный анализы, ИК и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и др.) получены аналитические данные отражающие изменение состава органической массы наиболее легких фракций угля от степени их углефикации, выраженной показателем отражения витринита.

Установлено, с ростом стадии метаморфизма угольных фракций снижается выход летучих веществ (V^{daf}), увеличивается содержание углерода от 82,2 до 88,5% и соответственно снижается содержание кислорода и гетероатомов в органической массе от 11,8 до 6,2%. На фоне увеличения содержания углерода в угольных образцах возрастает величина Q_s^{daf} от 34,12 до 36,08 МДж/кг.

Данными ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии показано, с ростом величины показателя отражения витринита показатель ароматичности f_a изученных образцов возрастает от 0,69 для образца №1 ($R_{o,r} = 0,63\%$) до 0,86 для образца №8 ($R_{o,r} = 1,41\%$). Рост показателя ароматичности связан с уменьшением 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 в диапазоне 25-51 м.д..

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремин, И.В. Петрография и физические свойства углей / И.В. Еремин, В.В. Лебедев, Д.А. Цикарев. – М.: Недра, 1980. – 263 с.
2. Артемьев, В.Б. Петрография углей и их эффективное использование / В.Б. Артемьев, И.В. Еремин, С.Г. Гагарин. М.: «Недра коммюникейшенс ЛТД», 2000. 334 с.
3. Кучер, Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Р.В. Кучер, В.А. Компанец, Л.Ф. Бутузова. – Киев: Наук. думка, 1980. – 168 с.
4. Шпирт, М.Я., Рациональное использование отходов добычи и обогащения углей / В.А. Рубан, Ю.В. Иткин. – М.: Недра, 1990. – 224 с.
5. Федорова, Н.И. Вещественный состав фракций различной плотности, выделенных из каменноугольного шлама / Н.И. Федорова, С.А. Семенова, З.Р. Исмагилов // Химия твердого топлива. – 2013. – №2. – С. 15-19.
6. Гагарин, С.Г. Вещественный состав и реакционная способность фракций угля различной плотности / С.Г. Гагарин, Г.С. Головин, А.М. Гюльмалиев // Химия твердого топлива. – 2006. – №1. – С. 12-39.
7. Федорова, Н.И. Состав и физико-химические свойства фракций угля различной плотности / Н.И. Федорова, С.Ю. Лыршиков, Л.М. Хицова, З.Р. Исмагилов // Состав и физико-химические свойства фракций угля различной плотности // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т.23. – №2. – С. 111-115.
8. Шакс, И.А. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И.А. Шакс, Е.М. Файзуллина. – Л.: Недра, 1974. – 131 с.
9. Русьянова, Н.Д. Углекислоты. – М.: Наука, 2003. – 316 с.

REFERENCES

1. Eremin, I.V. Petrografiya i fizicheskie svoystva ugley / I.V. Eremin, V.V. Lebedev, D.A. Tsikarev. – M.: Nedra, 1980. – p.263.
2. Artem'ev, V.B. Petrografiya ugley i ikh effektivnoe ispol'zovanie / V.B. Artem'ev, I.V. Eremin, S.G. Gagarin. M.: «Nedra kommyunikeyshens LTD», 2000. p.334.
3. Kucher, R.V. Struktura iskopaemykh ugley i ikh sposobnost' k okisleniyu / R.V. Kucher, V.A. Kompanets, L.F. Butuzova. – Kiev: Nauk. dumka, 1980. – p.168.
4. Shpirt, M.Ya., Ratsional'noe ispol'zovanie otkhodov dobychi i obogashche-niya ugley / V.A. Ruban, Yu.V. Itkin. – M.: Nedra, 1990. – p.224.
5. Fedorova, N.I. Veshchestvennyy sostav fraktsiy razlichnoy plotnosti, vydelennykh iz kamennougol'nogo shlama / N.I. Fedorova, S.A. Semenova, Z.R. Ismagilov // Khimiya tverdogo topliva. – 2013. – №2. – pp. 15-19.
6. Gagarin, S.G. Veshchestvennyy sostav i reaktzionnaya sposobnost' fraktsiy uglya razlichnoy plotnosti / S.G. Gagarin, G.S. Golovin, A.M. Gyul'maliev // Khimiya tverdogo topliva. – 2006. – №1. – S. pp. 12-39.
7. Fedorova, N.I. Sostav i fiziko-khimicheskie svoystva fraktsiy uglya razlichnoy plotnosti / N.I. Fedorova, S.Yu. Lyrshchikov, L.M. Khitsova, Z.R. Ismagilov // Sostav i fiziko-khimicheskie svoystva fraktsiy uglya razlichnoy plotnosti // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. – 2015. – T.23. – №2. – pp. 111-115.
8. Shaks, I.A. Infekrasnye spektry iskopaemogo organicheskogo veshchestva / I.A. Shaks, E.M. Fayzullina. – L.: Nedra, 1974. – 131 s.
9. Rus'yanova, N.D. Uglekimiya. – M.: Nauka, 2003. – p.316.

Поступило в редакцию 7 июня 2017

Received 7 June 2017