

Сорокін Є.Л.

## Визначення структурних груп спікливого вугілля в окремих фракціях методом ІЧ-спектроскопії. Повідомлення 2. Кількісний склад структурних груп в окремих фракціях спікливого вугілля.

Sorokin E.L

### Definition of Structural Groups of Spiky Coal in Separate Fractions by IR Spectroscopy. Message 2. Quantitative composition of structural groups in separate fractions of coal.

**Мета.** Дослідження вмісту груп органічних сполук макромолекул, які входять до складу вугільних фракцій різної густини та різної стадії метаморфізму. Для вирішення питання розширення сировинної бази коксування, проводяться дослідження по вивченню структури вугільних компонентів за допомогою розділення вугілля на фракції різної густини. Проведені раніше дослідження якісного аналізу ІЧ-спектрів показали відмінність вугільних густинних фракцій одна від одної, що показало основні відмінності марок вугілля а саме вміст груп органічних сполук, які визначають марочну належність до того чи іншого вугілля.

**Методика.** В даній статті представлено кількісний аналіз ІЧ-спектрів для вивчення можливості спрямованої зміни властивостей вугілля. Визначення структурних груп проводили як окремих густинних фракцій так і самого вугілля. Для дослідження було обрано певні групи органічних сполук, які мають досить значний вплив на якісні показники вугільного компоненту. **Результати.** По результатам дослідження було встановлено, що малометаморфозовані вугілля мають значно відмінну будову молекули в порівнянні з молекулою більш вищого ступеню метаморфізму вугілля. **Наукова новизна.** Вугілля меншої стадії метаморфізму складаються з вуглеводнів з більш розгалуженою структурою в порівнянні з вугіллям високих стадій метаморфізму. Отже, для модифікації властивостей вугілля шляхом виділення окремих фракцій найбільш придатним є кам'яне вугілля яке має меншу стадію метаморфізму

**Ключові слова:** вугілля, фракція, густина, структура макромолекули, ароматичні з'єднання, аліфатичні групи, функціональні групи.

**Objective.** Investigation of the content of groups of organic compounds of macromolecules, which are part of coal fractions of different density and different stage of metamorphism. To address the issue of expanding the raw material base of coking, studies are being conducted to study the structure of coal components by dividing coal into fractions of different densities. Previous studies of qualitative analysis of IR spectra showed the difference between coal density fractions from each other, which showed the main differences between coal grades, namely the content of groups of organic compounds that determine the brand affiliation of a coal.

**Method.** This article presents a quantitative analysis of IR spectra to study the possibility of targeted changes in the properties of coal. Determination of structural groups was performed as individual density fractions and coal itself. Certain groups of organic compounds that have a significant impact on the quality of the carbon component were selected for the study. **Results.** According to the results of the study, it was found that low-metamorphosed coal has a significantly different molecule structure compared to a molecule with a higher degree of coal metamorphism. **Scientific novelty.** Coals of a smaller stage of metamorphism consist of hydrocarbons with a more branched structure in comparison with coal of high stages of metamorphism. Therefore, to modify the properties of coal by isolating individual fractions, the most suitable is coal that has a smaller stage of metamorphism

**Key words:** coal, fraction, density, macromolecule structure, aromatic compounds, aliphatic groups, functional groups.

В попередньому повідомленні [1] були представлені ІЧ - спектри фракцій спікливого вугілля різної густини, які мають практично один набір груп органічних сполук. При цьому було встановлено, що як між відмінністю фракцій, так і між про-

бами вугілля різної стадії метаморфізму є інтенсивність смуг поглинання. Встановлена різниця пояснюється тим, що вугілля мають значні відмінності за змістом зазначених груп.

Таблиця 1

Групи органічних сполук і відповідні частоти поглинання

№ п/п	Частота поглинання, см <sup>-1</sup>	Відповідність коливань груп речовин
1	3040	Валентні коливання ненасичених С-Н зв'язків ароматичних з'єднань
2	2920	Коливання нафтонових і аліфатичних груп С – Н <sub>x</sub>
3	2840	Коливання поверхневих аліфатичних С - Н зв'язків
4	1435	Валентні коливання метиленової групи в ациклічних сполуках
5	1375	Валентні коливання метильної групи в поєднанні з ароматичними вуглеводнями
6	1030	Валентні коливання ароматичних ССН груп в одинарних або конденсованих системах

Таким чином, в даній статті представлені результати дослідження вмісту груп органічних сполук макромолекул, які входять до складу вугільних фракцій різної густини та різної стадії метаморфі-

зму. В таблиці 1 представлені певні групи органічних сполук які знаходяться у макромолекулах фракцій відмінної густини

Для визначення вмісту груп органічних сполук Sorokin E. - Ph.D., Assoc. NMetAU

Сорокін Євген Леонідович – к.т.н., доц. NMetAU

використовували метод напівкількісного аналізу ІЧ-спектрів [2]. Метод передбачає проведення базової лінії отриманих спектрів, а також визначення інтенсивності отриманих частот поглинання, як непрямий показник відображення груп органічних сполук, що перебувають у пробі, яка досліджувалась. Для корекції базової лінії використовували програму Origin Pro 8.0.

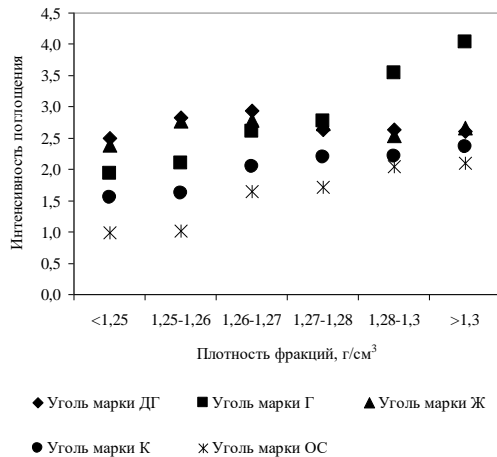


Рисунок 1 Інтенсивність поглинання при частоті  $3040 \text{ см}^{-1}$  фракцій вугілля різної густини

На рисунку 1 представлені результати розрахунку вмісту ненасичених С-Н зв'язків ароматичних з'єднань, які показують, що вміст, а також розподіл зазначених груп у вугільних фракціях різної густини не однаковий. Фракції густиною  $<1,25 \text{ г/см}^3$  містять меншу кількість ненасичених С-Н зв'язків ароматичних сполук, проте вугілля марки ДГ при зазначеній густині має найменший вміст (інтенсивність лінії поглинання 0,99), а вугілля марки К має середнє значення (інтенсивність лінії поглинання 1,55). Даний факт свідчить про більш упорядковану будову полісопряжених вуглеводнів з яких складаються макромолекули вугілля марок ДГ і К.

Збільшення густини зразків вугілля призводить до незначного збільшення вмісту ненасичених С-Н зв'язків ароматичних сполук. Проте, розподіл у фракціях вугілля марки Г різної густини відрізняється по інтенсивності від іншого вугілля, що говорить про різноманітну структуру органічної маси макромолекули.

На рисунку 2 представлений розрахунок вмісту нафтоених і аліфатичних груп  $\text{C-H}_x$ , які відповідають частоті поглинання  $2920 \text{ см}^{-1}$ , показує, що вугільні фракції меншої стадії метаморфізму (ДГ) мають відмінний характер зміни вмісту аліфатичних груп зі зміною густини в порівнянні з вугільними фракціями вищого ступеню зрілості.

Таким чином, вугільні фракції зі збільшенням густини містять меншу кількість аліфатичних груп, тобто вугільні фракції різної густини з густиною  $<1,25 \text{ г/см}^3$  мають інтенсивність лінії поглинання 10,07, а фракція з густиною  $>1,3 \text{ г/см}^3$  – 4,84. При

цьому фракції вугілля марок Г, Ж, К і ПС при збільшенні густини незначно збільшують вміст аліфатичних груп. Це свідчить про те, що вугілля на різних стадіях метаморфізму мають аліфатичні вуглеводні з різною довжиною ланцюга, а отже і маси.

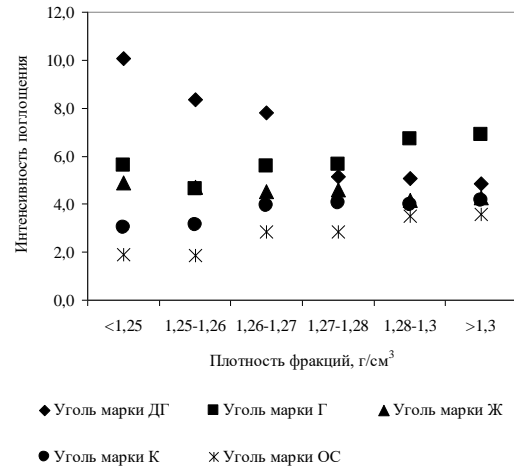


Рисунок 2 Інтенсивність поглинання при частоті  $2920 \text{ см}^{-1}$  вугільних фракцій різної густини

Для зіставлення отриманих результатів з визначення вмісту ароматичних і аліфатичних з'єднань які входять до складу макромолекул, а також оцінки співвідношення зазначених з'єднань в вугіллі прийнято розраховувати показник ароматичності [2]. Зазначений показник також використовується для характеристики вугілля за ступенем зрілості.

Розрахований показник ароматичності, а також його зміна для густинних фракцій вугілля різних марок представлені на рисунку 3.

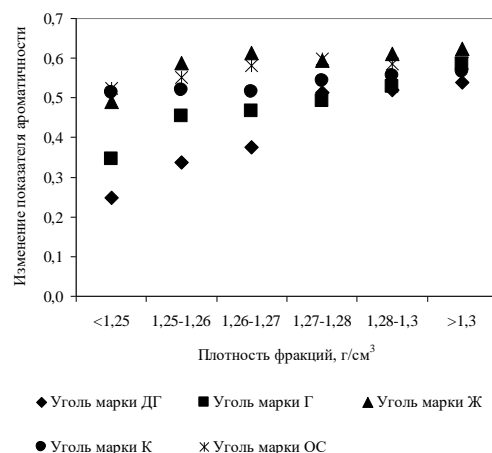


Рисунок 3 Зміна показника ароматичності вугільних фракцій різної густини

Результати розрахунку ароматичності густинних фракцій вугілля (рис. 3) показують, що зазначений показник чітко розмежовує марки вугілля

тільки при густині проб від  $<1,25 \text{ г/см}^3$  до  $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$ . Так, при густині  $<1,25 \text{ г/см}^3$  найменший показник ароматичності (0,25) має вугілля марки ДГ, при цьому зі збільшенням ступеня зрілості вугілля даний показник зростає, а найбільше значення має густинна фракція вугілля марки ДГ (0,52). Збільшення густини фракцій, які досліджуються призводить до зменшення відмінностей в розрахованому показнику ароматичності. Вугілля марки ДГ при густині  $1,27 - 1,28 \text{ г/см}^3$  має показник 0,52, а вугілля марки ПС при тій же густині 0,59. Подальше підвищення густини фракцій вугілля знижує диференціацію.

Інтенсивність зміни показника ароматичності для густинних фракцій вугілля різних стадій метаморфізму, як видно з отриманих даних (рис. 3), відрізняється. У густинних фракцій молодих вугілля (марки ДГ і Г) показник ароматичності змінюється в межах 0,26 од., а для більш зрілого вугілля даний показник лежить в межах  $\sim 0,1$  од.

Отже, зміна густини низькометаморфизованого вугілля призводить до зміни його властивостей за рахунок різноманітної і неоднорідної структури макромолекул органічної маси.

Вміст аліфатичних вуглеводнів відповідно частоті поглинання спектра  $2840 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4), відрізняється від попередніх показників. Як можна бачити з отриманих даних розрахунку інтенсивності лінії поглинання, кількість поверхневих аліфатичних зв'язків змінюється у густинних фракцій не однаково. Найбільша кількість (8,2) досліджених сполук містить густинна фракція  $<1,25 \text{ г/см}^3$  вугілля марки ДГ, при цьому у зазначеного вугілля частота поглинання істотно знижується і при густині проби  $1,28 - 1,3 \text{ г/см}^3$  складає 3,3.

Густинні фракції вугілля марок від Г до ПС мають менші значення інтенсивності наведених смуг поглинання даної частоти (рис. 4). Так, густинна фракція вугілля марки Г  $<1,25 \text{ г/см}^3$  має інтенсивність 4,87, а вугілля марки ПС  $2,79$  при тій же густині. Найменше значення мають густинні фракції  $1,28 - 1,3 \text{ г/см}^3$  у вугілля марки Г, де інтенсивність складала 4,04, а у вугілля марки ПС 2,12.

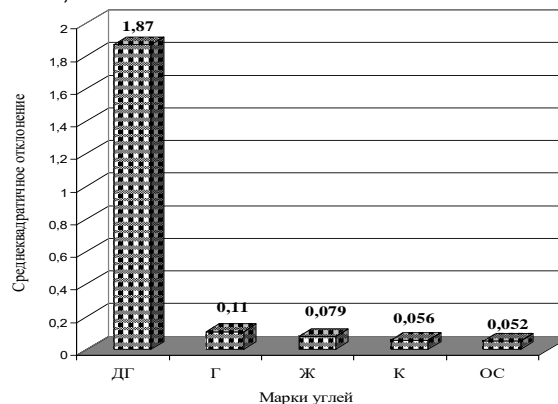


Рисунок 5 Середньоквадратичне відхилення інтенсивності поглинання при частоті  $2840 \text{ см}^{-1}$  густинних фракцій

Результати розрахунку середньоквадратичного відхилення інтенсивності поглинання при частоті

Деяке збільшення утриманих поверхневих аліфатичних С-Н зв'язків у густинних фракцій вугілля, які досліджувалися, мають густину  $>1,3 \text{ г/см}^3$ . Це говорить про те, що зазначені сполуки утворюють органомінеральні сполуки і даний факт не дозволяє їх виділити.

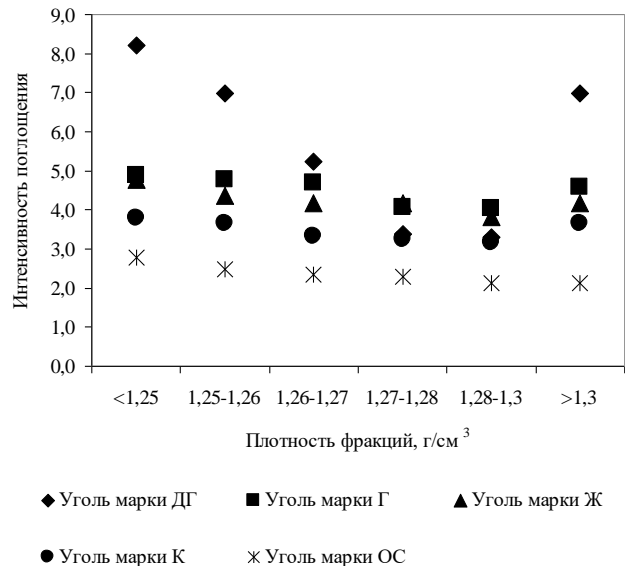


Рисунок 4 Інтенсивність поглинання при частоті  $2840 \text{ см}^{-1}$  вугільних фракцій різної густини

Представлені результати зміни інтенсивності смуг поглинання  $2840 \text{ см}^{-1}$  відображають коливання поверхневих аліфатичних С-Н зв'язків і показують, що даний показник має розподіл по різним густинним фракціям вугілля не однаково. Вказаний розподіл може говорити про ступінь розгалуженості бічних ланцюгів макромолекул. Для оцінки характеру розподілу інтенсивності при зазначеній смугі поглинання було розраховано середньоквадратичне відхилення показника в межах кожної марки (рис. 5).

$2840 \text{ см}^{-1}$ , показали, що найбільший показник має вугілля марки ДГ. Вугілля марок Г, Ж, К і ПС ма-

ють значно менше відхилення результатів від середнього значення. Дані результати розрахунку показують, що низькометаморфізоване вугілля марки ДГ має структуру макромалекули з розвинутою системою бічних аліфатичних ланцюгів, кількість яких можливо змінювати шляхом поділу зазначеного вугілля на густинні фракції.

Вміст метиленових груп в макромолекулах досліджених проб вугілля, яке відображається інтенсивністю поглинання при частоті  $1435\text{ см}^{-1}$  (рис. 6), зі зміною густини вугільних фракцій змінюється незначно. У фракції вугілля, що мають низьку густину, наприклад при густині  $<1,25\text{ г/см}^3$ , вміст метиленових груп менше (вугілля марки: ДГ - 4,98; Г - 4,4; Ж - 4,76; К - 3,72; ПС - 2,63), ніж у фракції з густиною  $> 1,3\text{ г/см}^3$  (вугілля марки: ДГ - 7,9; Г - 5,59; Ж - 6,14; К - 4,37; ПС - 3, 7).

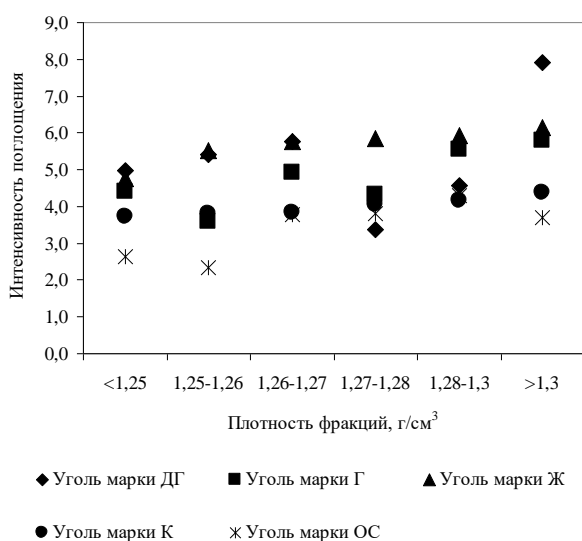


Рисунок 6 Інтенсивність поглинання при частоті  $1435\text{ см}^{-1}$  густинних фракцій вугілля

Вміст метильних груп в густинних фракціях вугілля, які відрізняються за ступенем зрілості, не має суворої закономірності (рис.7). Так, наприклад, густинні фракції вугілля марки ДГ змінюють вміст аналізованих груп нелінійно, а фракції вугілля марок Г і Ж мають лінійний розподіл.

Отже, розподіл метильних груп як за марками вугілля так і по їх густинним фракціям носить хаотичний характер і не залежить від будови макромолекул.

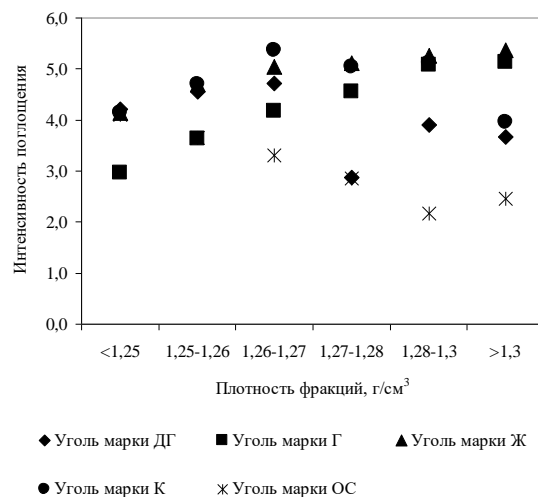


Рисунок 7 Інтенсивність поглинання при частоті  $1375\text{ см}^{-1}$  густинних фракцій вугілля

Зміну вмісту у густинних фракціях вугілля та його марок ароматичних ССН груп в одинарних або конденсованих системах представлено на рисунку 8. Вміст визначався по інтенсивності смуги поглинання при частоті  $1030\text{ см}^{-1}$ . Зміна зазначених з'єднань в густинних фракціях відбувається по параболі з мінімальним вмістом при густині фракцій  $1,27 - 1,3\text{ г/см}^3$ . Отже, зміна густини материнської речовини вугілля призводить до зміщення вмісту ароматичних сполук в макромолекулах досліджуваних фракцій.

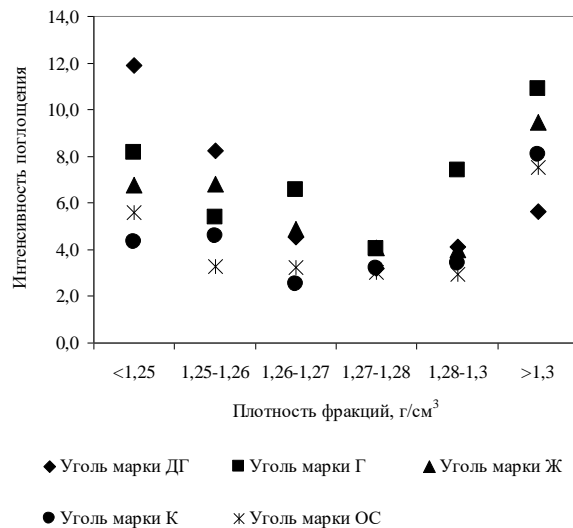


Рисунок 8 Інтенсивність поглинання при частоті  $1030\text{ см}^{-1}$  густинних фракцій вугілля

На основі розрахунку середньоквадратичного відхилення показників вмісту ароматичних сполук, які визначаються при частоті поглинання  $1030\text{ см}^{-1}$ , була побудована гістограма (рис. 9), яка відображає можливість перерозподілу органічних сполук вугілля шляхом поділу по густинним фракціям.

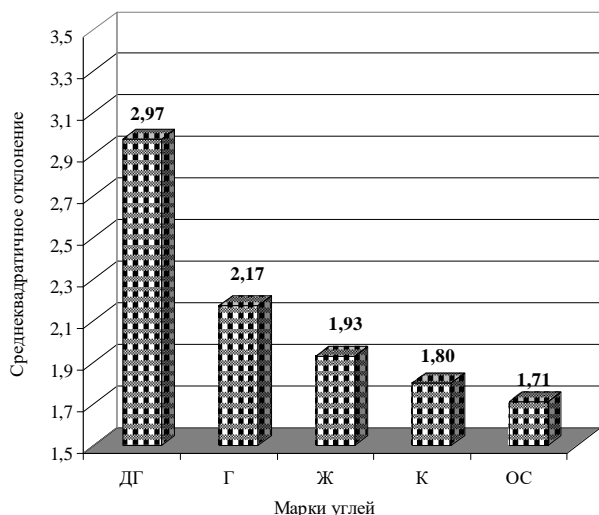


Рисунок 9 Середньоквадратичне відхилення інтенсивності поглинання при частоті  $1030 \text{ cm}^{-1}$  густинних фракцій

Результати розрахунку середньоквадратичного відхилення показника розподілу інтенсивності вмісту ароматичних з'єднань у вугіллі по густинним фракціям показує, що даний показник зменшується зі збільшенням стадії метаморфізму вугілля. Отже, ароматичні сполуки вугілля нижчої стадії метаморфізму мають більш розрізнену структуру макромолекул, а ті що мають більш високу ступінь вуглефікації впорядковані і однорідні.

Таким чином, проведені дослідження дозволяють стверджувати, що вугілля меншої стадії метаморфізму складаються з вуглеводнів з більш розгалуженою структурою в порівнянні з вугіллями високих стадій метаморфізму. Отже, для модифікації властивостей вугілля шляхом виділення окремих фракцій найбільш придатним є кам'яне вугілля яке має меншу стадію метаморфізму.

### Бібліографічний список

1. Сорокін Е.Л. Дослідження структурних груп спікльового вугілля в окремих фракціях методом ІЧ-спектроскопії. Повідомлення 1. якісний аналіз ІЧспектрів окремих фракцій спікльового вугілля / Е.Л. Сорокін // Теорія і практика металургії. 2019. № - , с. .
2. Русьянова Н.Д. Углехимия. М.: Наука. -2003. -с.316.
3. Бёккер Ю. Спектроскопия / Пер. с нем. Л. Н. Казанцевой, под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. — М.: Техносфера, 2009.— 528с.
4. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение / Пер. с англ. Б. Н. Тарасевича, под ред. А. А. Мальцева.— М.: Мир, 1982.— 328 с.
5. Бел Р.Дж. Введение в Фурье спектроскопию. «Мир», М: 1975.
6. 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.
7. Скрипченко Г.Б. Методология изучения молекулярной и надмолекулярной структуры углей и углеродных материалов // Химия твердого топлива, 2009. -№6. - С. 7-14.
8. Спектры инфракрасного поглощения каменных углей различной степени углефикации / С. Мунхцэцэг [и др.]. // Журнал прикладной спектроскопии, 2007. - Т.74. - №3. - С. 304-309.
9. Исследование ископаемых углей методом инфракрасной спектроскопии / Е.А. Фарберова [и др.]. // Научно-технический вестник Поволжья, 2014. - №5. - С. 86-90.
10. Шакс И.А. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И.А. Шакс, Е.М. Фай-зуллина. - Л.: Недра, 1974. - 131 с.
11. Федяева О.Н. Структура и свойства макромолекулярных фрагментов органического вещества углей / О.Н. Федяева, Ю.Ф. Патраков // Химия твердого топлива, 2004. - №5. - С. 24-31.
12. Порохнов А.Н. Компьютерное моделирование структурных фрагментов органической массы угля / А.Н. Порохнов, Ю.Н. Журавлёв // Вестник КемГУ. - 2014. - №4-2. - С. 133-137.
13. Русьянова Н.Д. Структурная классификация углей /Н.Д. Русьянова. В.С. Жданов, Л.М. Бубновская //Кокс и химия, 1992. - №2. - С. 2-8.

### Reference

1. Sorokin E.L. Doslidzhennya strukturnih grup spiklivogo vugillya v okremih frakciyah metodom ICh-spektroskopiyi. Povidomlennya 1. yakisnij analiz IChspektriv okremih frakcij spiklivogo vugillya / E.L. Sorokin // Teoriya i praktika metalurgiyi. 2019. № - , s. .
2. Rusyanova N.D. Uglehimiya. M.: Nauka. -2003. -s.316.
3. Byokker Yu. Spektroskopiya / Per. s nem. L. N. Kazancevoj, pod red. A. A. Pupyshova, M. V. Polyakovej.— M.: Tehnosfera, 2009.— 528s.
4. Smit A. Prikladnaya IK-spektroskopiya: osnovy, tehnik, analiticheskoe primenenie / Per. s angl. B. N. Tarasevicha, pod red. A. A. Malceva.— M.: Mir, 1982.— 328 s.
5. Bel R.Dzh. Vvedenie v Fure spektroskopiyyu. «Mir», M: 1975.
6. Gyulmaliev A.M. Klassifikaciya goryuchih iskopaemyh po strukturno-himicheskim pokazatelyam i osnovnye puti ispolzovaniya iskopaemyh uglej / A.M. Gyulmaliev G.S. Golovin, S.G. Gaga-rin. M.: NTK «Trek», 2007. - 152 s.
7. Skripchenko G.B. Metodologiya izucheniya molekulyarnoj i nadmolekulyarnoj struktury uglej i uglerodnyh materialov // Himiya tverdogo topliva, 2009. -№6. - S. 7-14.
8. Spektry infrakrasnogo poglosheniya kamennyh uglej razlichnoj stepeni uglefikacii / S. Mu-nhceceg [i dr.]. // Zhurnal prikladnoj spektroskopii, 2007. - Т.74. - №3. - С. 304-309.

9. Issledovanie iskopaemyh uglej metodom infrakrasnoj spektroskopii / E.A. Farberova [i dr.]. // Nauchno-tehnicheskij vestnik Povolzhya, 2014. - №5. - S. 86-90.
10. Shaks I.A. Infrakrasnye spektry iskopaemogo organicheskogo veshstva / I.A. Shaks, E.M. Faj-zullina. - L.: Nedra, 1974. - 131 s.
11. Fedyaeva O.N. Struktura i svoystva makromolekulyarnyh fragmentov organicheskogo veshstva uglej / O.N. Fedyaeva, Yu.F. Patrakov // Himiya tverdogo topliva, 2004. - №5. - S. 24-31.
12. Porohnov A.N. Kompyuternoe modelirovanie strukturnyh fragmentov organicheskoy massy uglya / A N. Porohnov, Yu N. Zhuravlyov // Vestnik KemGU. - 2014. - №4-2. - S. 133-137.
13. Rusyanova N.D. Strukturnaya klassifikaciya uglej /N.D. Rusyanova. B.C. Zhdanov, L.M. Bubnovskaya //Koks i himiya, 1992. - №2. - S. 2-8.

*Стаття поступила: 26.03.2019*