

Особенности радиоспектроскопии каменных углей низкой степени метаморфизма

С.В. Адашкевич*, В.Г. Баев*, Н.М. Лапчук*, В.Ф. Стельмах*,
Г. Шилагарди **, С.Мункцэцэг**, Р.Галбадрах**, Х.Цоохуу**, Л.Энхтур**
(* Беларуський Государственный Университет **Монгольский национальный университет)

ВВЕДЕНИЕ

На основе атомов углерода существует большое количество природных и искусственных аллотропных форм с различной степенью структурного совершенства и обеспечивающих возможность получения материалов с необычайно широким разнообразием физических свойств. Это многообразие может быть существенно расширено с помощью комбинирования друг с другом отдельных аллотропных форм в качестве связующего и наполнителя, тем самым, создавая композиционные материалы с уникальными потребительскими свойствами.

Природный каменный уголь, сформировавшийся в процессе естественного метаморфизма, также проявляется в большом многообразии вариантов физико-химических структур, полезные свойства которых пока что используются человечеством не в полной мере (главным образом либо в качестве энергоисточника, либо в технологии выплавки стали и т.п.).

Пиролиз полисахаридов, используемый при получении высокоэффективных сорбентов на основе углерода (активированный уголь), в определенной мере является искусственным аналогом природного метаморфизма и привлекает все большее внимание как один из способов получения биотоплива и иных продуктов, ценных для химической промышленности.

Определенная аналогия между процессами природного метаморфизма и пиролизом углеродсодержащих веществ в принципе позволяет создать научную основу для решения актуальных проблем установления механизмов опасных газодинамических явлений, проявляющихся при добыче каменных углей различных степеней метаморфизма (пожароопасных, склонных к внезапным выбросам угля и газа, горным ударам), а также повысить эффективность технологии промышленного разложения углеродсодержащего сырья для

целей металлургической, химической промышленности, экологии и энергетики.

Каменные угли низких и средних степеней метаморфизма являются структурами, содержащими углеводородную и углерод-углеводородную фазу, различающуюся степенью гетерогенности [1]. Исследование стабильности таких структур представляет как научный, так и прикладной интерес для повышения эффективности способов прогнозирования опасных газодинамических явлений, оптимизации технологических процессов, использующих каменные угли и полисахариды.

Для решения указанных научных и практических задач метод электронного парамагнитного резонанса является весьма эффективным, поскольку для углеродных и углеводородных структур характерно наличие высоких концентраций неспаренных электронов, локализованных у углеродсодержащих центров и имеющих, как правило, оптимальные для регистрации сигналов ЭПР времена спин-решеточной релаксации.

Дополнение метода ЭПР методиками, основанными на так называемом «кислородном эффекте», и способами, заимствованными из технологии пиролиза, еще больше расширяет возможности ЭПР-диагностики для установления свойств и вида углеводородных структур.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе проводились исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) угля низкой степени метаморфизма из месторождения Нарийп-Сухайт (Монголия). С целью повышения достоверности установления особенностей физико-химической структуры таких углей измерения ЭПР и термическая обработка проводились не в измельченном материале, как рекомендуется отраслевым стандартом ЭПР-диагностики углей, а на одном и том же свежеприготовленном монолитном образце размером около 16 мм³. Был использован

модифицированный спектрометр ЭПР SE/X – 2543 фирмы RadioPAN сопряженный с персональным компьютером, снабженный гомодинным блоком СВЧ с прецизионным измерителем СВЧ и фазовращателем. В качестве калибровочного образца использован монокристалл рубина, специально сориентированный и закрепленный на торцевой стенке измерительного резонатора так, чтобы его калибровочный сигнал не вносил искажений при регистрации сигнала ЭПР исследуемого образца [2].

Измерения выполнены в идентичных условиях при использовании ВЧ модуляции магнитного поля 100 кГц с амплитудой 1 Гс, постоянной времени регистрации спектра 1 с, временем регистрации спектра 8 мин, коэффициентом усиления усилителя с синхронным детектором $G=0.5 \cdot 10^4$, что обеспечивало возможность корректного сопоставления спектров в виде традиционной первой производной сигнала ЭПР.

При диагностике ЭПР использовался метод измерений сигналов образца в ампуле как заполненной воздухом (т.е., в присутствии парамагнитного молекулярного кислорода), так и в бескислородной среде (в откачанной от воздуха ампуле). Термообработка образца при температурах 200 °C и 400 °C проводилась в измерительной ампуле в течение 20 мин при одновременном вакуумировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений спектров ЭПР массивного образца угля на различных стадиях термообработки в вакууме при условии регистрации сигналов в среде атмосферного кислорода и в вакууме показаны на рис. 1-4.

Показанный на рис. 1 спектр ЭПР в виде одиночной линии со значением g -фактора 2.00294 и шириной $\Delta H=5.74$ Гс характерен для углей низких степеней метаморфизма с неспаренными электронами в составе алифатических углеводородных фрагментов [1].

Рис.1 иллюстрирует также эффект изменения на 25% интенсивности сигнала ЭПР свежеприготовленного образца угля вследствие удаления летучих форм углеводородов из открывшихся пор образца, связанных с ароматическими углеродными фрагментами.

Из рис.1 следует и более сложное изменение интенсивности сигнала ЭПР в монокристаллическом образце угля как вследствие дегазации летучих форм углеводородов из открытых пор в атмосферу с последующей их заменой в открытых порах атмосферным молекулярным кислородом, так и изменение сигнала ЭПР при более интенсивном удалении газов из пор при откачке ампулы с образцом [3].

Характерным параметром, иллюстрирующим проявление так называемого «кислородного эффекта» в углеродных структурах вследствие спин-спинового взаимодействия между парамагнитными центрами с существенно различающимися временами релаксации, является параметр ширины линии [3]. Действительно, ширина линии спектра ЭПР в данном случае при удалении молекул кислорода из открытых пор угля вследствие откачки уменьшилась с 5.74 Гс до 5.4 Гс.

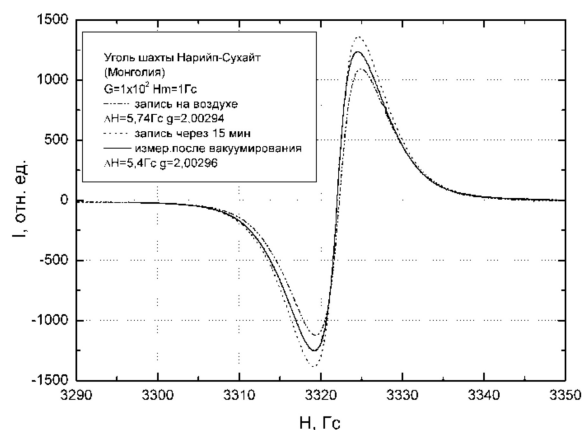


Рис. 1. Спектры ЭПР исходного образца каменного угля низкой степени метаморфизма (режимы регистрации указаны на вставке)

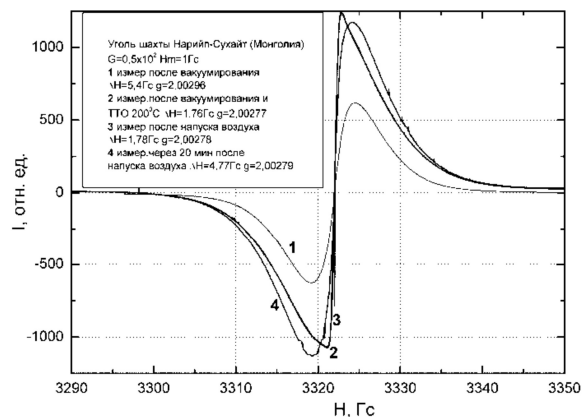


Рис. 2. Спектры ЭПР каменного угля в сопоставлении и сигналом исходного образца и после его термообработки при 200 °C в течение 20 мин в вакууме (режимы измерения - на вставке)

Рис. 2 демонстрирует изменение формы, ширины и интенсивности сигнала ЭПР исходного образца угля при его термообработке в вакууме в течение 20 мин при 200 °С. Видно, что интенсивность сигнала после термообработки увеличилась ~2 раза, ширина линии уменьшилась от значения 5.4 Гс в исходном образце до 1.76 Гс после ТТО, а эффективное значение g-фактора изменилось от 2.00296 до 2.00277.

Анализ формы спектральной линии образца после ТТО 200 °С показывает, что она является суперпозицией двух спектральных линий от двух типов парамагнитных центров с $g=2.0027$ и $g=2.003$, характерных для неспаренных электронов ароматической формы углерода и алифатической (углеводородной) формы.

Из рис.2 следует, что уже при сравнительно невысоких ТТО 200 °С формируются кластеры ароматических форм углерода, очевидно, вследствие отщепления алифатических углеводородных фрагментов, слабосвязанных с ароматическими фрагментами, находящимися на поверхности открытых пор материала образца. Понятно, что такие ароматические фрагменты содержат неспаренные электроны, наиболее подверженные влиянию «кислородного эффекта», что и подтверждается экспериментально (рис. 2). Следует обратить внимание на то, что вывод о возможности отщепления алифатических углеводородных фрагментов от твердофазных структур каменного угля при сравнительно низкоэнергетических воздействиях согласуется и поддерживает механохимическую концепцию опасного газодинамического явления – внезапного выброса угля и газа, проявляющегося в углях средней степени метаморфизма, развиваемую в работах Г.Д. Фролова [4]. В концепции механохимической деструкции углей при внезапном выбросе угля и газа подчеркивается преобладающая роль не физически сорбированного метана в пористой структуре углей, а роль процессов цепной реакции отделения углеводородной газовой фазы от ароматической фазы на атомно-молекулярном уровне [4, 5], т.е., физико-химической деструкции изначально твердой фазы угля.

На рис.3 сопоставлены спектры ЭПР исследуемого образца, измеренные в идентичных условиях (при удалении атмосферного кислорода) после проведения

термообработки в вакууме при 200 °С и 400 °С. Существенным и необычным, на первый взгляд, является то, что в результате термообработки при $T=400$ °С ширина спектральной линии парамагнитных центров увеличивается до 3.3 Гс от значения 1.76 Гс, характерной для ТТО 200 °С. При этом значение g-фактора уменьшается от значения 2.00277 при $T=200$ °С до 2.00266 при $T=400$ °С, а интенсивность сигнала практически не изменяется. Форма сигнала ЭПР в образце после термообработки при 400 °С приобретает более симметричный вид (в отличие от линии после ТТО 200 °С) и является лоренцевой.

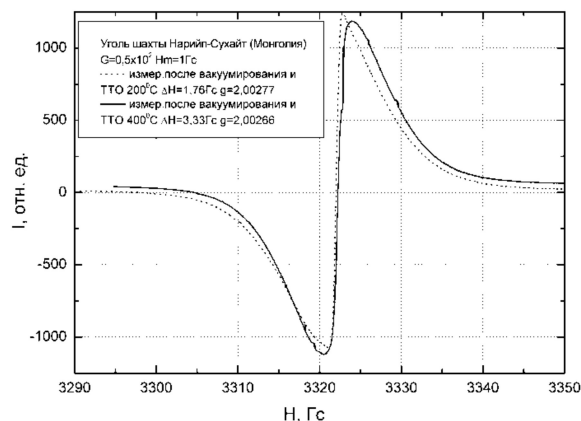


Рис.3. Сопоставление спектров ЭПР образца каменного угля после его термообработки в вакууме (20 мин) при 200 °С и 400 °С течение (обозначения на вставке)

Наиболее вероятно, что такие изменения в сигналах ЭПР связаны с радикальным упрощением химического состава углей низкой степени метаморфизма [1] при высоких температурах термообработки в вакууме вследствие отщепления не только слабосвязанных алифатических фрагментов в окрестностях открытых пор, но и с пиролитическим отщеплением сильносвязанных с ароматическими фрагментами алифатических групп [6]. Этот процесс сопровождается разрушением физической структуры угля, соединением закрытых пор с открытыми, увеличением пористости и появлением системы неспаренных электронов в неоднородной по структуре углеродной матрице. Это приводит как к неоднородному уширению линии ЭПР, так и к спин-спиновому взаимодействию парамагнитных центров углеродной матрицы с существенно различающимися временами релаксации, аналогично «кислородному эффекту» [3].

Дополнительным доказательством факта высокотемпературного (400 °C) пиролизического отщепления алифатических фрагментов более сложного химического состава является появление вязкого конденсата пиролизических газов на холодных стенках ампулы с исследуемым образцом.

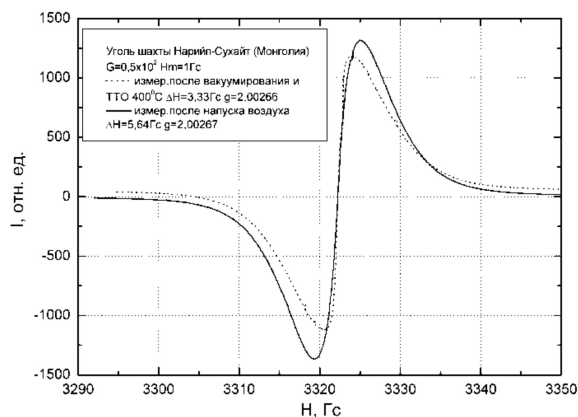


Рис.4. Аномальный «кислородный эффект» в образце каменного угля после его термообработки в вакууме при 400 °C течение (режимы измерений указаны на вставке)

Рис.4 подтверждает структурную неоднородность углеродной матрицы термообработанного при ТТО 400 °C угля низкой степени метаморфизма. Из спектров рис. 4 видно необычное проявление кислородного эффекта в разупорядоченной углеродной матрице – увеличение ширины спектральной линии от значения $\Delta H=3.33$ Гс до $\Delta H=5.64$ Гс с одновременным увеличением интенсивности сигнала ЭПР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом ЭПР в каменном угле низкой степени метаморфизма из месторождения Нарийп-Сухайт (Монголия) обнаружено преобразование системы неспаренных электронов в исходной преобладающей углеводородной фазе в смешанную систему неспаренных электронов, формирующихся при низкотемпературной термообработке в ампуле (200 °C) в ароматических фрагментах, в зоне открытых преобладающих пор углеводородной матрицы.
2. При термообработке угля при 400 °C в результате пиролизической деструкции преобладающей углеводородной структуры и отщепления от ароматических фрагментов более сложных алифатических

формируется макроскопически неоднородная углеродная структура с системой неспаренных электронов, с существенно различающейся степенью их локализации в кластерах из разнотипных ароматических фрагментов. Отщепленные алифатические фрагменты в результате вакуумирования удаляются из горячей пористой среды и частично конденсируются на холодных частях ампулы.

3. «Кислородный эффект», диагностируемый методом ЭПР, в анализируемой углеродсодержащей среде на всех стадиях термообработки имеет особенности, связанные с явлением конкуренции в пористой среде газовых потоков вследствие пиролизического разложения каменного угля и потока молекулярного кислорода из воздуха.
4. Полученные результаты уточняют концепцию механохимической деструкции каменных углей средних степеней метаморфизма при внезапных выбросах угля и газа [4], а также могут использоваться в диагностике технологии получения новых сорбционно-активных материалов и диагностике особенностей пиролизических процессов при получении биотоплива.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. S. Adashkevich, V. Stelmakh, V. Strigutsky, J. Partyka, P. Wegierek. Role of coal structure in gas-dynamic phenomena // Polish Journal of applied chemistry, XLIV, no. 2-3, 139-144 (2000).
- [2]. В.В. Акунец, В.Ф. Стельмах, Л.В. Цвирко «Анализатор электронного парамагнитного резонанса «Минск-22»». Учебно-справ. пособие под ред. В.Е. Матюшкова. –Мн.: УП «Технопринт».–2002. –103 с.
- [3]. V. Stelmakh, L. Strygutski, E. Shpilevsky, P. Zukowski, C. Karwat. Oxygen influence on EPR spectra of carbon materials // Polish Journal of applied chemistry, XLIV, №. 4, 227-234 (2000).
- [4]. Г.Д. Фролков, А.Г. Фролков. Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов // Уголь. - 2005. - № 2. - с. 18 - 22.
- [5]. Способ идентификации выбросоопасного участка шахтопласта / С.В. Адашкевич, В.Ф. Стельмах, Л.В. Стригуцкий Патент на изобретение РБ № 3557 // Афіцыйны

бюлетень / Дзярж. пат. ведамства Рэсп.
Беларусь.— 2000.

for Bio-oil: A Critical Review. Energy Fuels,
20 (3), 848 - 889, 2006.

- [6]. Dinesh Mohan, Charles U. Pittman, Jr. and
Philip H. Steele. Pyrolysis of Wood/Biomass