

## Влияние атмосферного кислорода при образовании парамагнитных центров в углях

Г.Шилагарди, Л.Дэмбэрэл, С.Эрдэнэбат,  
С.Баясгалан, Н.Норов

Как известно, одним из важнейших гетероатомов органической массы твердых углей является кислород, количество которого особенно в бурых и низкоуглефицированных каменных углях, уступает лишь углероду. В таких углях на один атом кислорода приходится в среднем 3-15 атомов углерода. Благодаря своей электроотрицательности кислород участвует в образовании водородных связей и комплексов на их основе. Основная часть кислорода связана в виде функциональных групп  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$  и  $\text{OCH}_3$  к перифериям ароматической части угля входя в состав алифатической части группировки [1,2].

Кроме того всем углям в той или иной степени присуща пористость. Свободный объем и строение пор оказывает огромное влияние на парамагнитные центры (ПЦ). На внутренних поверхностях этих пор в основном располагаются выше указанные функциональные группы. Под действием тепловых колебаний прежде всего происходит разрыв некоторых алифатических цепей, соединенных функциональными группами содержащих кислород. Таким образом на внутренних и внешних поверхностях пор локализуются незавершенные связи, которые могут служить источниками ПЦ. Следовательно, по мере понижения давления окружающей среды в котором находится угольная масса должны увеличиваться концентрация ПЦ.

Для проверки этого предположения нами были выбраны образцы угли из месторождения Улан-Обо, которые после извлечения из шахты поддержали в течение два года в открытом воздухе. Разрежение воздуха над образцом до 95 мм Hg создавалось при помощи насоса Комовского и высокий вакуум получал на вакуумном poste типа ВП.

Спектры ЭПР угля при различном давлении регистрированы на радиоспектрометре СЭПР-2 ( $\lambda=3\text{см}$ ,  $x$ -диапазона) при комнатной температуре. Амплитуда ВЧ-модуляции при записи спектров не превышали 0,5 Гс. С целью избежания насыщения сигнала показание тока индикатора всегда брало ниже 50  $\mu\text{A}$ . Угольные образцы находились в вакуумированном цилиндрическом ампуле с диаметром 6 мм (Рис.1), которой соединяется с вакуумной системой при помощи крана К. Концентрация ПЦ определялась сравнивая площадей спектров с площадью спектров эталона. Экспериментально определенные значения концентраций ПЦ и ширина линий от давления и времени откачки приведены в нижеследующей таблице.

Как видно из таблицы, концентрация ПЦ почти монотонно возрастает при понижении давления до 95 мм Hg, а в условиях высокого вакуума ( $10^{-4}$  мм Hg) она заметно возрастает при увеличении время откачки до 30 мин. (Рис.2). Однако ширина линий при учете амплитуда модуляции заметно ( $H_m=0.5$  Гс) не менялось. Все эти экспериментальные факты указывает на то, что при образовании ПЦ в углях по крайней мере действует два механизма генерации [3].

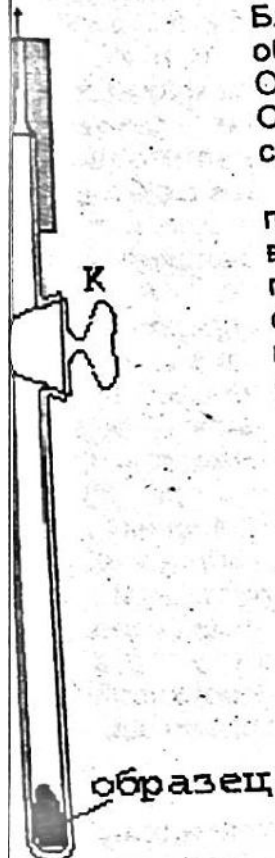


Рис. 1

№ образца	1	2	3	4	5	6	7
Время t, мин.	1	1	1	5	10	15	30
Давление P, мм Hg	495	340	95	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>
Ширина линий ΔH, Гс	7.56	7.72	7.72	8.19	8.19	7.2	7.5
N · 10 <sup>19</sup> , спин/г	1.07	1.64	1.68	2.7	2.7	2.73	3.2

Одно из них видимо, связана с делокализацией неспаренного электрона по системе сопряженных π-связей, локализованных в ароматических группировках, не должны оказывать влияния в процессе формирования ПЦ в алифатических цепях, располагающихся на

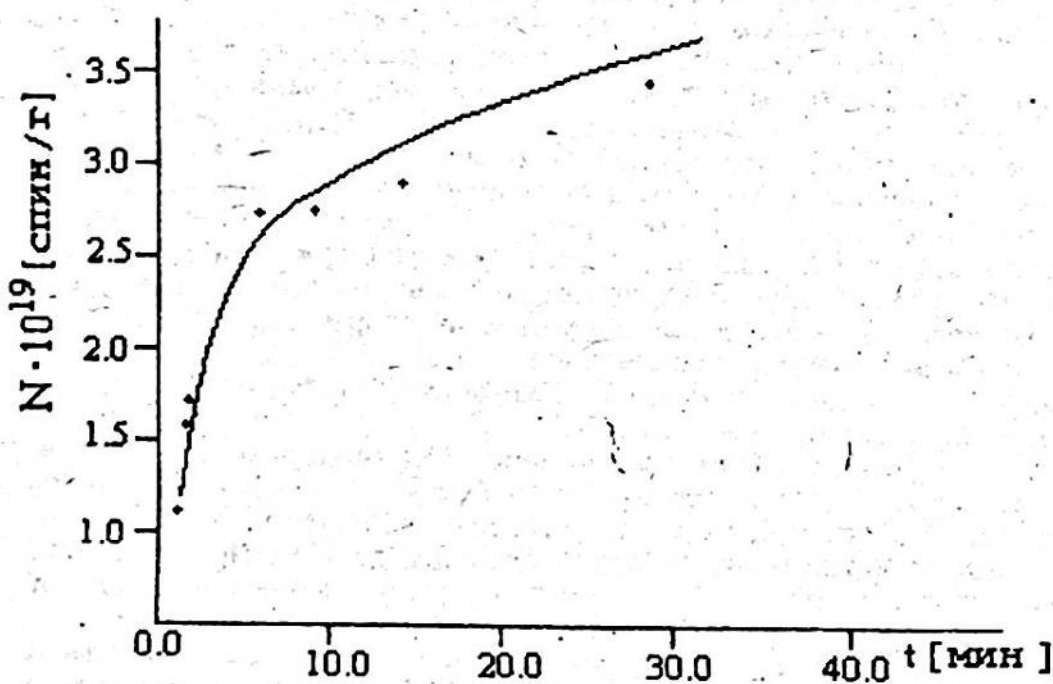


Рис. 2

угля. По-видимому вследствие этой причине ширина спектральной линии почти не изменялась при понижении давления и увеличении время откачки. Следовательно, некоторое возрастание концентрации ПЦ в зависимости от давления и времени откачки следует отнести к процессу генерации ПЦ в алифатических цепях, при разрыве которых появляются болтающие связи имеющие неспаренные электроны. Количество таких разорванных связей видимо, постепенно увеличивается по мере повышения вакуума, вследствие интенсификации тепловых движений атомов на связи и понижения плотности воздуха находящихся в порах органической массы угля. Все это приводит к возрастанию концентраций ПЦ в общей массе образца.

**Выводы:** Возрастание ПЦ в угольных образцах при понижении давления отнесено к появлению разорванных связей в алифатических частях органической массы.

## Литература

1. И. Камнева, В. В. Платонов  
Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых.  
Москва, <<Химия>> 1990.
2. А. Шкляев, Л. М. Васильева  
Влияние некоторых факторов на парамагнитные центры бурого угля. ХТТ, №  
5, 1985.
3. Г. Шилагарди, Л. Дэмбэрэл, С. Эрдэнэбат и др.  
Парамагнитные центры в углях Улан-Обоского месторождения. МУИС-ийн ЭЛШ-  
ний бичиг, № 2, 1996.