

## **ЭФФЕКТ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ИК-СПЕКТРОВ УГЛЕЙ В РЯДУ МЕТАМОРФИЗМА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ**

Показано можливості дослідження особливостей молекулярної структури кам'яного вугілля методом ІЧ-спектроскопії. Зареєстровано стійкий ефект, що є результатом дії механічного тиску який виражається у зміщенні смуг поглинання й перерозподілу водню в аліфатичній складовій. Запропоновано можливий механізм структурних трансформацій вугільної речовини.

## **THE EFFECT OF CHANGE OF PARAMETERS OF COALS FTIR-SPEKTRUMS AMONG METAMORPHISM AT MECHANICAL PRESSURE**

Possibilities of research of features of molecular structure of coals are shown by the FTIR spectrum method. The steady effect growing out of action of mechanical pressure and expressed in the form of shift of strips of absorption and redistribution of hydrogen in aliphatic by a component is registered. The possible mechanism of structural transformations of coal substance is offered.

Каменный уголь – поликомпонентное метастабильное вещество, молекулярная структура которого строго не определена [1, 2]. Вследствие неопределенности молекулярной структуры угля вопросы влияния внешнего воздействия на строение вещества в литературе освещены недостаточно. В частности, требует уточнения характер структурных трансформаций возникающих в угольном веществе на атомно-молекулярном уровне под влиянием тектонического или техногенного механического воздействия. Особенно актуальным вопросом о характере структурных изменений в угольном веществе, вызванных механическим давлением, становится с увеличением глубины разработки угольных пластов и ухудшением горно-геологических условий.

Под воздействием на уголь механических сил при определенных условиях происходит качественное изменение его химического состава [3] и необратимые изменения физико-химических свойств угля. Исходя из теоретических представлений, силовое возмущение межатомных связей в нагруженном теле должно приводить к изменению частоты колебаний и уменьшению энергетического барьера распада связи [4]. При приложении внешней нагрузки к такому поликомпонентному веществу как каменный уголь, силовое возмущение связей оказывается неравномерным, что приводит к появлению напряжений, по которым будут развиваться структурные трансформации в дальнейшем.

Цель данной работы – получение информации о реакции молекулярной структуры угольного вещества и построение на основе анализа полученных данных вероятных механизмов структурных перестроек в угле вследствие механической нагрузки.

### Объекты и методы исследований.

При отсутствии единых и однозначных взглядов на молекулярную структуру угля, угольное вещество представляется в виде совокупности структурных элементов [1] или структурных единиц [2, 5]. И в том и другом случае считается, что уголь состоит из набора химических соединений и функциональных групп с известной структурой, а взаимодействие этих групп определяет свойства вещества. Таким образом, основные закономерности преобразования вещества каменных углей на атомно-молекулярном уровне при внешнем воздействии должны прослеживаться на всех видах и марках углей, независимо от пласта или геолого-промышленного района, где отобрана проба. Исходя из этих представлений, в качестве объектов исследования использовались каменные угли марок от «Д» до «Т» различных пластов и геолого-промышленных районов Донбасса.

Каменный уголь – неупорядоченный сополимер, т. е. высокомолекулярное соединение, в котором неодинаковые по своему строению структурные элементы взаимодействуют по подобным законам, как в структурных единицах полимеров. Следовательно, для изучения свойств и особенностей строения каменных углей могут быть применены основные принципы, методы и приемы, используемые для исследования полимеров [3, 6, 7], а закономерности установленные для полимеров могут быть распространены и на каменные угли [2, 6, 5].

Химический состав и механические свойства мацералов угля существенно отличаются. Для разграничения влияние петрографического состава на получаемые результаты, исследования проводились на концентратах витринита и инертинита, полученных в результате рассева исходной пробы по классам крупности зерен [8]. При проведении эксперимента использовались классы крупности зерен 0,10 – 0,16 мм и < 0,05 мм обогащенные витринитом и инертинитом соответственно.

Исследование объектов проводились методом ИК-Фурье спектроскопии, с помощью которого можно судить о структурных особенностях строения вещества, изучать структурные трансформации при силовом нагружении, приводящие к образованию низкомолекулярных соединений [9]. Пробы угля подвергали одноосному сжатию на специализированном гидравлическом прессе фирмы Specac силой  $10 \text{ т/см}^2$ . Эта величина значительно превосходит предел прочности на сжатие для каменных углей и природное давление в пласте. Образцы выдерживались под постоянным давлением в течение одного часа в специальной цилиндрической пресс-форме. Полученные таблетки помещались в приставку диффузного отражения для регистрации спектров FTIR спектрометром Nicolet iS10 фирмы Thermo scientific в стандартном диапазоне. Пример спектров до и после давления приведен на рисунке 1.

В работах [4, 9] рассмотрено влияние механического растяжения на структуру полимеров, причем измерения проводились на образцах находящихся непосредственно под нагрузкой. В этих же работах показано, что механическое воздействие вызывает в полимерах ряд физических явлений: изменение ИК-спектра, акустическое, радио и тепловое излучение, электронную эмиссию и т.д.

Однако, проведение подобных экспериментов на каменных углях связано с рядом технических трудностей возникающих при регистрации спектра. Кроме того, в реальном горном массиве преобладают сжимающие напряжения. Поэтому в данной работе проводился эксперимент со сдавливанием образца и фиксации спектра после снятия нагрузки. Т. е. оценивались последствия механического давления и влияние остаточных напряжений на состояние угольного вещества.

Для расчетов использовалась часть спектра в диапазоне волновых чисел  $2810-3090\text{ см}^{-1}$  (рис. 2), которая соответствует валентным колебаниям СН групп в алифатических цепочках (правая часть спектра) и ароматических кольцах (левая часть спектра). После приведения к базовой линии, указанный участок спектра аппроксимировался методом оптимальной подбора кривой спектра суммой четырех функций Гаусса. С использованием характеристик найденных функций (модельных пиков) вычислялись степень ароматичности угольного вещества ( $A_r$ ) [5, 10] и коэффициент перераспределения водорода ( $H$ ), как отношение площадей модельных пиков поглощения асимметричных валентных колебаний  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  в алифатической составляющей угольного вещества ( $D_{2920}/D_{2956}$ ). Сдвиг полосы поглощения на частоте  $D_{2920}$  определялся по смещению центра модельного пика, а максимум сдвига вычислялся по максимальному значению взаимокорреляционных функций спектров до и после давления.



Рис. 1 – Общий вид ИК-спектров витринита (0,10-0,16 мм) угля марки «К» (шахта Красноармейская - Западная) до и после давления

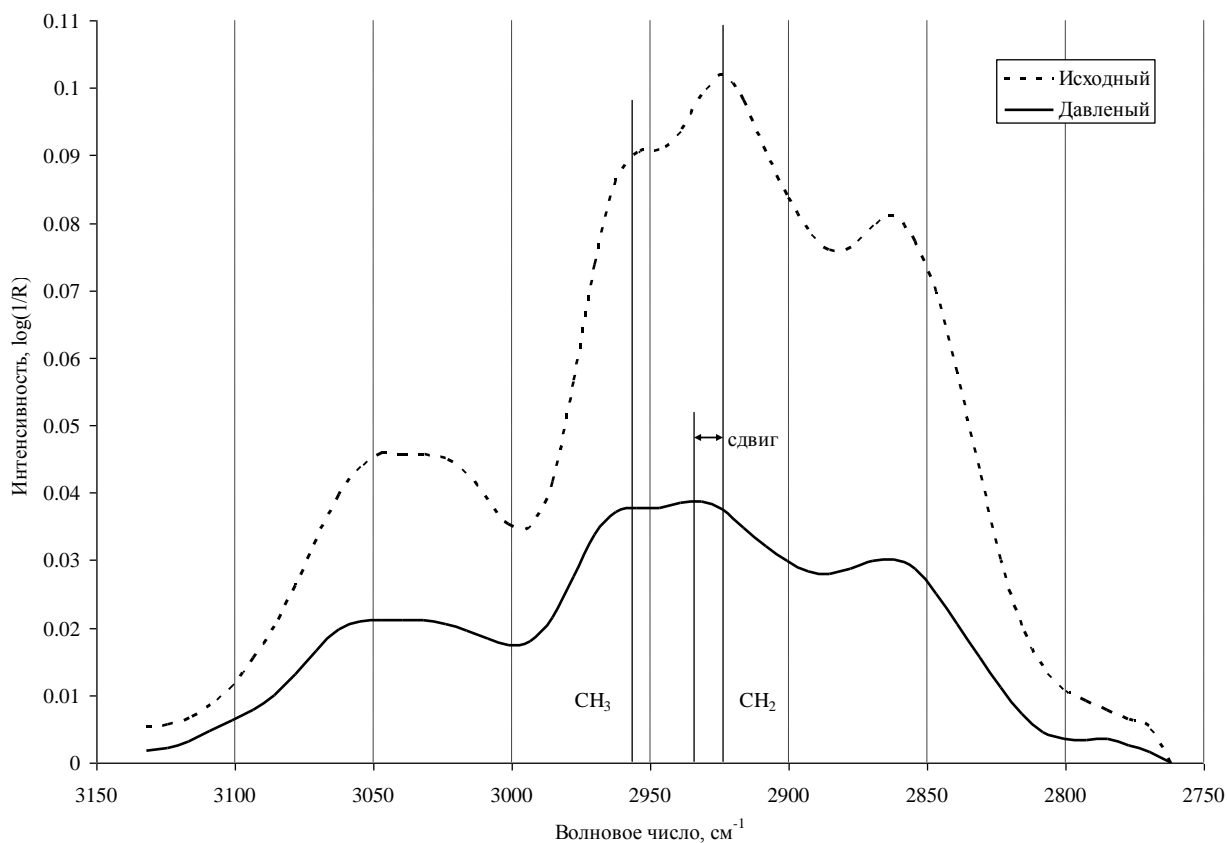


Рис. 2 – Исследуемый фрагмент спектра валентных колебаний СН-групп приведенный к базовой линии до и после давления

По полученным экспериментальным данным проводился корреляционный и регрессионный анализ.

### Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что механическое одноосное сжатие силой  $10 \text{ т/см}^2$  вызывает в структуре угольного вещества устойчивые необратимые изменения сохраняющиеся длительное время после снятия нагрузки. Повторные измерения проводились по пробам углей средних марок в течение месяца. В определенном смысле уголь как метастабильное вещество «запоминает» оказанное на него механическое воздействие. Эта «память» заключается в перестройке молекулярной структуры до термодинамически устойчивого состояния соответствующего одному из энергетических локальных минимумов.

Значение сдвига пиков полос поглощения валентных колебаний алифатических  $\text{CН}_n$ -групп имеет тенденцию к уменьшению с ростом метаморфизма. Этот факт можно объяснить снижением содержания алифатической составляющей и структуризацией вещества с ростом степени углефикации. Более низкие значения сдвига определенные для концентрата инертинита по сравнению с концентратом витринита связаны с повышенным содержанием ароматической составляющей. Максимальный сдвиг, обнаруженный на витрините марки «Г», составил  $-12 \text{ см}^{-1}$ , что в энергетических единицах соответствует  $0,0015 \text{ эВ}$ . Исходя из литературных источников [4, 9] есть все основания предполагать, что сдвиговые величины, измеренные непосредственно под давлением, должны существенно превышать полученные в работе значения.

Таблица 1 – Результаты оценки влияния механического воздействия на параметры молекулярной структуры угольного вещества

Шахта (пласт, $V^{daf}$ )	Давление, т/см <sup>2</sup>	Степень ароматичности, Ar, усл. ед.	Коэфф. пере- распределения водорода, H, усл. ед.	Сдвиг полосы поглощения, см <sup>-1</sup>	Максимальный сдвиг в диапазоне, см <sup>-1</sup>
Концентрат витринита (0,10-0,16мм)					
Благодатная (пл. C <sub>5</sub> , $V^{daf} = 46,12\%$ )	0	0,083 ± 0,004	23,50 ± 1,60	9,46±0,79	6,72
	10	0,084 ± 0,002	29,62 ± 5,03		
Юбилейная (пл. C <sub>6</sub> , $V^{daf} = 42,24\%$ )	0	0,113 ± 0,018	15,27 ± 0,79	10,63±1,85	12
	10	0,308 ± 0,218	15,12 ± 0,31		
Краснолиманская (пл. L <sub>3</sub> , $V^{daf} = 31,9\%$ )	0	0,165 ± 0,014	11,68 ± 3,24	7,40±0,76	4,08
	10	0,171 ± 0,017	14,72 ± 3,26		
им. А. Ф. Засядько (пл. m <sub>3</sub> , $V^{daf} = 31,29\%$ )	0	0,209 ± 0,019	10,76 ± 1,91	6,92±0,22	8,64
	10	0,294 ± 0,133	12,79 ± 0,85		
Красноармейская-Зап. (пл. d <sub>4</sub> , $V^{daf} = 26,02\%$ )	0	0,214 ± 0,006	9,91 ± 0,05	4,83±1,30	9,6
	10	0,468 ± 0,006	9,85 ± 0,51		
Ясиновская-глубокая (пл. m <sub>3</sub> , $V^{daf} = 19,6\%$ )	0	0,278 ± 0,003	10,10 ± 0,56	5,59±0,54	8,16
	10	0,334 ± 0,101	12,52 ± 1,02		
им. С. М. Кирова (пл. h <sub>10</sub> <sup>g</sup> , $V^{daf} = 8,0\%$ )	0	0,520 ± 0,055	5,27 ± 2,55	0,16±0,43	0,96
	10	0,548 ± 0,004	7,49 ± 0,49		
Концентрат инертинита (<0,05мм)					
Благодатная (пл. C <sub>5</sub> , $V^{daf} = 46,12\%$ )	0	0,090 ± 0,002	19,59 ± 0,84	7,98±0,64	5,28
	10	0,092 ± 0,010	22,31 ± 0,54		
Юбилейная (пл. C <sub>6</sub> , $V^{daf} = 42,24\%$ )	0	0,110 ± 0,003	14,47 ± 0,01	7,35±0,17	4,32
	10	0,116 ± 0,008	17,65 ± 1,11		
Краснолиманская (пл. L <sub>3</sub> , $V^{daf} = 31,9\%$ )	0	0,180 ± 0,012	3,57 ± 0,24	2,22±1,43	2,64
	10	0,209 ± 0,015	2,49 ± 0,50		
им. А. Ф. Засядько (пл. m <sub>3</sub> , $V^{daf} = 31,29\%$ )	0	0,222 ± 0,003	4,71 ± 0,24	5,08±2,83	3,12
	10	0,225 ± 0,027	7,13 ± 6,69		
Красноармейская-Зап. (пл. d <sub>4</sub> , $V^{daf} = 26,02\%$ )	0	0,223 ± 0,002	3,14 ± 0,18	1,36±0,35	1,68
	10	0,253 ± 0,001	2,27 ± 0,06		
Ясиновская-глубокая (пл. m <sub>3</sub> , $V^{daf} = 19,6\%$ )	0	0,283 ± 0,004	2,99 ± 0,47	6,70±1,02	2,64
	10	0,250 ± 0,006	14,24 ± 0,57		
им. С.М. Кирова (пл. h <sub>10</sub> <sup>g</sup> , $V^{daf} = 8,0\%$ )	0	0,606 ± 0,015	4,96 ± 0,30	0,35±0,38	0,72
	10	0,582 ± 0,013	5,06 ± 1,51		

Величина коэффициента перераспределения водорода снижается в ряду метаморфизма для веществ обоих микрокомпонентов, что также связано с уменьшением количества алифатических фрагментов в веществе и общим снижением содержания водорода с ростом степени углефикации.

Экспериментальные данные подтвердили известное представление [2, 5-7] о том, что степень ароматизации вещества, увеличивается с ростом метаморфизма и сопровождается упорядочиванием гексагональных углеродных структур.

Полученные результаты хорошо согласуются с выводом, сделанным в работе [4], что сдвиг максимума полосы поглощения определяется химическим строением цепей и типом колебаний. Следовательно, эффект смещения полос поглощения обусловлен механической деформацией валентных углов и связей, образующих скелет макромолекулы.

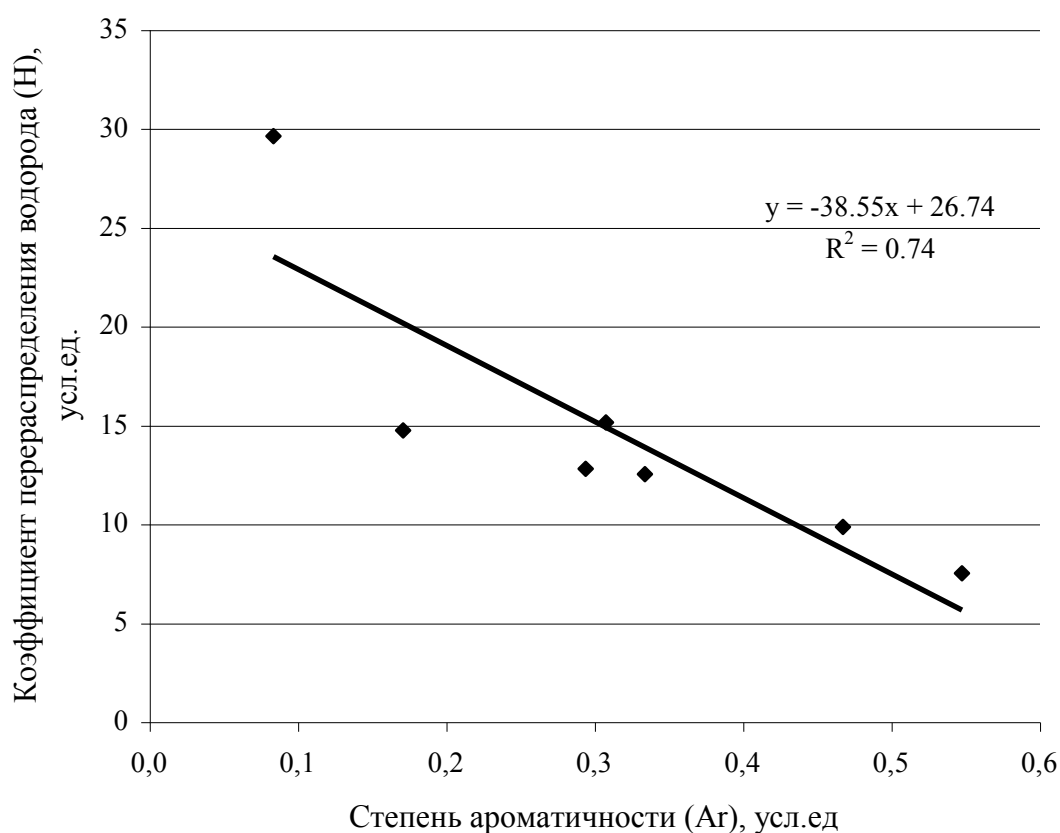


Рис. 3 – Зависимость коэффициента перераспределения водорода от степени ароматичности витринита

Корреляционный и регрессионный анализы исходных данных показали, что процессы ароматизации и перераспределения водорода, вызванные в веществе витринита механическим сжатием, тесно связаны между собой обратной линейной зависимостью (рис. 3). Коэффициент корреляции показателей составил

-0,86. Этот факт можно объяснить высоким содержанием в витрините алифатической составляющей.

В отличие от витринита, который наиболее подвержен изменениям в процессе метаморфизма, фюзенизированные микрокомпоненты практически не меняются с ростом степени углефикации вещества. Корреляционная связь коэффициента перераспределения водорода от степени ароматичности инертинита слабая ( $r = -0,56$ ). Весьма вероятно, что высокая ароматичность и структурированность вещества приводят к уменьшению возможностей влияния сжимающих сил на валентные колебания СН-групп в алифатической составляющей угольного вещества.

В процессе механодеструкции отдельные цепи или их участки в моменты резкого снижения межмолекулярного взаимодействия с соседними цепями получают возможность принимать термодинамически более выгодные конформации [9]. Внутримолекулярная передача атомов водорода приводит к перемещению свободной валентности в молекуле, создает своеобразное движение радикального центра. Химические процессы могут обеспечить необходимое движение свободных валентностей навстречу друг другу [4]. В результате механической деструкции при сжатии происходят изменения химической природы концевых групп макромолекул [9].

В этих реакциях осуществляется миграция атома, как правило, водорода, но чаще всего мигрирует валентность (неспаренный электрон). В работе [11] показана возможность перемещения свободной валентности между крайними атомами углерода в сложных молекулах, и реальность осуществления цепного радикального механизма. Изомеризация свободных радикалов представляет собой реакции типа  $\text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$  подробно описанные в работе Н. Н. Семенова [11].

Массоперенос метана или водорода в твердом углеводородном веществе посредством «неразрушающего транспорта водорода и низкомолекулярных углеводородов через твердое углеводородное вещество в отсутствии реальных транспортных пор» возможен и в углях [12].

Выявленное направление перераспределения водорода по СН-группам в алифатической составляющей угольного вещества косвенно подтверждает возможность переходов свободных радикалов в стабильные концевые группы и их изомеризацию, в качестве одного из механизмов конечной генерации метана.

Коэффициент корреляции прямой зависимости величин сдвига полосы  $\text{D}_{2920}$  от коэффициента перераспределения водорода после механического воздействия этих показателей для витринита составил 0,69, а для инертинита 0,91 (рис. 4). Такую существенную разницу между коэффициентами корреляции для концентратов двух микрокомпонентов можно объяснить различием в молекулярном строении мацералов угля. В витрините содержатся разнообразные алифатические фрагменты различной длины и конфигурации, в тоже время инертинит отличается большей однородностью атомно-молекулярной структуры включающей более короткие алифатические цепочки.

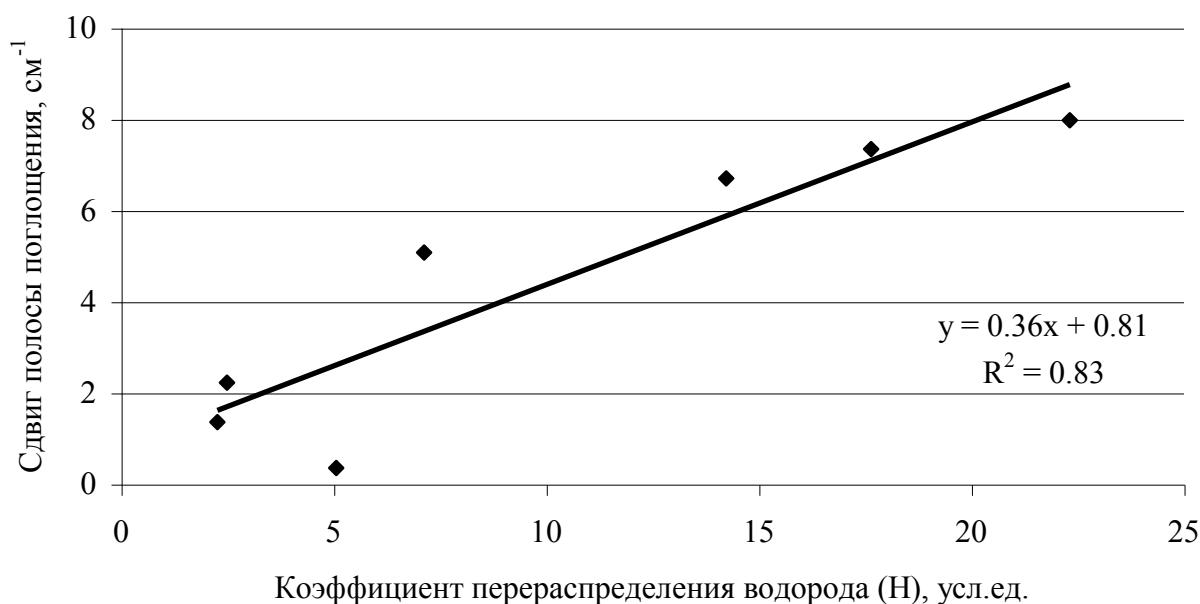


Рис.4 – Зависимость величины сдвига полосы  $D_{2920}$  от коэффициента перераспределения водорода после механического воздействия для инертинита

На основании проведенных экспериментальных и теоретических исследований можно предположить следующую схему структурных трансформаций в веществе вызванную механической нагрузкой:

- силовое возмущение межатомных связей дает изменение частоты колебаний;

- неоднородность угольного вещества приводит к появлению локальных напряжений в отдельных зонах угольной макромолекулы, где возможны перераспределение межмолекулярных взаимодействий, конформационные переходы или разрывы молекул с образованием свободных радикалов;

- на участках концентрации напряжений аккумулируется энергия, которая может привести к активации механизма свободно-радикальной изомеризации углеводородных соединений, что является одним из путей развития процесса;

- свободные валентности могут перемещаться по молекуле, приводя к перераспределению водорода и возможному отрыву низкомолекулярных соединений в наиболее слабых местах.

В дальнейших исследованиях представляет интерес преодоление технических проблем и проведение прямого эксперимента по регистрации спектра непосредственно во время давления с возможной оценкой кинетики процессов структурной перестройки. Кроме этого, важно расширение исследуемого ИК диапазона для отслеживания аналогичных изменений колебаний молекулярной системы в других спектральных зонах, с целью уточнения высказанных предположений относительно механизмов атомно-молекулярных трансформаций структуры угольной субстанции.



## Выводы.

1. Зарегистрирован устойчивый эффект, являющийся результатом действия механического давления и выражающийся в виде: а) сдвиг полос (изменение частоты валентных колебаний), б) перераспределение водорода (изменение интенсивностей полос поглощения).
2. Зарегистрированный эффект достоверен во всем ряду метаморфизма и закономерно изменяется с ростом степени углефикации.
3. Наблюдаемые изменения ИК-спектра устойчивы во времени.
4. Изменения в ряду метаморфизма рассматриваемых параметров молекулярной структуры и взаимосвязь между ними – различна для концентратов витринита и инертинита.
5. Обнаруженный эффект, вероятно, является следствием структурных трансформаций алифатической составляющей угольного вещества путем диспропорционирования атомов водорода ( $\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3$ ) вызванных напряженным состоянием химических связей под механическим давлением.
6. Описанное явление миграции водорода может быть одним из механизмов генерации метана ( $\text{CH}_4$ ) в угольных пластах под действием тектонических сил.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюльмалиев А. М. Теоретические основы химии угля / А. М. Гюльмалиев, Г. С. Головин, Т. Г. Гладун. – М. : МГУ, 2003. – 556 с.
2. Саранчук В. И. Флотирование углей реагентами из продуктов коксохимии / В. И. Саранчук, И. А. Аровин, Л. Я. Галушко. – Донецк : Східний видавничий дім, 2006. – 192 с.
3. Баранов С. Н. Изменение физико-химических свойств каменных углей при воздействии высоких давлений / С. Н. Баранов, Г. В. Самойленко, Н. К. Неронин, Ю. Ф. Черный // Деструкция и окисление ископаемых углей. Сб. научн. трудов, К. : Наукова думка. – 1979. – С. 45 – 55.
4. Регель В. Р. Кинетическая теория прочности твердых тел / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. – М. : Наука, 1974. – 560 с.
5. Саранчук В. И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В. И. Саранчук, А. Т. Айруни, К. Е. Ковалев. – К. : Наукова думка, 1988. – 192 с.
6. Касаточкин В. И. Строение и свойства природных углей / В. И. Касаточкин, Н. К. Ларина. – М. : Наука, 1975. – 158 с.
7. Кучер Р. В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Р. В. Кучер, В. А. Компанец, Л. Ф. Бутузова. – К. : Наукова думка, 1980. – 168 с.
8. Поляшов А. С. Распределение петрографических микрокомпонентов в порошкообразных углях / А. С. Поляшов, В. И. Барановский // Уголь Украины. – 1987. – № 10. – С. 24.
9. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. – М. : Химия, 1978. – 384 с.
10. Русьянова Н. Д. Углекимия / Н. Д. Русьянова. – М. : Наука, 2003. – 317 с.
11. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н. Н. Семенов. – М. : Изд. АН СССР, 1958. – 686 с.
12. Лоскутников В. В. Квантово-механический поход к физической химии газоносных ископаемых углей / В. В. Лоскутников, Н. В. Шульман, И. Л. Эттингер // Химия твердого топлива. – 1987. – № 1. – С. 3 – 10.