

Канд. техн. наук А.В. Бурчак,  
канд. хим. наук В.В. Савченко,  
вед. инж. В.К. Слободяникова  
(ИГТМ НАН Украины)

## **О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ И СТРУКТУРЕ ИНЕРТИНИТА УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ**

На підставі результатів інтерпретації ІЧ-спектрів інертиніту досліджено склад та особливості структури речовини. Запропоновано можливі механізми взаємодії різних функціональних груп, що складають молекулярну структуру інертиніту з киснем та іншими газами повітря. Встановлено також вплив періоду старіння зразків та хімічні перетворення в структурі мацералу.

## **ABOUT CHEMICAL COMPOSITION AND THE INERTINIT STRUCTURE OF COALS**

On the basis of results of interpretation by the FTIR spectrum method of inertinit composition and features of structure of matter is explored. The possible mechanisms of cooperation of different functional groups that make the molecular structure of inertinit with oxygen and other gases of air are offered. Influence of period of senescence of standards and chemical transformations in the structure of matseral is also set.

Внимание ученых-углехимиков в большей мере сосредоточено на составе и свойствах микрокомпонентов угля, благодаря которым образуется пластический слой, а также от которых зависит качественный и количественный состав летучих веществ, выделяющихся при коксовании. В первую очередь это мацералы группы витринита. Инертная же составная, группа инертинита, не вызывает столь пристального интереса. Между тем содержание его мацералов в углях различных месторождений колеблется от 10 до 70% . Общеизвестно, что угли Донецкого бассейна образованы из лигнино-целлюлозных остатков и содержат инертинита 10 — 12%. Содержание инертинита в Кузнецких и Тунгусских углях составляет 30 – 40 %. Нижнепермские угли этих же бассейнов содержат инертинита 50 – 60 %. А в среднеазиатских углях инертинита до 60 – 70 %.

Немаловажным также является исследование роли этого компонента в процессе окисления и самовозгорания углей, как в шахтных условиях, так и на терриконе. Это, а также то, что химический состав вещества изучен не в достаточной мере, послужило поводом для исследования проб концентрата инертинита, выделенного из образцов углей, пластов d<sub>4</sub> шахты Красноармейская Западная, (отобранного в 2009 г., марка К), I<sub>1</sub> шх. Краснолиманская (отобранного в 2008 г., Г-Ж), а также h<sub>7</sub> шх. Октябрьская (из образца, отобранного в 1982 г., Ж-К). Как видно, изучались угли средних марок метаморфизма, пригодные для коксования.

Идентификация функциональных групп, радикалов, разветвленных цепей, молекул и молекулярных агрегатов, входящих в молекулярную структуру вещества инертинита проводилась по ИК-спектрам зарегистрированным с помо-

щью ИК-Фурье спектрометра модели Nicolet iS10. Образцы для исследований получали из угольных проб по стандартной методике [1]. Регистрация ИК-спектров проводилась в режиме диффузного отражения с помощью специальной приставки (Smart Diffuse Reflectance). Использование этого режима позволило получать спектры порошков угля в состоянии близком к природному, так как он не требует специальной подготовки образцов [2]. При изучении строения таких сложных и нестабильных по своему состоянию объектов как ископаемые угли, использование метода диффузного отражения позволяет получить дополнительную информацию за счет использования образцов в минимально нарушенном состоянии.

Ставилась задача выявить (качественно) особенности химического строения, свойственные инертниту, их возможное влияние на разрушение структуры и самовозгорание углей.

Для идентификации полос поглощения ИК области использовались таблицы из книг К. Наканиси «Инфракрасные спектры и строение органических соединений» [3], а также Э. Преча, Ф. Бюльмана, К. Аффольтера «Определение строения органических соединений» [4]. Для установления взаимосвязи функциональных групп со структурными составляющими вещества, и для определения характера химических превращений, использовали в основном «Органическую химию» (Углубленный курс), т.1, т.2, авторов Л. Физер, М. Физер [5, 6], а также другие книги и публикации по органической и неорганической химии.

Результаты анализов показали (см. рис. 1, 2, 3 и табл.), что значения частот поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) для каждого пика на спектрах образцов из всех трех пластов близки. Незначительные отличия вызваны, по-видимому, влиянием межмолекулярного взаимодействия и состоянием вещества. Это свидетельствует в пользу того, что из всех трех проб действительно было выделено одно и то же вещество и что этому веществу присущи одни и те же компоненты, из каких бы угольных пластов его не выделяли. Вещество это образовано из растительных остатков и представляет собой молекулярный агрегат, основой которого является углеродно-углеводородный скелет. Периферия скелета состоит из алифатических, алициклических, алкильных, карбонильных, гидроксильных, амино-, нитрогрупп, содержит кислород, серу, галогеносодержащие фрагменты и т.д.

Что касается пробы из пласта  $h_7$ , хранившейся при нормальных условиях в течение 28 лет, то ее ИК-спектр отличается повышенной интенсивностью колебаний в интервале  $3656 - 2724 \text{ см}^{-1}$  характерных для соединений водорода.

В ИК-спектре ископаемых углей сложно выделить отдельную полосу, связанную с колебаниями конкретной структурной единицы, так как большая часть полос перекрывает друг друга, сливаясь в широкие области ( $2900-3600 \text{ см}^{-1}$ ). Так, фенольные гидроксилы и аминогруппы с водородными связями, дают одну и ту же полосу поглощения на частоте  $3300 \text{ см}^{-1}$ , на интенсивность этой полосы оказывает влияние также влага, находящаяся в образце.

В интервале частот  $3662 - 3225 \text{ см}^{-1}$  регистрируются пики накопленных в структуре образцов, в том числе и в фенолах, гидроксильных групп (первичных, вторичных, третичных). Увеличение интенсивности поглощения ИК-излучения

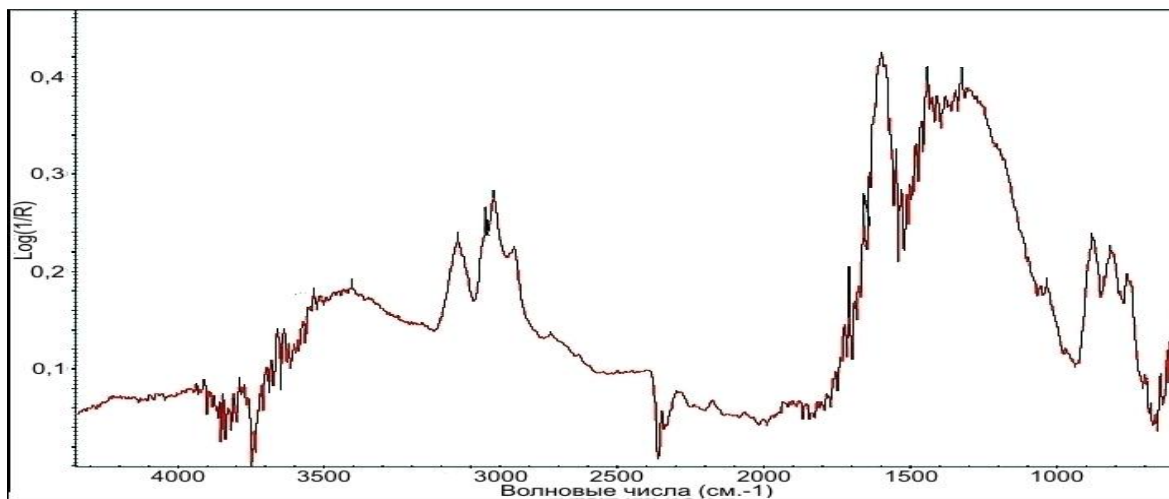


Рис. 1 — ИК-спектр фюз инертинита, выделенного из угольного пласта d<sub>4</sub>.

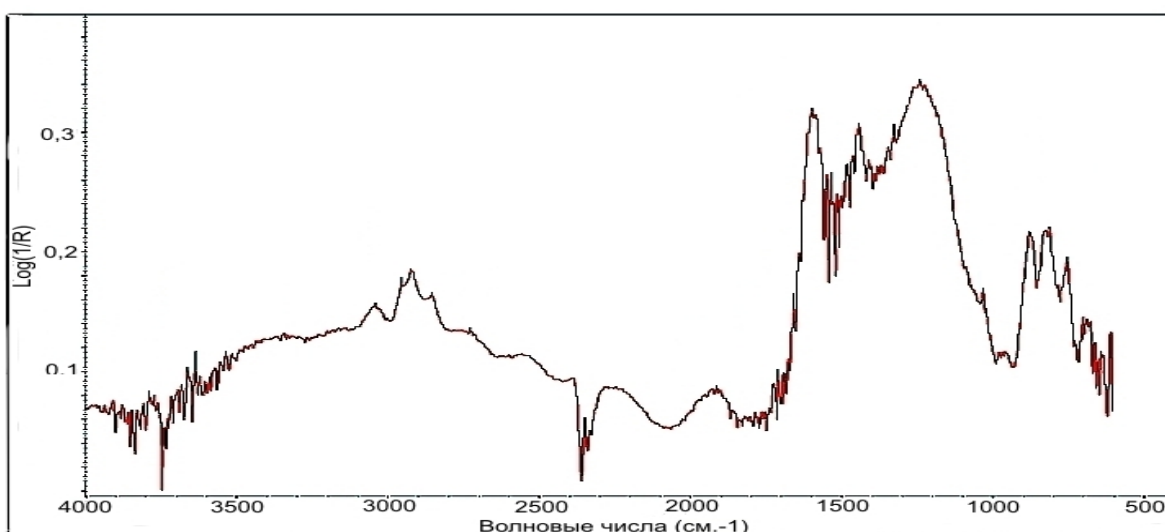


Рис. 2 — ИК-спектр инертинита, выделенного из угольного пласта l<sub>1</sub>.

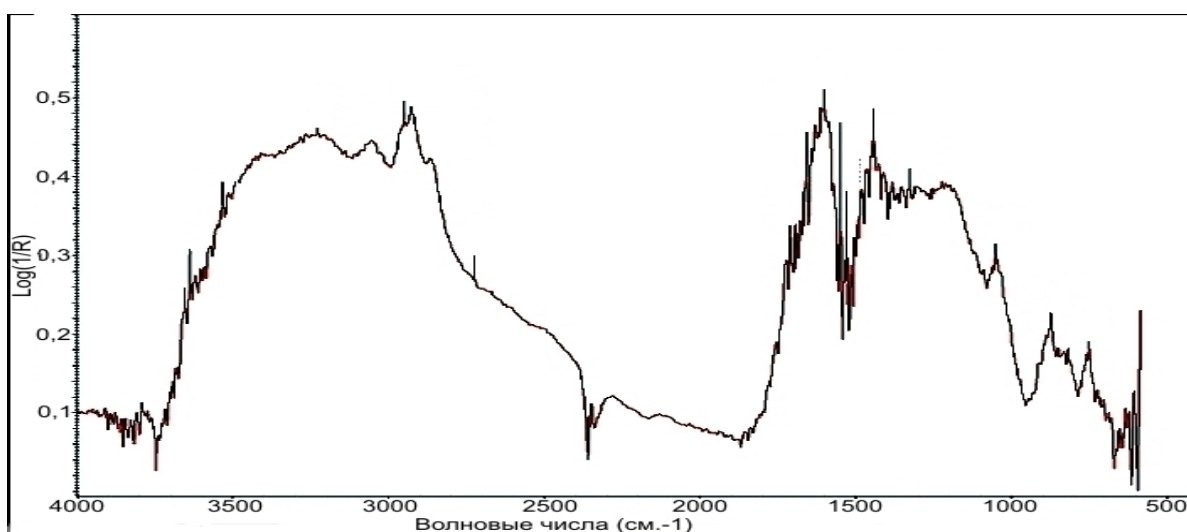


Рис. 3 — ИК-спектр инертинита, выделенного из угольного пласта h<sub>7</sub>.

Таблица 1 — Частоты колебаний и соответствующие им функциональные группы в образцах инертинита, выделенных из проб углей пластов d<sub>4</sub>, l<sub>1</sub> и h<sub>7</sub>\*

Характеристические частоты выявленных пиков инертинита угольных пластов			Функциональные группы
D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	H <sub>7</sub>	
3662,84	3660,47	3656,97	Свободная группа О-Н
3638,37	3636,05	3636,93	Свободная группа О-Н
3535,50	3538,19	3535,09	-ОН: первичные, вторичные, третичные, фенольные
3044,11	3044,15	3050,91	С-Н группы в ароматических соединениях
2955,20	2958,16	2951,99	Алкены с одной двойной связью С-Н st, аллены (С=С)=С-Н st
2955,12	2922,90	2924,93	Серосодерж. функц. группы
2851,32	2857,33	2867,16	-С-Н <sub>2</sub> - в алифатических соединениях
2725,02	2724,88	2724,07	Алифатические соединения С-Н comb, ароматические соединения для о-замещения
1709,38	1710,59	1710,18	Карбонилсодержащие соединения,
1657,25	1661,30	1658,70	NH <sub>2</sub> деформационные колебания
1598,88	1597,75	1600,85	NO <sub>2</sub> - в оптических изомерах соединений
1550,63	1548,66	1548,80	С-NO, алифатические С-нитрозосоединения
1530,60	1531,81	1530,03	Нитросоединения
1442,67	1442,61	1442,83	-CH <sub>2</sub> - CO-, альдегиды или кетоны
1325,10	1328,18	1323,47	Алканы SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
1033,18	1031,64	1048,51	R-, -Cl, -Br
879,54	876,69	873,32	Si-OH N-Si-N Si-N-Si Si-F
817,25	812,28	819,14	Si-F st, галогеносодержащие
763,28	754,22	749,98	CH <sub>2</sub> , γ, алканы

\*h<sub>7</sub> – проба угля содержалась в кернаохранилище 28 лет.

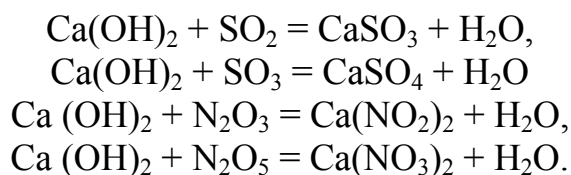
в пробе из пласта h<sub>7</sub>, подвергавшейся старению в течение 28 лет, может быть объяснено накоплением гидроксидов, приводящих к разрушению структуры вещества. Можно предположить, что окислы металлов Ca, Mg, Fe и пр. (компоненты межклеточного вещества инертинита), которые были занесены на торфяник еще во времена гелеобразования, теперь, оказавшись открытыми, вступают во взаимодействие с влагой воздуха, образуя основания: CaO + H<sub>2</sub>O = Ca(OH)<sub>2</sub>.

При дальнейшем соприкосновении компонентов пробы с воздухом, в котором неминуемо присутствуют газы в виде окислов углерода, серы, азота, галогеноводороды составляющие угля вступают в химическое взаимодействие, образуя соли. При этом также разрушается структура инертинита, его вещество разрыхляется.

Превращения в той части вещества инертинита, в которой содержатся гидроксиды, по всей видимости, происходят в такой последовательности: Ca(OH)<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> = CaCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.

Кроме CO<sub>2</sub>, в атмосфере (особенно промышленных районов) присутствуют также окислы серы в виде SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> (ангидриды сернистой и серной кислот) и

азота  $N_2O_3$ ,  $N_2O_5$  (ангидриды азотистой и азотной кислот), которые также взаимодействуют с основаниями металлов:

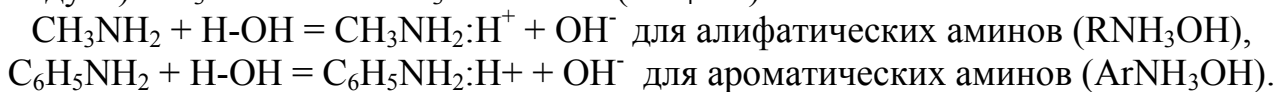


Реакции гидроксидов, находящихся в  $Mg(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$  и основаниях других металлов, содержащихся в инертините, с компонентами окружающей среды протекают аналогичным образом. Только если сульфаты кальция и магния не растворимы, то нитраты (селитра) хорошо растворяются в воде. При воздействии влаги это также является одной из причин разрушения структуры инертинита.

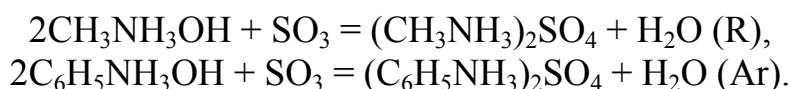
Что касается нахождения группы  $OH^-$  в фенолах и полимерных структурах (см. рисунки 1, 2, 3 и табл.), то здесь реакция продиктована свойствами фенола. А он, как известно [3], вступает во взаимодействие с соединениями как слабая кислота. Следовательно, при появлении в системе основания произойдет реакция нейтрализации:  $2C_6H_5OH + Ca(OH)_2 = (C_6H_5O)_2Ca + 2H_2O$ .

В процессе углеобразования появляются как химически стойкие компоненты, так и менее стойкие. Последние участвуют в этих процессах как полупродукты распада. Стойкие это углеродный скелет вещества инертинита (сродни структуре древесного угля), полупродукты распада — его периферия. Она и представляет собой структуру, в которой, кроме  $OH^-$  групп, обнаруженных в интервале  $3662 - 3225 \text{ см}^{-1}$  ИК-спектра, содержатся также амины ароматических и алифатических соединений.

Реакции аминов с компонентами атмосферы, как и в случае с фенолом, определяется их кислотнo-основными свойствами. Так, типичные алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак. Ароматические же, например, анилин, более слабые основания. В этой связи и взаимодействие их с газообразными ангидридами кислот воздуха будет происходить в два этапа. Вначале реакция идет по типу взаимодействия аммиака с водой (или влагой воздуха)  $NH_3 + H-OH = NH_3:H^+ + OH^-$  ( $NH_4OH$ ):



Потом амин-основание вступит в реакцию с ангидридом, например, серной кислоты, с образованием соли:



Эти реакции — еще одна составляющая процесса разрушения инертинита.

Гидроксильные группы в структуре мацералов группы инертинита ( $3406$  и  $3225 \text{ см}^{-1}$ ), скорее всего, являются составной алифатических, алициклических и ароматических соединений.

Алкены, полосы поглощения которых обнаруженные в интервале частот  $2958 - 2951 \text{ см}^{-1}$ , это вещества, с молекулярным строением соответствующим формуле  $C_nH_{2n}$ , например,  $CH_2=CH_2$  (этилен).

Что касается алленов, например,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{=CH=C=CH}_2$ , то они имеют свойство перегруппировываться в ацетилен  $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$ , газ, который взаимодействует с кислородом, часто со взрывом. Мы не исключаем, что ацетилен может быть одним из инициаторов (если не главным) самовозгорания углей, как в шахтах, так и на терриконах.

Из серосодержащих функциональных групп, характеристические полосы которых находятся в диапазоне частот  $2955 - 2922 \text{ см}^{-1}$ , можно говорить об идентификации только фенол-2,4-дисульфокислоты, который, судя по всему, является составной частью структуры инертинита. Группы  $\text{-CH}_2\text{-}$  ( $2867\text{--}2851 \text{ см}^{-1}$ ), в алифатических и ароматических соединениях ( $2725 - 2724 \text{ см}^{-1}$ ) также входят в структуру вещества.

Все рассмотренные выше компоненты присущи каждому из образцов инертинита, но не все из них проявляют активность при старении в атмосфере. Это особенно бросается в глаза при сравнении рисунков 1 и 2 с рис. 3, кривая которого описывает пробу, старевшую в условиях кернохранилища 28 лет. Судя по спектру пробы из пласта  $h_7$  в области  $3656 - 2724 \text{ см}^{-1}$  (рис.3), часть компонентов структуры угля, оказавшись в атмосферной среде, проявляют химическую активность. Свидетельство тому – высокая интенсивность колебаний. Детальное рассмотрение нами компонентов инертинита именно в этой области ИК-спектра обусловлено тем, что они являются причиной, либо одной из причин, разрушения инертинита и самовозгорания углей.

Что касается компонентов, выявленных в области ИК-спектра  $2700 - 750 \text{ см}^{-1}$ , то пики в этих пределах могут являться результатом наложения деформационных колебаний с обертонами валентных колебаний различных функциональных групп. Это существенно затрудняет их однозначную идентификацию.

Высокая интенсивность спектра в области  $1600\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$  связана с поглощением ароматических соединений и наличием сопряженных и двойных углерод-кислородных связей в конденсированной ароматической составляющей вещества, а также поглощением хиноидных групп. Область поглощения  $1300\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$  объясняется деформационными колебаниями кислородосодержащих и хиноидных групп, простых эфиров, а также влиянием минеральных веществ (каолина, карбонатов, кремнезема и др.), содержащихся в угольном веществе [7].

Наш опыт работы с химическими составляющими каменного угля дает основание предполагать, что выявленные компоненты углеродно-углеводородного скелета вещества инертинита достаточно стабильны. Наиболее реакционно-способной составной частью молекулярной структуры угля являются нитрогруппы, ионы галогенов и аминогруппы, также являющиеся составной частью вещества инертинита (см. рис. 3).

Специфические свойства инертинита выражаются в особенностях его взаимодействия с компонентами воздуха. В результате этого взаимодействия структура вещества разуплотняется, при этом увеличивается площадь контакта; образовавшиеся в результате реакций аминогруппы и непредельные соединения

способствуют активизации химических процессов и самовозгоранию, в частности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляшов А.С. Распределение петрографических микрокомпонентов в порошкообразных углях / А.С. Поляшов, В.И. Барановский // Уголь Украины. – 1987. – № 10. – С.24.
2. Бульбак Т.А., Сокол Э.В., Данилова И.Г. ИК-спектроскопия диффузионного отражения - обоснование корректности методики. / Вестник ОГГГН РАН, №2(12), Т.2, 2000, С. 36-38.
3. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965.— 216 с.
4. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффельтер. Определения строения органических соединений. — М.: Мир, 2006.— 438 с.
5. Л. Физер, М. Физер. Органическая химия. Углубленный курс. Т. 1. — М.: Издат. Химия, 1966.— 783 с.
6. Л. Физер, М. Физер. Органическая химия. Углубленный курс. Т. 2. — М.: Издат. Химия, 1966.—768 с.
7. Т.А. Кухаренко Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972.- 216 с.

**УДК 551.243: 622.023.623**

М.н.с. О. А. Карамушка,  
(ИГТМ НАН Украины)

#### **ВЫДЕЛЕНИЕ НАРУШЕННЫХ ЗОН В УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ НА ПРИМЕРЕ ШАХТЫ «ПАВЛОГРАДСКАЯ»**

Представлені результати виділення порушених зон у вугільному пласті С<sub>5</sub> шахти «Павлоградська» на основі визначення кількості квазікристалів вугілля, їх розмірів, за допомогою оптичної мікроскопії і розрахунку їх коефіцієнтів форми.

#### **SELECTION OF THE DISLOCATED ZONE IN COAL LAYERS ON EXAMPLE OF MINE «PAVLOGRADSKAYA»**

The results of selection of the dislocated in the coal layer of C<sub>5</sub> of mine «Pavlogradskaya» on the basis of determining the of quasi-crystals of coal, their sizes, by an optical microscopy and calculation of their coefficients of form are presented.

Ранее в работах [1-2], были рассмотрены теоретические аспекты проблемы прогноза нарушенных зон в угольных пластах как одного из факторов возникновения динамических и газодинамических проявлений и обосновано явление формирования квазикристаллов угля в процессе изменения его структуры при разрушении под действием тектонических движений. В данной статье приводятся результаты анализа нарушенных зон в угольном пласте С<sub>5</sub> на шахте «Павлоградская», Павлоградско – Петропавловского геолого – промышленного района.

Микроструктурные параметры угля определялись с помощью оптического метода, посредством которого установлены количественные характеристики квазикристаллов: их количество, коэффициенты формы (Кф), как отношение длины частицы к ее ширине, и средние размеры (*d*) в угольных пробах. Средний размер квазикристалла угля определялся по формуле: