

PACS numbers: 61.48.-c, 76.60.-k, 81.05.U-, 81.07.-b, 81.16.-c, 81.70.Pg, 88.20.G-

ЯМР ^{13}C дослідження нанокompозиту — вугілля

С. В. Зиміна, В. В. Трачевський, А. П. Шпак*, А. Г. Алексєєв**,
К. В. Ульянова**, С. Є. Дегтяр**

*Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142 Україна*

***Інститут фізики гірничих процесів НАН України,
вул. Р. Люксембург, 72,
83114 Донецьк, Україна*

Методами ЯМР MAS та CP MAS ^{13}C досліджено еволюцію розподілу атомів вуглецю між функціональними групами вугілля на різних стадіях метаморфізму. Встановлено зв'язок «склад–будова–викидонебезпечність».

Evolution of carbon-atoms' distribution among functional groups in coal at different stages of metamorphism are investigated using ^{13}C NMR MAS and CP MAS spectroscopy. The relationship between composition, structure and outburst hazard is determined.

Методами ЯМР MAS и CP MAS ^{13}C исследована эволюция распределения атомов углерода между функциональными группами угля на разных стадиях метаморфизма. Установлена связь «состав–строение–выбросоопасность».

Ключові слова: форми вуглецю, спектроскопія ЯМР, метаноутворення.

(Отримано 1 грудня 2008 р.; після доопрацювання — 1 грудня 2009 р.)

1. ВСТУП

Вугілля, серед залучених для підтримання життєдіяльності та розвитку суспільства природних вуглеводнів [1], є найбільш перспективним і надійним джерелом енергії (його запаси становлять: за абсолютною кількістю — $16 \cdot 10^{12}$ т, частка серед природних вуглеводнів — 89,53%).



Рис. 1. Діаграма алотропії вуглецю [3].

Системна аналіза світового досвіду показує, що сучасний стан науки про вуглець відповідає лише емпіричному знанню, формування якого, як відомо, передує роботі по досягненню рівня теоретичних побудов, які вже мають прогностичний характер. Можна констатувати, що період детального вивчення окремих форм існування вуглецю, широкого накопичення розрізнених даних змінюється періодом синтези та узагальнень на підґрунті нагромадженої інформації, а також формулювання алгоритма утворення вуглецевих матеріалів і композицій із заданою будовою та властивостями.

Привертають особливу увагу уявлення щодо полімерної природи конденсованого вуглецю і композиції викопного вугілля як багатозфазної системи, атомово-молекулярна архітектура якої вміщує макромолекулі із тривимірною просторовою організацією вуглецевих ланцюгів різної природи та протяжності і молекулі простих речовин (води, метану), а також обмеженість графітоїдної концепції. Масив відомостей свідчить про існування великої множини кристалічних і аморфних (склоподібних) форм вуглецю [1–3] (рис. 1).

Кардинальна перебудова органічної речовини рослинного походження в геологічних умовах не завершується переходом у стан голанцюгового геополімера. Вуглеводи, що становлять основну масу вихідної композиції і мають будову одинарної, подвійної і навіть потрійної спіралі, еволюційно перетворюючись на мега-, макро-, мікро- та нанорівнях, зберігають на всіх стадіях метаморфізму ознаки кристалохемічної індивідуальності [2, 4]. Слід відмітити, що навіть у давніх та трансформованих зразках вугілля ідентифіковані сполуки, тривалу стабільність яких важко передбачити. Можливість капсулювання летких та високореакційноздатних речовин та консерватизм матриці до перетворень корелюють зі струк-

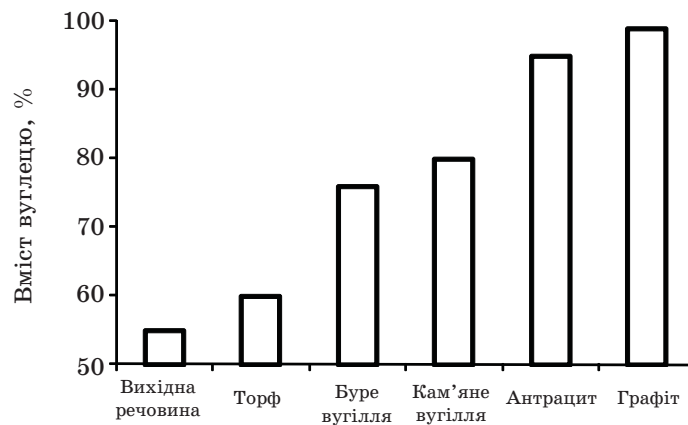


Рис. 2. Трансформація первинної рослинної та вугільної речовини.

турно-функціональними характеристиками вугілля, реліктового та залученого до техногенези, величиною та швидкістю зміни градієнту напруженого стану у пластах залягання, а також вмістом води, яка регулює дифузію метану у закритих та відкритих порах.

Існування великого різноманіття типів вугілля спричинене, в першу чергу, складом вихідного матеріалу і природою органічної матерії, котрі визначають структуру та властивості кінцевого продукту перетворення, по-друге, в умовах концентрування органічної складової вугілля — при дії чинників оточуючого середовища в геологічних масштабах (температура, тиск, каталізатори, будова і реакційна здатність вихідних речовин та проміжних сполук), відбувається видалення води, CO_2 та інших летких речовин. По-третє, широкий діапазон виявлених властивостей вугілля пов'язаний із різницею перебігу перетворень органічної складової в різних осередках покладів у часі. Від співвідношень інтенсивностей всіх зазначених вище чинників залежать основні властивості та особливості вугілля, за якими класифікують їхню технологічну якість (рис. 2) [1].

Сукупність послідовних, спряжених та ланцюгових і розгалужених природних процесів за участю еволюційно утвореного різноманіття форм виявлення та організації вуглецьвмісної матерії, ініційованих в умовах дії чинників різної природи та інтенсивності, зумовлює ту чи іншу глибину структурно-функціональних перетворень первинної композиції.

Відомо [2], що структура та реакційна здатність органічних сполук пов'язані з особливостями електронної будови атомів вуглецю, які за певних сприятливих умов ініціюють пріоритетний перебіг процесів спрямованого селективного перетворення. Виходячи з того, що до складу тканин рослин входять речовини різної будови та функціональної належності, можна очікувати утворення в цих ре-

акційних сумішах складних сполук з фрагментами, що містять атоми вуглецю з різним ступенем гібридизації валентних електронів. Тобто в природному реакторі, яким є зона послідовної фізико-хімічної трансформації скупчення первинної рослинної сировини, можуть генеруватися з відповідною вірогідністю сполуки вуглецю згідно наведеної діаграми (рис. 1).

Системне узагальнення літературних даних [6–12] щодо формування органічної складової вугілля: трансформації з урахуванням домінування перетворень певних компонент на відповідних стадіях вуглефікації, дозволило провести планування коректного експерименту з подальшим виявленням методом ЯМР ^{13}C маршрутів та механізмів структурної і функціональної генези викопного вугілля.

Метою роботи було визначення закономірностей зміни параметрів ЯМР ^{13}C зразків вугілля генетичного ряду, від бурого до антрациту.

Як об'єкти дослідження обрано зразки вугілля Донецького регіону марок «Д», «Г», «Ж», «К», «ОС», «Т».

2. МЕТОДИКИ ПІДГОТОВКИ ЗРАЗКІВ ТА ВИМІРЮВАНЬ

В роботі методом ЯМР проведено дослідження зразків вугілля, які відрізнялися за складом та функціональною приналежністю компонент, що пов'язано з статистично обґрунтованим пробовідбором — відображенням вугільних пластів різної викиднебезпечності. Спектри одержані із застосуванням методик ЯМР ^{13}C MAS та CP MAS при залученні можливостей спектрометра AVANCE 400 (Брукер, Німеччина).

Зразки вугілля щільно закладали в ZrO_2 -ротор діаметром 4 мм. Резонансна частота ЯМР ^{13}C складала 100,613 МГц. Основні приладові параметри експерименту мали наступні значення: для методики MAS тривалість аналітичного імпульсу становила 4 мкс, затримка між імпульсами обиралася рівною 40, 60, 300 с, кількість сканів (накопичень) — від 1024 до 3072. В методиці CP MAS контактний час крос-поляризації становив 1–4 мкс, тривалість затримки між імпульсами — 4 с, решта параметрів не змінювалася. Хімічні зсуви (δ , м.д.) визначалися відносно сигналу тетраметилсилану.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для оцінки зміни співвідношень інтегральних інтенсивностей ліній в спектрах ЯМР, зумовлених переважною присутністю атомів вуглецю в складі аліфатичних, ароматичних та систем спряжених ланцюгів з різним способом сполучення між собою, використовуються різноманітні програми розділення відповідних ліній в експериментальних спектральних суперпозиціях [13].

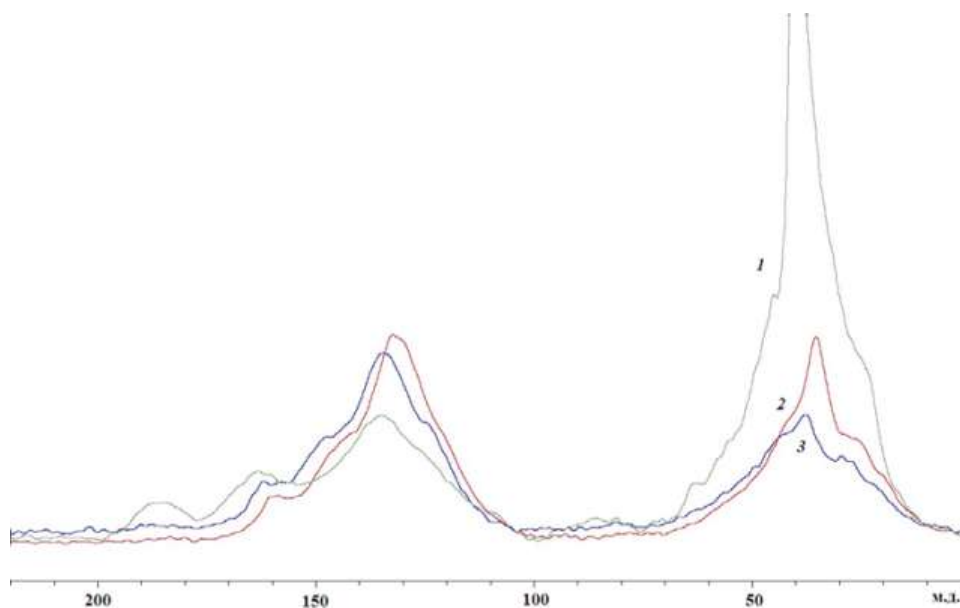
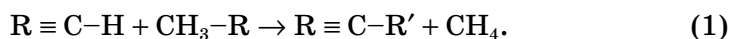


Рис. 3. Метаморфізм вугілля Донецького басейну в світлі ЯМР ^{13}C CP MAS (1 — буре вугілля; 2 — марка «Г»; 3 — марка «Д»).

Порівняльна аналіза (рис. 3–5) розподілу атомів вуглецю між аліфатичними та ароматичними групами в складі вугілля різного походження та викидонебезпечности, визначеного за даними ЯМР, дозволила дійти до конкретних практично значимих висновків. Відмічено обернено пропорційну залежність між стадією метаморфізму та співвідношенням ароматичних і аліфатичних складових вугілля.

За статистичним обробленням результатів вимірювань встановлено, що найбільш вибухонебезпечним є вугілля з приблизно еквівалентним співвідношенням ароматичних та аліфатичних вуглецевих фрагментів сукупної макромолекулярної матриці вугілля, яке є сприятливим для перебігу процесу метаноутворення:



Як видно з рис. 5, до участі у цьому процесі найбільш придатні міграційно рухливі аліфатичні групи, приєднані до ароматичних фрагментів чи ланцюгів як спряжених систем.

Співставлення спектрів ЯМР (рис. 4), одержаних за різними методиками, надало можливість одержати додаткову інформацію щодо природи та еволюції стану вуглецю в генетично та структурно пов'язаних рядах відібраних зразків (рис. 5), а також відслідкувати перехід від рослинної тканини до організації покладів, коли з'єднаних у жмути полімерних молекул целюлози та глікозидних фра-

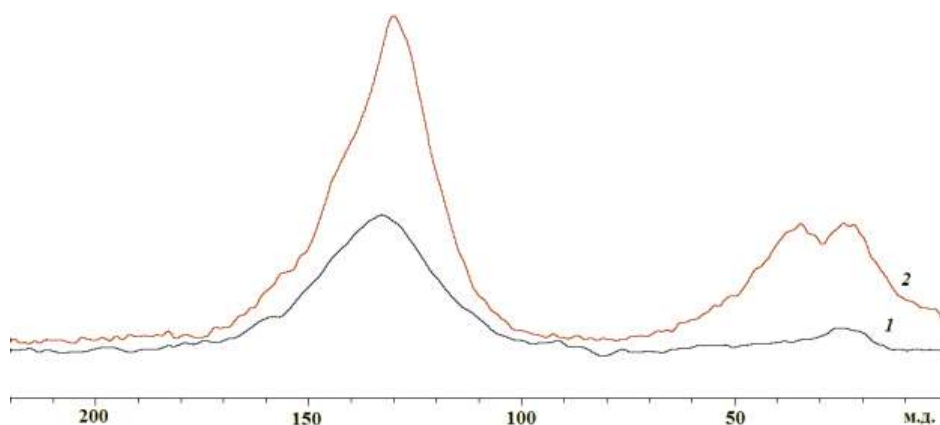


Рис. 4. Типові спектри ЯМР ^{13}C MAS (1) та CP MAS (2) вугілля.

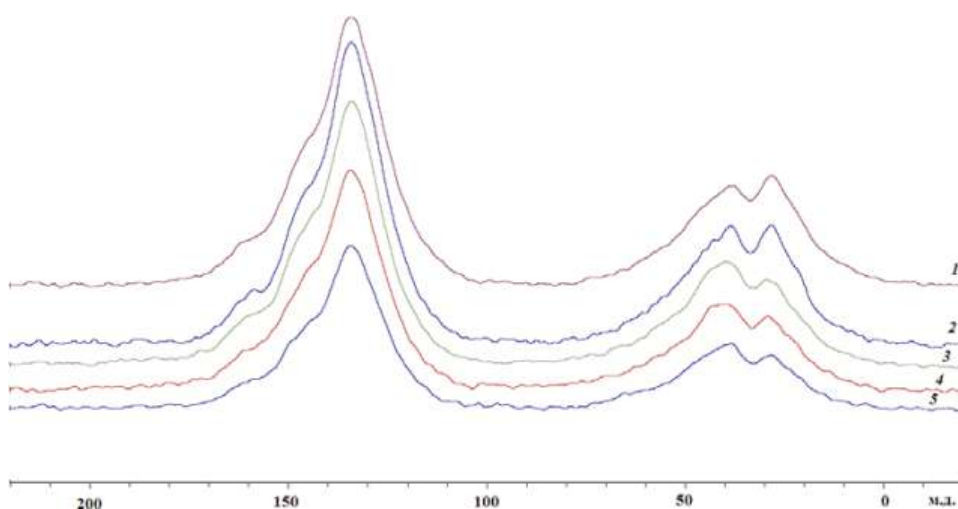


Рис. 5. Інверсія співвідношення $\text{C}_{\text{CH}_2}:\text{C}_{\text{CH}_3}$ у спектрах ЯМР ^{13}C CP/MAS зразків вугілля з різних за викидонебезпечністю пластів: 1, 2 — викидонебезпечна зона, 3–5 — спокійна зона.

гментів формуються тривимірні структури, а різні віддалі між вузлами кристалічної ґратниці полімерних молекул у відповідних напрямках визначають анізотропію властивостей та механізми перебігу реакцій на різних стадіях метаморфізму.

Одержані результати (табл. 1) дозволяють констатувати: геохімічні процеси генерування та накопичення вугільного матеріалу, спряжені з багатостадійними змінами рослинного матриксу, різноманіттям напрямків та розгалужень перетворень органічного комплексу, становлять суть вуглефікації. Необхідно враховувати й оки-

ТАБЛИЦЯ 1. Розподілення атомів вуглецю між фрагментами різної функціональної належності за даними ЯМР ^{13}C (хемічний зсув — δ , м.д.; інтегральна інтенсивність — I , %) для зразків вугілля різних марок.

Сигнал, δ , м.д.	I , %				
	Б	Д	Г	Ж	А
200	8,58	2,08	—	—	—
180	10,38	7,0	3,3	—	1,8
157	15,11	17,9	9,3	19,5	2,5
144	1,0	10,8	—	3,6	4,6
135	8,03	15,9	16,3	22,5	4,0
130	12,65	5,08	39,87	22,9	37,0
120	3,4	18,8	16,6	18,3	50,2
110	12,78	11,74	3,93	—	—
100	2,8	3,2	—	4,4	—
92	1,4	—	1,0	0,7	—
79	—	—	1,0	0,7	—
49	2,57	0,7	—	—	—
39	7,04	0,2	—	0,6	—
32	6,86	4,0	3,3	4,7	—
22	5,4	2,6	3,4	2,1	—
17	3,4	—	2,0	—	—

сно-відновну, кислотно-основну трансформації та комплексоутворення за участю неорганічних компонент природних систем.

Фракціонування подрібненої маси зразків вугілля дозволило підтвердити, що в природних умовах відбувається утворення полімерних форм вуглецю з різною гібридизацією валентних електронів атомів та просторовою організацією: тривимірною — діамант (sp^3), двовимірною — графіт (sp^2), одновимірною — карбін (sp). На підставі результатів додаткових специфічних дослідів встановлено також, що селективні окисники спричиняють підвищення вмісту лінійних форм вуглецю в вуглець-графітних композиціях.

Системна аналіза масиву експериментальних даних щодо природи вугілля дозволила відійти від традиційного представлення його макромолекулі як ароматичної системи і розглядати її як лабільну поліспряжену систему, стабілізовану міжфрагментними зв'язками. При застосуванні методи ЯМР ^{13}C одержано дані щодо структурно-функціональних перетворень у генетично пов'язаних зразках вугілля, а використання техніки крос-поляризації при обертанні зразків під магічним кутом дало можливість визначити також рівень ароматичности (табл. 1).

Важливо, що за спектроскопічною інформацією встановлено

ТАБЛИЦЯ 2. ЯМР ^{13}C -діагностика викидонебезпечности вугілля.

	Спокійна зона		Зона викиду		
	1	2	1	3	4
ar/aliph	2,26	2,24	2,1	2,11	1,67
CH_3/CH_2	0,92	1,0	1,05	1,41	1,04

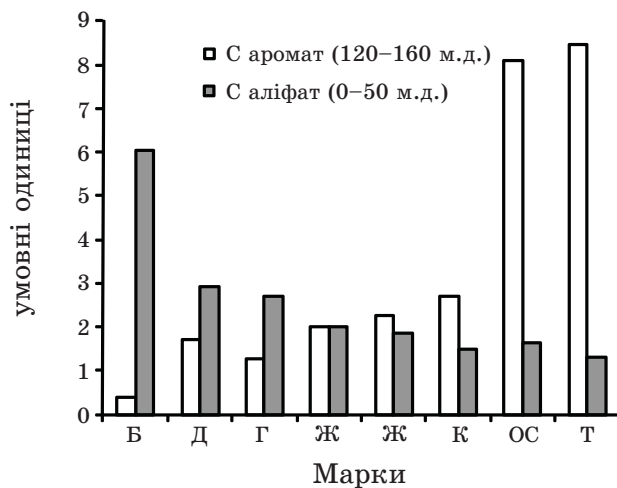


Рис. 6. Частка ароматичної та аліфатичної складових у структурі вугілля різної природи за даними ЯМР ^{13}C .

зв'язок між складом, будовою та реакційною здатністю вугілля різної природи: виявлено, що викидонебезпечне вугілля формується на проміжних стадіях генези (рис. 6).

Необхідно відзначити, що електронна підсистема кооперованої системи атомів вуглецю є найбільш лабільною та характеризується множиною метастабільних станів. У вуглецевих матрицях можливі переходи з одного стану в інший, — ефекти перемикання, — навіть за фіксованої конфігурації ядер атомів. Складність природних композицій зрозуміла навіть на підставі того, що відмінні за будовою та властивостями комбінації, починаючи з трьох сортів атомів вуглецю, численні та різноманітні і являють собою системи невизначеного складу, регулярної чи фрактальної будови.

У зразках викидонебезпечного вугілля визначено, що вміст CH_3 -груп перевищує критичний рівень (рис. 7).

При співставленні інтегральних інтенсивностей фрагментів ЯМР-спектрів, одержаних за допомогою двох методик (MAS та CP MAS), для вугілля викидонебезпечної зони виділено інформацію про чотирикратне перевищення вмісту CH груп (атоми водню, зв'язані з атомами вуглецю у складі ароматичних фрагментів та

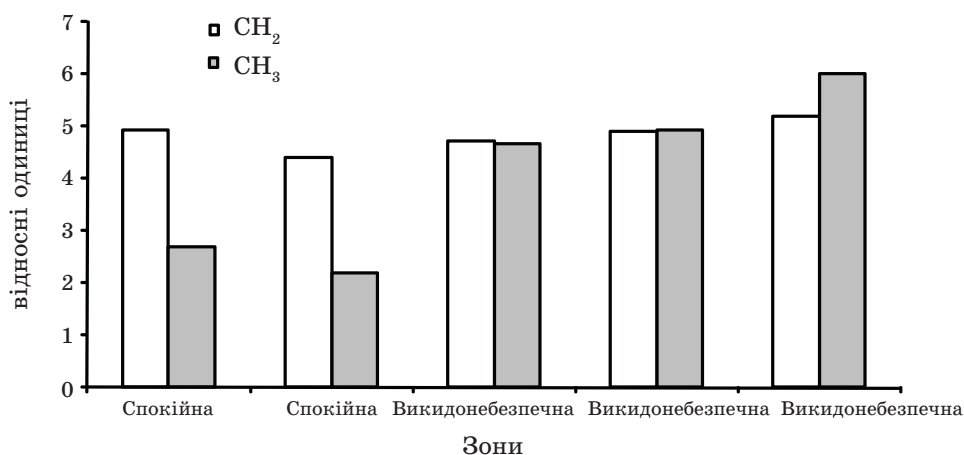


Рис. 7. Відносний вміст атомів вуглецю $-\text{CH}_2-$ та $-\text{CH}_3$ груп за даними ЯМР ^{13}C в зразках вугілля марки «Ж».

спряжених ланцюгів) в порівнянні із вмістом атомів водню у складі груп CH_3 . Виявлене співвідношення воденьвмісних фрагментів $\equiv\text{CH}$ та $-\text{CH}_3$ у складі вугільної матриці є визначальною умовою (як ймовірнісний фактор) просторового оформлення зони ефективного перебігу реакції (1), тобто функціонування нанореактора.

В ЯМР ^{13}C спектрах зразків, відібраних з місця викиду, відмічено зменшення співвідношення метильних (CH_3) та метиленових груп (CH_2) у порівнянні зі зразками викидонебезпечної зони, до рівня, притаманного спокійній зоні, в 1,5 рази. Це означає, що під час викиду відбувається витрачання метильних груп у реакції (1). Крім того зміни, які спостерігаються в спектрах вказаних зразків (табл. 3), дають підстави припустити, що метаноутворення супроводжується руйнуванням ароматичних фрагментів структури вугілля (як і при дії окисників) та формуванням фрагментів, які містять атоми вуглецю з sp^3 -гібридизацією, переважно четвертинних.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, узагальнення результатів систематичних досліджень виявило закономірності структурно-функціональних перетворень у зразках генетичного ряду вугілля від бурого до антрациту. Комплексний підхід у реалізації сучасних можливостей спектроскопії ЯМР ^{13}C дозволив відзначити не тільки якісні зміни у вуглецьвмісних матеріалах при дії різноманітних чинників, але й кількісно оцінити розподіл атомів вуглецю між функціональними групами: послідовне зростання вмісту атомів вуглецю у стані з sp^2 -гібридизацією (арома-

тичних та поліспряжених систем) та зменшення як різноманіття інших функціональних груп, так і їхнього вмісту, особливо атомів вуглецю у стані з sp^3 -гібридизацією ($-CH_2-$, CH_3 -груп). Встановлено, що викидонебезпечним є вугілля з еквівалентним співвідношенням ароматичних і аліфатичних вуглецьвмісних фрагментів структури. Передумовою інтенсивного метаноутворення є досягнення критичного рівня вмісту $-CH_3$ -груп та співвідношення атомів водню у складі $CN\equiv$ (ароматичні та спряжені фрагменти) і CH_3- (аліфатичні фрагменти) груп, яке дорівнює 4:1 та забезпечує (як ймовірнісний та стеричний чинник) ефективний перебіг процесу у реакційній зоні як у наореакторі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Н. Д. Русьянова, *Углехимия* (Москва: Наука: 2000).
2. А. М. Сладков, *Карбин — третья аллотропная форма углерода* (Москва: Наука: 2003).
3. П. Н. Дьячков, *Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения*, (Москва: БИНОМ, Лаборатория знаний: 2006).
4. В. Г. Дашевский, *Конформационный анализ макромолекул* (Москва: Наука: 1987).
5. N. C. Dero, K. W. Curry, V. A. Greigger et al., *Fuel*, **60**, No. 3: 210 (1981).
6. И. П. Суздале, *Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (Москва: Ком. книга: 2006).
7. А. Д. Алексеев, Н. Н. Сереброва, Е. В. Ульянова, В. Я. Прошко, *ДАН УССР*, № 3: 3 (1987).
8. А. Д. Алексеев, Е. В. Ульянова, А. П. Шпак, В. В. Трачевский, С. В. Зими-на, *Физ.-тех. проблемы горного производства*, вып. 10: 5 (2007).
9. П. Харрис, *Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века* (Москва: Техносфера: 2003).
10. J. Newman, L. C. Price, and J. H. Johnston, *Rock-Eval Pyrolysis and GCMS Biomarkers. Proc. 1994 New Zealand Oil Explor. Conf.*, No. 10: 370 (1994).
11. J. Newman, M. N. Slim, J. H. Johnston, and J. D. Collen, *Fuel*, **67**: 420 (1988).
12. P. Straka, J. Brus, and J. Endrysova, *Chem. Papers*, **56**, No. 3: 182 (2002).
13. Y. Theriaut and D. E. Axelson, *Fuel*, **67**: 62 (1988).