

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭМР СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИРОДНОГО УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА ПРИ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИИ

Л.В. Кашкина, Э.А. Петраковская, Т.Ю. Емельянова, О.П. Стебелева

Людмила Васильевна Кашкина *, Татьяна Юрьевна Емельянова, Олеся Павловна Стебелева
Сибирский федеральный университет, ул. Академика Киренского, 26а, Красноярск, Российская Федерация, 660074
E-mail: sfugeo@mail.ru *, emelyanovatatiana.sfu@mail.ru, opstebeleva@mail.ru

Элеонора Анатольевна Петраковская
Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, 50, Красноярск, Российская Федерация, 660021
E-mail: rsa@iph.krasn.ru

Для расширения области практического использования угля как нетопливного материала понимание природы проводимости углей при различных внешних воздействиях чрезвычайно важно. В настоящее время развивается СВЧ-технология обработки угля с целью улучшения его качества (уменьшение влажности, зольности, увеличение дисперсности при диспергировании и т.д.). В данной работе исследовался Канско-Ачинский бурый уголь (зольность 8%, влажность 20%) после СВЧ-сушки в течение 60 и 120 с, в микроволновой печи мощностью 850 Вт. Методом РЭМ проведено рентгеновское картирование поверхности образцов с целью исследования элементного состава органической части угля и его минеральных составляющих и деструкции угольных частиц в поле СВЧ (растровый электронный микроскоп Hitachi TM-30000). Для изучения влияния СВЧ-сушки на уголь применен метод ЭМР, позволяющий исследовать связь структуры и электронных свойств угольного вещества (ЭМР-спектрометр X-диапазона SE/X-2544). В результате анализа изменения параметров спектров ЭМР образцов угля после СВЧ-воздействия обнаружено сходство электронной структуры угля со структурой многокомпонентных органических стекол. После СВЧ-воздействия наблюдается увеличение подвижности и перераспределения положений парамагнитных ионов, в частности Fe^{3+} , в более стабильные положения внутри кислородных тетраэдров в аморфной (органической) части угля. Подвижными являются электроны радикальных центров, образованных атомами углерода карбонильных, карбоксильных, феноксильных групп и углеводородных фрагментов различного типа. Показано, что удаление воды в результате СВЧ-воздействия также оказывает глубокое влияние на концентрацию и природу радикалов, т. е. на электронную структуру углей.

Ключевые слова: уголь, электромагнитная энергия, диспергирование, органическая структура, электронная структура

STUDY OF STRUCTURAL-CHEMICAL CHANGES IN NATURAL CARBON-CONTAINING MATERIAL AT MICROWAVE IMPACT

L.V. Kashkina, E.A. Petrakovskaya, T.Yu. Yemelyanova, O.P. Stebeleva

Lyudmila V. Kashkina*, Tatyana Yu. Yemelyanova, Olesya P. Stebeleva

School of Engineering Physics and Radio Electronics, Siberian Federal University, Kirensky st., 28, Krasnoyarsk, 660074, Russia

E-mail: sfugeo@mail.ru*, emelyanovatatiana.sfu@mail.ru, opstebeleva@mail.ru

Eleanora A. Petrakovskaya

Kirensky Institute of Physics, RAS, Siberian Branch, Akademgorodok, 50, Krasnoyarsk, 660021, Russia

E-mail: rsa@iph.krasn.ru

In order to expand the field of practical application of coal as a non-fuel material, understanding the nature of coal conductivity under various external influences is extremely important. At present the microwave technology of coal processing is developing in order to improve its quality (reduction of moisture, ash content, and better dispersion). In this paper the Kansko-Achinsk brown coal (ash content of 8%, humidity of 20%) after microwave drying for 60, 120 s in a microwave oven, at power of 850 W was investigated. The X-ray mapping of the samples surface was carried out using the SEM method to study the elemental composition of the coal organic part and its mineral components and the destruction of carbon particles in the microwave field (Hitachi TM-30000 scanning electron microscope). The ESR method, which allows to investigate the relation between the structure and electronic properties of coal matter, was applied to study the effect of microwave drying on coal (X-band SE / X-2544 EMF spectrometer). The similarity of the coal electronic structure with the multicomponent organic structure glasses was found as a result of the analysis of the changes in the ESR spectra parameters of coal samples (300 K, 83 K) after microwave exposure. The mobility and redistribution of paramagnetic ions positions, in particular Fe^{3+} to more stable positions inside oxygen tetrahedra in the amorphous (organic) part of the coal is observed after microwave action. The electrons of the radical centers formed by the carbon atoms of the carbonyl, carboxyl, phenoxy groups and hydrocarbon fragments of various types are mobile. It has been shown that the water removal as a result of microwave exposure also has a profound effect on the concentration and nature of the radicals, i.e. on the electronic structure of the coals.

Key words: coal, electromagnetic energy, dispersion, organic structure, electronic structure

Для цитирования:

Кашкина Л.В., Петраковская Э.А., Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П. Исследование методом ЭМР структурно-химических изменений природного углеродосодержащего материала при СВЧ-воздействии. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 33-38

For citation:

Kashkina L.V., Petrakovskaya E.A., Yemelyanova T.Yu., Stebeleva O.P. Study of structural-chemical changes in natural carbon-containing material at microwave impact. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 33-38

ВВЕДЕНИЕ

Уголь – это природный полимер [1]. Основная органическая масса угля (ОМУ) – сложная смесь органических соединений, в состав которых входят алифатические и ароматические структуры, расположенные в виде трехмерного полимера нерегулярного строения, а жесткость каркаса определяется внутренними донорно-акцепторными связями. Надмолекулярная структура ОМУ вклю-

чает аморфные и кристаллические хаотично расположенные графитоподобные участки (рис. 1).

Наличие в угольном веществе фазы с упаковкой по типу графитовой доказано экспериментально [2].

В век нанотехнологий нетопливное использование ископаемых углей становится чрезвычайно актуальным. В год в мире добывается около 8 гигатонн угля [3]. Уголь, являясь недорогим и

легко доступным природным материалом, рассматривается как источник углерода при получении синтетических углеродных наноматериалов: нанодIAMAZOV, фуллеренов, нанотрубок, графена [4-6]. Однако в настоящее время 75-80% угля используется для производства энергии, 15-20% потребляет металлургический комплекс и 1-2% – химическая промышленность [7].

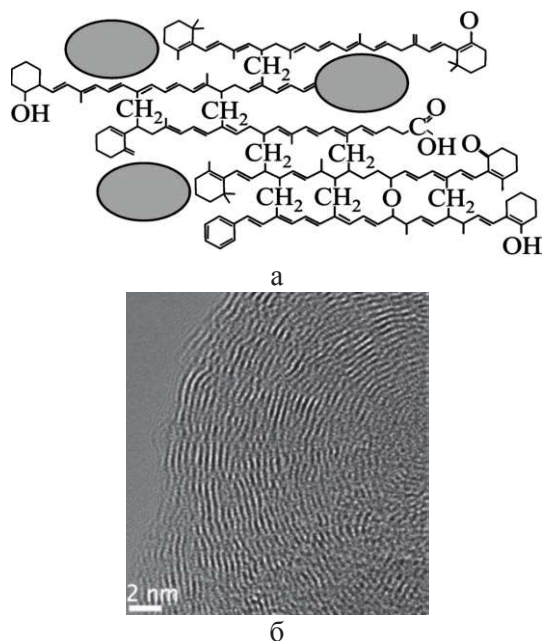


Рис. 1. а – Угльная структура углей, овалы – графитоподобные структуры [1]; б – Упорядоченная графитоподобная фаза в угле [2]

Fig. 1. а – Coal structure of coals, ovals are graphite-like structures [1]; (б) ordered graphite-like structure in the coal [2]

В работе [3] исследовались углеродные пленки толщиной 100 нм, полученные при измельчении природного угля (лигнит, битумный уголь, антрацит) в шаровой мельнице в течение 106 ч. Методами рамановской и поглощающей спектроскопии получено, что при отжиге пленок в атмосфере аргона за счет перестройки химической структуры угля (изменению sp^2 структуры и размеров ароматического домена) возможно варьировать значение электропроводности пленок более чем на 7 порядков. Т. е. за счет внутреннего химического разнообразия природного углерода (угля) есть возможность его использования в самых разнообразных передовых технологиях, в которых в настоящее время используются синтетические углеродные материалы. Поэтому для расширения области практического использования угля как нетопливного материала понимание природы проводимости углей при различных внешних воздействиях чрезвычайно важно.

В настоящее время развивается СВЧ-технология обработки угля с целью улучшения его качества. СВЧ-воздействие приводит к уменьшению влажности угля, зольности, улучшению диспергирования [8].

Обработка угля СВЧ-излучением приводит к диэлектрическому нагреву за счет молекул, изменяющих ориентацию в пространстве под действием внешнего электрического поля. Нагрев сопровождается разрушением межмолекулярных связей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовался Канско-Ачинский бурый уголь (зольность 8%, влажность 20%) после СВЧ-сушки в течение 60 с, 120 с в микроволновой печи, мощность 850 Вт. Рентгеновское картирование поверхности образцов с целью исследования элементного состава и деструкция угольных частиц в поле СВЧ исследовалась методом РЭМ (растровый электронный микроскоп Hitachi TM-30000). Электронная структура угля изучалась методом электронного магнитного резонанса (ЭМР-спектрометр X-диапазона SE/X-2544, фирма Брукер, температура 80 и 300 К). Приготовление образцов для РЭМ, ЭМР осуществлялось следующим образом: 1. Помол исходного угля в лабораторной мельнице МБЛ-100 (образец 1); 2. СВЧ-сушка образца 1 в течение 60 с, 120 с в микроволновой печи (образцы 2 и 3 соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгеновского картирования поверхности угольных частиц определен элементный состав микроэлементов, это С, О, Fe, S, Ca, Mn, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, Ti, Sr, Ba. Микроэлементы могут входить в состав органической части угля или его минеральных составляющих.

Для изучения влияния СВЧ-сушки на уголь применен метод ЭМР, позволяющий исследовать связь структуры и электронных свойств угольного вещества.

На рис. 2 приведен спектр ЭМР, характерный для всех исследуемых образцов, который состоит из низкополевой широкой линии L и высокополевой интенсивной узкой линии R. Фиксируются очень слабые линии сверхтонкой структуры Mn^{2+} (6 линий), расположенные вблизи линии радикала.

Подобные линии ЭМР были найдены в стекле [9], выводы о стеклообразной структуре угля были высказаны ранее в работах [10, 11]. В работе [10] угли рассматривались как многокомпонентные органические стекла. В [11] при изучении физико-механических (эластичных свойств углей)

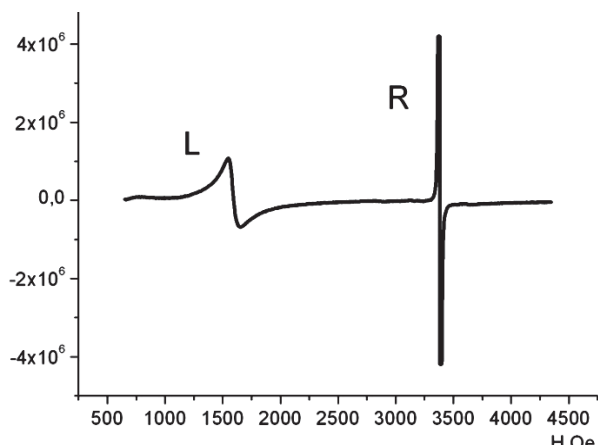
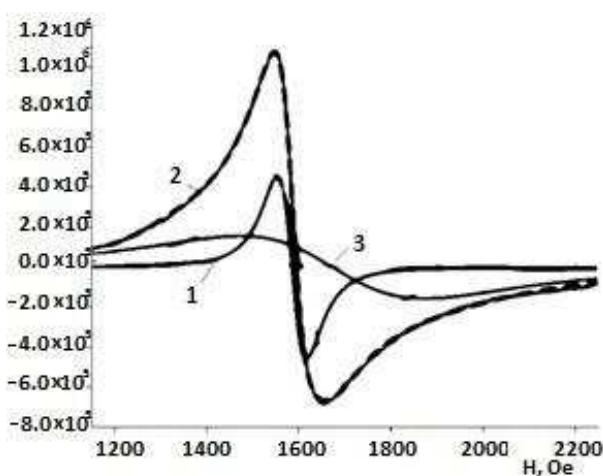


Рис. 2. Спектр ЭПР (Канско-Ачинский бурый уголь, 300 К)
Fig. 2. ESR spectrum of Kansk-Achinsk brown coal (300 K)



а

б

Рис. 3. Моделирование спектра ЭМР линиями Лоренца. Исходный образец, а–300 К, б–80 К, 1 – линия L1, 2 – линия L2, 3 – линия L3

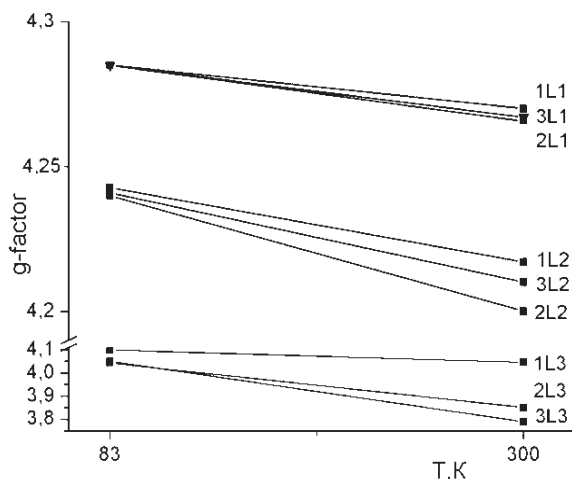
Fig. 3. Simulation of ESR spectrum by Lorentz lines (typical sample), а–300 K; б–80 K, 1 – line L1, 2 – line L2, 3 – line L3

обнаружилось их сходство со свойствами стеклообразных твердых тел. По данным элементного анализа в исследуемых образцах угля присут-

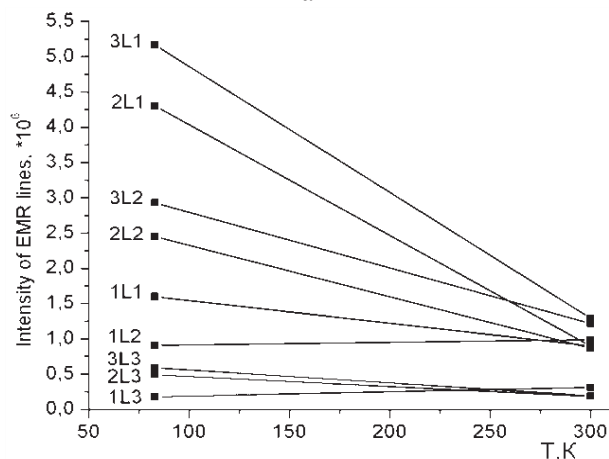
ствуют Al, Si, O, которые образуют алюмосиликаты (глинистые минералы, полевые шпаты). В этом случае образование кислородных тетраэдров возможно.

Линия L в области магнитного поля 1600 Э с g-фактором около 4,27 моделируется тремя линиями Лоренца L1, L2, L3 (рис. 3).

Линия L1 отнесена к ионам Fe³⁺, локализованным в кислородных тетраэдрах минеральной составляющей угля. Линия L2 соответствует ионам Fe³⁺, расположенным также в кислородных тетраэдрах, принадлежащих деформированным графитоподобным участкам органической составляющей (рис. 1б). Линия L3 определена ионами Fe³⁺, расположенными в ОМУ (рис. 1а). ЭМР-параметры линий L1, L2, L3 (g-фактор, ширина линии ΔH, интенсивность I, площадь S) изменяются в результате СВЧ-обработки (рис. 4).



а



б

Рис. 4. а–g-фактор линий L1, L2, L3 для образцов 1, 2 и 3; б–интенсивность линий ЭПР (300 К, 83 К)
Fig. 4. а–g-factor of lines L1, L2, L3 for the samples 1, 2 and 3; б–Intensity of ESR lines (300 K, 83 K)

Наблюдается увеличение g -фактора, уменьшение ширины и площади линии, увеличение интенсивности линии L. СВЧ-обработка по-разному действует на ионы Fe^{3+} , находящиеся в разных позициях.

У всех образцов минимальное изменение g -фактора ($g \approx 4,27$) при СВЧ-обработке наблюдается для L1. Это подтверждает предположение о том, что стабильные тетраэдрические позиции Fe^{3+} связаны с минеральными компонентами угля.

ЭМР-параметры линий L2, L3 зависят от СВЧ-обработки. Причем, параметры линии L3 сильнее зависят от СВЧ-обработки, чем у L2. Это связано с различным расположением ионов Fe^{3+} , т.е. с неоднородностью электронной структуры органической части угля.

При температуре 83 К g -фактор линий L1, L2, L3 увеличивается. Это объясняется однотипными, аналогичными искажениями структуры вокруг ионов Fe^{3+} . Как видно из рис. 4, степень этих деформаций различна, а g -факторы L1 и L2 имеют близкие значения, значит, структура энергетических уровней примерно одинаковая.

При охлаждении интенсивности линий увеличиваются для всех образцов, и особенно для линии L1 образца 3 (рис. 4б). Это характерно для парамагнитных центров [9]. L1 и L2 (рис. 4а) имеют наибольшую интенсивность для образца 3 и меньше для образца 2. При СВЧ-обработке интенсивность линии L3 для 2 и 3 образцов почти не меняется при понижении температуры. Но при этом происходит резкое увеличение интенсивности L1 и

L2, особенно для образца 3. Это может быть связано с увеличением подвижности ионов после воздействия СВЧ в аморфной части ОМУ и перераспределения положений парамагнитных ионов, в частности Fe^{3+} , в более стабильные положения внутри кислородных тетраэдров.

Радикальные центры образованы атомами углерода карбонильных ($=C=O$), карбоксильных ($-COOH-$) и феноксильных ($\equiv C-OH$) групп, углеводородных фрагментов ($\equiv C-H$) различного типа. Радикальная линия моделируется двумя линиями Лоренца R1, R2, что объясняется наличием нескольких типов радикальных центров, присутствующих в бурых углях. Удаление воды оказывает глубокое влияние на концентрацию и природу радикалов т. е. на электронную структуру углей [12].

Значение g -фактора для электронов линий R1 и R2 больше, чем g -фактора фиксированного положения электрона (g -фактор = 2,002322). В данном случае радикальные электроны R1 и R2 являются подвижными.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало, что СВЧ-воздействие эффективно влияет на структуру и связанную с ней электронную структуру бурого угля. Анализируя спектры ЭМР после СВЧ-воздействия через изменения их электронной структуры, можно проследить за структурными изменениями ОМУ, состоянием минеральной части угля. В результате СВЧ-нагрева обнаружено движение парамагнитных ионов Fe^{3+} с неустойчивых позиций в устойчивые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Трачевский В.В., Иващук Л.И., Зимина С.В. Применение ЯМР и КР спектроскопии для исследования генезиса структуры углеродных наноматериалов природного происхождения. *Физика и техника высоких давлений*. 2010. Т. 20. № 3. С. 126-140.
2. Sun Ya., Mukherjee A., Kuznetsov O., Thaner R., Alemany L.B., Billups W.E. Functionalization by Reductive Alkylation and Mapping of a Subbituminous Coal by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. *Energy Fuels*. 2011. V. 25(4). P. 1571-1577. DOI: 10.1021/ef200106g.
3. Keller B.D., Ferralis N., Grossman J.C. Rethinking coal: Thin films of solution processed natural carbon nanoparticles for electronic devices. *Nano Letters*. 2016. V. 16(5). P. 2951-2957. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04735.
4. Weston A., Murthy M., Lalvani Sh. Synthesis of fullerenes from coal. *Fuel Processing Technology*. 1995. V. 45. P. 203-212. DOI: 10.1016/0378-3820(95)00042-6.
5. Xiao J., Liu P., Yang G.W. Nanodiamonds from coal at ambient conditions. *Nanoscale*. 2015. V. 7. N 14. P. 6114-6125. DOI: 10.1039/c4nr06186a.

REFERENCES

1. Alekseev A.D., Ul'yanova E.V., Trachevsky V.V., Ivashchuk L.I., Zimina S.V. Application of NMR and Raman spectroscopy to study the genesis of the structure of carbon nanomaterials of natural origin. *Fiz. Tekh. Vysok. Davlen.* 2010. V. 20. N 3. P. 126-140 (in Russian).
2. Sun Ya., Mukherjee A., Kuznetsov O., Thaner R., Alemany L.B., Billups W. E. Functionalization by Reductive Alkylation and Mapping of a Subbituminous Coal by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. *Energy Fuels*. 2011. V. 25(4). P. 1571-1577. DOI: 10.1021/ef200106g.
3. Keller B.D., Ferralis N., Grossman J.C. Rethinking coal: Thin films of solution processed nanoparticles for electronic devices. *Nano Letters*. 2016. V. 16 (5). P. 2951-2957. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04735.
4. Weston A., Murthy M., Lalvani Sh. Synthesis of fullerenes from coal. *Fuel Processing Technology*. 1995. V. 45. P. 203-212. DOI: 10.1016/0378-3820 (95) 00042-6.
5. Xiao J., Liu P., Yang G.W. Nanodiamonds from coal at ambient conditions. *Nanoscale*. 2015. V. 7. N 14. P. 6114-6125. DOI: 10.1039/c4nr06186a.

6. **Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Хмелев А.Б.** Особенности получения углеродных наноматериалов методом комплексной плазменной переработки углей. *Вестн. ВСГУТУ*. 2013. № 3(42). С. 21-25.
7. **Фазылов С.Д., Сатпаева Ж.Б., Нуркенов О.А., Карипова Г.Ж., Мулдахметов М.З., Животова Т.С., Мукашев А.Б.** Новые перспективы нетопливного использования химического потенциала бурых и некондиционных углей. Научное обозрение. Технические науки. 2016. №4. С.101-106.
8. **Саломатов В.В., Пашенко С.Э., Сладков С.О., Саломатов В.В.** Применение СВЧ –излучения для получения измельченного твердого топлива. *Инж.-физич. журн.* 2016. Т. 89. № 1. С. 49-62.
9. **Альтшулер С.А., Козырев Б.М.** Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука. 1972. 672 с.
10. **Порфирьев В.Б.** Метаморфизм ископаемых углей. Львов: Изд. Львовского ун-та. 1948. 183 с.
11. **Белый А.А., Минаев В.И., Подыногина А.В., Широкин Д.Л.** Деформирование углей и полимеров как предмет фрактальной реологии. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2005. № 4. С. 52-59.
12. **Москаленко Т.В., Михеев В.А.** Математическое моделирование электронной структуры углей. *Вестн. ИрГТУ. Химия и металлургия*. 2014. № 6 (89). С. 158- 160.
6. **Buyantuev S.L., Kondratenko A.S., Khmelev A.B.** Features of obtaining carbon nanomaterials by the method of complex plasma processing of coals. *Vestn. VSGUTU*. 2013. N 3 (42). P. 21-25 (in Russian).
7. **Fazylov S.D., Satpaeva Zh.B., Nurkenov O.A., Karipova G.Z., Muldakhmetov M.Zh., Zhivotova T.S., Mukashev A.B.** New perspectives of non-fuel use of the chemical potential of brown and sub-standard coals. *Nauch. Obozren. Tekhn. Nauki*. 2016. N 4. P. 101-106 (in Russian).
8. **Salomatov V.V., Pashchenko S.E., Sladkov S.O., Salomatov V.V.** Application of microwave radiation to produce crushed solid fuels. *Inzh. Fiz. Zhur.* 2016. V. 89. N 1. P. 49-62 (in Russian).
9. **Altshuler S.A., Kozyrev B.M.** Electronic paramagnetic resonance of compounds of elements of intermediate groups. М.: Nauka. 1972. 672 p (in Russian).
10. **Porfiryev V.B.** Metamorphism of fossil coals. Lvov: Izd. Lvov Univer. 1948. 183 p (in Russian).
11. **Belyi A.A., Minaev V.I., Podynogina A.B., Shirochin D.L.** Deformation of coals and polymers as a subject of fractal rheology. *Gorn. Inform. Analit. Byullet.* 2005. N 4. P. 52-59 (in Russian).
12. **Moskalenko T.V., Mikheev V.A.** Mathematical modeling of the electronic structure of coals. *Vest. IrGTU. Khim. Metallurg.* 2014. N 6 (89). P. 158- 160 (in Russian).

Поступила в редакцию 04.07.2017

Принята к опубликованию 07.09.2017

Received 04.07.2017

Accepted 07.09.2017