

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ  
КАЧЕСТВА ПОЛНОТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖИДКИХ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ  
ИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ**

Е.В. Хмелевская, Л.Ф. Бутузова, В.В. Ошовский  
ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет»

*В работе выявлены отличительные особенности выхода и состава продуктов полукочования угля, алкилированного гидроксидом тераметиламмония. Методом ИК-спектроскопии показано изменение группового состава полукоксов под действием алкилирующих агентов.*

*Ключевые слова: УГЛИ, ТЕРМОХИМОЛИЗ, ПОЛУКОКСОВАНИЕ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ*

*The distinctive features of the yield and composition of semi-coking products of coal alkylated with teramethylammonium hydroxide are revealed. The method of IR spectroscopy shows a change in the group composition of semicoke under the action of alkylating agents.*

*Keywords: COAL, THERMOCHEMISTRY, IR-SPECTROSCOPY*

Инфракрасная спектроскопия давно применяется, как информативный метод исследования молекулярной структуры угля [1]. Современная ИК-спектроскопия представляет собой экспресс-метод установления структурных особенностей органических соединений. Большинство колебательных переходов в молекулах органических соединений реализуется в диапазоне длин волн  $\lambda$  от 2.5 до 25 мкм. В единицах волновых чисел  $\nu = 1/\lambda$  ( $\text{см}^{-1}$ ), величин обратных длинам волн, этот интервал составляет 4000–400  $\text{см}^{-1}$ .

Целью настоящей работы является изучение влияния алкилирования каменного угля гидроксидом тераметиламмония в условиях стандартного полукочования на выход продуктов полукочования и структурно-групповой состав полукоксов.

Одним из возможных путей увеличения степени конверсии угля в жидкие и газообразные продукты, является целенаправленное разрушение межмолекулярных взаимодействий, например, водородных связей. Это приводит к улучшению термопластичных свойств углей, увеличению выхода жидких продуктов и др. Высокую эффективность в этом направлении показывает способ алкилирования углей, при котором водород гидроксильных групп удаётся заменить на алкильный радикал [2].

Известен новый метод модификации углей – термохимоллиз, который предполагает обработку образца гидроксидом тераметиламмония в условиях быстрого нагрева (400-500 $^{\circ}$ C). В ранних исследованиях, было обнаружено, что данная обработка позволяет увеличить выход жидких продуктов пиролиза, препятствует разрушению кислородсодержащих групп, образует с продуктами деструкции простые и сложные эфиры.

В качестве активного агента модификации был выбран тетраметиламмония (ТМА) - четвертичное аммонийное соединение, которое используется, как растворитель, поверхностно-активное вещество при синтезе ферромагнитных жидкостей, чтобы препятствовать слипанию её частиц.

Для реализации поставленной задачи использовали следующие методы: алкилирование с последующим полукочованием по ГОСТ 3168-93, ИСО 647-74, элементный и технический анализы образцов (ГОСТ 12113-94, ГОСТ 27314-91,

**ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**  
**И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ**

ГОСТ 11022-95); ИК-спектры регистрировали с использованием техники накопления сигнала и Фурье-преобразования.

В качестве объекта исследования использовали уголь шахты «Россия», характеристики которого приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика угля шахты «Россия»

Шахта	Технический анализ, %			Элементный анализ, % daf			
	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C	H	S <sub>o</sub>	(N + O)
Россия	3,48	6,48	39,77	78,9	5,3	3,41	12,5

Исследуемый уголь подвергали предварительной обработке путем алкилирования 25%-ным раствором гидроксида тетраметиламмония (ТМА) в метаноле в соотношении 1:1 (на 10 г угля 10 мл раствора). Полученную смесь выдерживали 3-4 суток до полной пропитки раствором при комнатной температуре.

Результаты, полученные при проведении лабораторного полукоксования исходного и алкилированного угля показали, что при введении тетраметиламмония интенсифицируются реакции деструкции ОМУ, наблюдается снижение выхода полукокса (с 69,19 до 57,85); происходит значительное увеличение выхода смолы (с 16,00 до 29,68%) и газа (с 5,76 до 8,33). Это может свидетельствовать об уменьшении прочности межмолекулярных взаимодействиях при замещении водорода кислых групп угля на группу (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NO- тетраметиламмония.

Результаты обработки данных ИК-спектров полукоксов химически модифицированного и исходного углей, представлены в таблицах 2 и 3.

Как видно из таблиц, предварительное алкилирование приводит к резкому увеличению ( $\approx$  в 2 раза) в угле содержания алифатического водорода (2850-2955 см<sup>-1</sup>) - результат замены водорода гидроксильных групп на алкил; уменьшается содержание ароматического водорода ( $\approx$ 3030 см<sup>-1</sup>). В результате алкилирования появляется новая, не характерная для полукокса необработанного угля полоса в области 1232 см<sup>-1</sup>, которая совместно с полосой 1054 см<sup>-1</sup> свидетельствует об образовании простых ароматических эфиров, а появление полосы при частоте 1744 см<sup>-1</sup> характерно для сложных эфиров. При этом отношение содержания фенольных гидроксидов к количеству алифатических групп соответственно снижается (I<sub>3417</sub>/I<sub>2920</sub>).

Особо отмечено, что в полукоксах практически отсутствуют карбоксильные группы, которые разлагаются в результате реакций декарбоксилирования.

Таблица 2 - Результаты ИК-спектроскопии при интенсивности I<sub>x</sub>/I<sub>1600</sub>

	Относительная интенсивность												
	I <sub>x</sub> /I <sub>1600</sub>												
проба	3417	3026	2955	2925	2851	1744	1428	1383	1232	1078	865	798	462
исходный	1,1	0,14	0,16	0,36	0,19	-	0,09	0,05	-	2,69	0,82	0,98	-
модификация	1,62	0,12	0,28	0,67	0,4	0,86	0,13	0,23	1,358	3,32	0,79	1,06	0,08

Таблица 3 - Результаты ИК-спектроскопии при интенсивности I<sub>x</sub>/I<sub>2920</sub>

	Относительная интенсивность					
	I <sub>x</sub> /I <sub>2920</sub>					
проба	3417	3026	2955	2851	1744	1569
исходный	3,02	0,38	0,44	0,52	-	0,27
модификация	2,4	0,18	0,42	0,59	0,12	1,47

**ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**  
**И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ**

Выводы

1. Показана эффективность предварительной обработки углей низкой стадии метаморфизма методом алкилирования для увеличения степени конверсии их органической массы в парогазовые продукты в условиях стандартного полукоксования.

2. Алкилирование угля приводит к снижению его термостабильности.

3. В ходе алкилирования преимущественно имеют место реакции этерификации и переэтерификации, что выражено в изменениях данных ИК-спектроскопии.

ПЕРЕЧЕНЬ ССЫЛОК

1. *McKinney, D.E., Hatcher, P.G.* Characterization of peatified and coalified wood by TMAH thermochemolysis : International journal of Coal Geology 1996. - 32, p. 217-228.

2. *Geng W., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A.* Analysis of carboxyl group in coal and aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry : Fuel. – 2009. – V. 88. – p. 139 – 144.