УДК 535.375.54: 662.742.1 DOI: 10.15372/KhUR2022382 EDN: MEEIYX

# Исследование дефектности углеродного каркаса продуктов пиролиза низкометаморфизованных углей в инертной среде

А. П. НИКИТИН<sup>1</sup>, Е. С. МИХАЙЛОВА<sup>1</sup>, О. М. ГАВРИЛЮК<sup>1</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: NikitinAndreyP@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск (Россия)

(Поступила 18.12.21; после доработки 27.02.22)

## Аннотация

Проведено сравнение двух моделей разложения КР-спектров первого порядка рассеяния твердых продуктов полукоксования и исходных углей низкой стадии метаморфизма. Результаты, полученные при анализе спектров по обеим моделям, согласуются между собой. Показано, что при использовании дополнительных функций, описывающих колебания связей С-С различного типа гибридизации атомов углерода, параметр  $I_D/$  $I_G$  теряет свою информативность. Основной числовой характеристикой дефектности углеродного каркаса низкометаморфизованных углей и продуктов их пиролиза можно считать степень графитизации и долю краевых дефектов графитовых плоскостей.

Ключевые слова: уголь низкой стадии метаморфизма, полукокс, углеродный каркас, КР-спектроскопия

## введение

Высокоэффективные технологии глубокой переработки угля требуют фундаментального понимания изменения структуры углеродного каркаса на молекулярном уровне. Одним из промежуточных этапов технологий сжигания, карбонизации, газификации угля является пиролиз. Детальное исследование структуры исходного угля и твердых продуктов термической обработки позволит оптимизировать технологический процесс переработки с точки зрения ее эффективности и экологической безопасности.

Одним из основных методов регистрации колебательной структуры углеродных материалов считается спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия), чувствительная к незначительным изменениям положения атомов

Окой Основная задача при работе с КР-спектрами – ного правильная интерпретация полос и расчет чисного повых характеристик по которым можно оце-

относительно друга.

ловых характеристик, по которым можно оценить дефектность и структурированность углеродного каркаса. В настоящее время существует несколько подходов к обработке спектров, т. е. разложению их на функции, связанные с молекулярными колебаниями.

углерода различных типов гибридизации друг

Для высокосимметричных углеродных наноматериалов характерной особенностью КРспектров является наличие двух интенсивных полос – D (~1350 см<sup>-1</sup>) и G (~1580 см<sup>-1</sup>), которые ассоциируются с дефектной и упорядоченной графитовой структурой соответственно. Значительный вклад в изучение структуры углеродных материалов внесли исследования А. Ferrari [1, 2]. Аналогичный подход к обработке спектров применили в работе [3] для описания структуры углей высокой степени метаморфизма. Обобщенный подход для оценки степени зрелости угля применила группа исследователей в [4], где спектральная область первого порядка рассеяния углеродных материалов (900-1900 см<sup>-1</sup>) описывалась двумя функциями Лоренца и линейной наклонной базовой линией. Это наиболее простой способ деконволюции спектров. Однако отмечается, что использование только D- и G-полос при анализе приводит к потере информации о характеристиках сильно неупорядоченных углеродсодержащих материалов. Особенно углей, из-за сильного перекрывания и асимметрии этих полос [5, 6]. В качестве основной числовой характеристики, рассчитанной после обработки спектров, применяется отношение интегральных интенсивностей полос  $(I_{\rm D}/I_{\rm G})$ .

Наибольшего внимание заслуживает модель разложения КР-спектра первого порядка рассеяния углеродных материалов на пять составных функций Лоренца и Гаусса, где, наряду с D- и G-полосами, для более качественного описания спектра использовали полосы ~1540 (аморфные углеродные структуры), ~1230 (арил-алкильные эфиры) и ~1185 см<sup>-1</sup> (сложные дефектные структуры случайного строения). [7]. За меру разупорядоченности углеродного каркаса приняты несколько величин – разность положений G- и D-полос и отношение площадей под соответствующими полосами. Численно эти характеристики записываются как G–D и  $A_{\rm D}/A_{\rm G}$  соответственно. Похожая модель применялась для исследования углей, полукоксов, сорбентов и коксов, приготовленных на их основе [8-10]. В модель включено колебание от краевых дефектов графитовых плоскостей (~1620 см<sup>-1</sup>). В качестве структурной характеристики упорядоченности углеродного каркаса использовалась степень графитизации - доля сигнала от структурированного бездефектного графита по отношению к общей площади КР-спектра.

Цель работы – сопоставление возможных способов обработки КР-спектров углей низкой стадии метаморфизма и продуктов их пиролиза для выявления наиболее информативной модели.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Материалы

Объектами исследования стали низкометаморфизованные угли Кузнецкого угольного бассейна марок Д (ООО "Шахтоуправление Майское"), ДГ (АО "Салек"), Г (ООО "Талдинский угольный разрез") и твердые продукты их низкотемпературного пиролиза. Образцы углей получены из банка углей Института углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово).

Уголь подвергали дроблению на щековой дробилке, затем измельчали в шаровой мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия). После измельчения частицы угля просеивали через вибрационное сито с размером ячеек 200 мкм. Размолотый уголь помещали в реактор горизонтального типа. Скорость нагрева навески угля ( $m = 15.00 \pm 0.05$  г) составляла 5 °С/мин до постоянной температуры 700 °С с последующей выдержкой 10 мин. Пиролиз проводили в инертной среде со скоростью потока азота высокой чистоты (объемная доля азота 99.9 %) 40 мл/мин.

По стандартным методикам определены показатели технического и элементного анализа углей. Определение влаги в аналитических пробах осуществляли по ГОСТ 33503-2015, зольности – по ГОСТ Р 55661-2013, выход летучих веществ – по ГОСТ Р 55660-2013, определение серы – по ГОСТ 8606-2015 (метод Эшка), содержание углерода и водорода – по ГОСТ 2408.1-95 (ИСО 625:1996).

#### Методы исследования

КР-спектры регистрировали с помощью спектрометра InVia Raman Microscope (Renishaw, Великобритания) с аргоновым лазером в качестве источника возбуждения ( $\lambda = 514.5$  нм), дифракционной решеткой 1800 шт/мм, двадцатикратным объективом с возможностью фокусировки лазерного пятна до диаметра 20 мкм на плоскопараллельную поверхность, что позволяет получить информацию о колебательной структуре исследуемых образцов с большей площади. Мощность, попадающая на образец, не превышала 0.2 мВт, время экспозиции на каждый спектр – 120 с. Спектральный диапазон 800– 1900 см<sup>-1</sup> учитывает первый порядок рассеяния углеродных материалов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе нагревания углей без доступа воздуха происходит их термическая деструкция, в результате которой образуются жидкие продукты (смолы пиролиза), газообразные про-

Марка угля	Технический анализ, %			Элементный состав, % на daf				
	W <sup>a</sup>	$\mathbf{A}^{\mathrm{d}}$	$V^{\mathrm{daf}}$	С	Η	S	Ν	0
Д	7.5	7.1	37.8	80.58	5.87	0.67	2.14	10.74
ДГ	5.5	7.7	39.7	80.78	5.90	0.48	2.23	10.61
Г	2.7	3.7	43.0	81.92	5.20	0.41	2.35	10.12

ТАБЛИЦА 1 Характеристика исследованных образцов угля

дукты (CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, углеводороды) и твердые продукты. Результаты технического и элементного анализов образцов углей представлены в табл. 1. В полученных данных можно отметить ряд закономерностей: при увеличении степени метаморфизма углей повышается содержание углерода, азота и летучих веществ с одновременным уменьшением кислорода, серы и влаги.

Получение твердого остатка низкотемпературного пиролиза сопровождалось постоянным контролем жидкой и газообразной фаз. Методика регистрации подробно описана в [11].

КР-спектры образцов низкометаморфизованных углей и продуктов их пиролиза (полукоксов) содержат две интенсивные полосы, характерные для углеродных материалов (рис. 1). Параметры регистрации спектров (мощность лазерного излучения, время экспозиции) одинаково для обеих групп исследованных материалов. Можно заметить, что в результате термической обработки увеличилось соотношение сигнал/шум, что свидетельствует об изменении сечения поглощения и рассеяния из-за преобразования структуры. Контур D-полосы приобрел новые спектральные компоненты в высоко- и низковолновой области относительно максимума ее интенсивности (~1365 см<sup>-1</sup>). Форма G-полосы (~1600 см<sup>-1</sup>) стала более узкой.

Результаты исследования образцов углей Кузбасса методом ЯМР-спектроскопии показали, что с ростом степени метаморфизма повышается степень ароматичности органической массы углей с одновременным уменьшением количества алифатических фрагментов [12]. Поэтому можно ожидать уменьшение дефектности углей в ряду марок  $Д \to Д\Gamma \to \Gamma$ . Для анализа колебательной структуры образцов мы использовали несколько моделей с последующим расчетом числовых характеристик.

# Двухкомпонентная модель разложения

Согласно этой модели КР-спектры углей и полукоксов, приготовленных на их основе, раскладываются только на D- и G-полосы, которые задаются линейной комбинацией функций Лоренца и Гаусса, чтобы учесть эффекты возможного отклонения формы полосы от идеального контура. Деконволюция спектров проводилась методом последовательных приближений с шагом на каждой итерации 0.01 см<sup>-1</sup>. Окончание подгонки спектров связано с минимизацией критерия согласия Пирсона ( $\chi^2$ ). На рис. 2 представлена деконволюция КР-спектров угля марки ДГ и твердых продуктов его пиролиза.

В качестве числовых характеристик, отражающих степень дефектности, выбрали следующие: отношения интегральных интенсивностей ( $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ ) и интегральных площадей ( $A_{\rm D}/A_{\rm G}$ ), общую долю дефектов ( $D_{\rm f}$ , %) и разность поло-



Рис. 1. КР-спектры исходных углей (а) марок Д (1), ДГ (2), Г (3) и полукоксов (б), полученные на их основе.

А.П.НИКИТИНидр.



Рис. 2. Двухкомпонентная модель разложения КР-спектров угля марки ДГ (*a*) и полукокса (б), полученного на его основе.

жения максимумов интенсивности G- и D-полос (G-D) (табл. 2).

Анализируя представленные данные, можно сделать несколько выводов. Двухкомпонентной моделью деконволюции лучше описываются угли более высокой степени метаморфизма. Параметр  $\chi^2$  уменьшается с 2.16 для угля марки Д до 1.36 для угля марки Г. В ряду марок углей  $\mathcal{I} \to \mathcal{I}\Gamma \to \Gamma$  одновременно уменьшаются  $I_D/I_G$  и  $A_D/A_G$ : 1.12  $\to$  1.11  $\to$  1.07 и 3.92  $\to$  3.63  $\to$  3.51 соответственно. Можно заключить, что общий уровень кристалличности с ростом степени метаморфизма увеличивается. Двухкомпонентная модель разложения КР-спектров подходит для характеристики углей с целью получения общей информации о дефектности углеродного каркаса.

После термической обработки структура исходных каменных углей претерпела сильные изменения. Для данного класса материалов применение модели, основанной на двух полосах менее предпочтительно. Параметр согласия Пирсона выше, а его изменение по ряду

## ТАБЛИЦА 2

Числовые характеристики, полученные по результатам обработки КР-спектров двухкомпонентной моделью

Марка Характеристики								
	$I_{\rm D}/I_{\rm G}$	$A_{\rm D}^{}/A_{\rm G}^{}$	$D_{f}^{}, \%$	G-D, см <sup>-1</sup>	$\chi^2$			
Угли								
Д	1.12	3.92	0.80	219	2.16			
ДГ	1.11	3.63	0.78	221	1.62			
Г	1.07	3.51	0.78	220	1.36			
Продукты пиролиза углей (полукоксы)								
Д	0.56	2.01	0.67	233	7.86			
ДГ	0.58	2.09	0.68	234	8.25			
Г	0.56	2.01	0.67	233	7.60			

метаморфизма исходных углей немонотонное, что говорит о различных характерах структурных преобразований. Для полукоксов в ряду марок Д  $\rightarrow$  ДГ  $\rightarrow$  Г параметр  $\chi^2$  изменяется  $7.86 \rightarrow 8.25 \rightarrow 7.60$  соответственно. Выбранные числовые характеристики плохо описывают строение углеродного каркаса и остаются практически постоянными для выбранного ряда. Исключение составляет полукокс из угля марки ДГ, для которого наблюдается максимальное отклонение суммы модельных полос от искомого спектра, в связи с чем и возникает экстремальный характер зависимости рамановских характеристик от степени метаморфизма исходных каменных углей. Так, параметр<br/>ы $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ и  $A_{\rm D}/A_{\rm C}$  для всех продуктов пиролиза варьируются в пределах погрешности около значений 0.57±0.01 и 2.05±0.04 соответственно.

#### Пятикомпонентная модель разложения

В представленной модели используются пять функций, описание которых представлено в табл. 3. Пример деконволюции спектров углей и продуктов их пиролиза приведен на рис. 3. Можно заметить, что сумма пяти функций лучше описывает исходные спектры, чем двухкомпонентная модель.

Термическая обработка природного угля приводит к росту доли бездефектной графитовой фазы – увеличивается G-полоса с одновременным уменьшением D2-полосы. Интегральные интенсивности функций, ассоциируемых с дефектами и аморфной фазой, уменьшаются. Это является следствием перехода разупорядоченных молекулярных углеродных фрагментов в состав графитоподобных кристаллитов. В качестве основных числовых параметров, харак-

## ТАБЛИЦА 3

Положение и описание спектральных полос пятикомпонентной модели разложения КР-спектров углеродных материалов

Обозначение полосы	Положение максимума, см <sup>-1</sup>	Описание спектральной полосы
D4	~1210	Смешанная структура sp <sup>3</sup> -sp <sup>2</sup> гибридизованного углерода
D	~1360	Пяти- и семичленные кольца графитовой структуры; наличие гетероатомов в графитовой плоскости; sp <sup>3</sup> -атомы углерода
D3	~1520	Междоузельные дефекты вне графитовых слоев, обусловленные возникновением органических молекул, фрагментов или функциональных групп, образующих аморфные углеродные фазы
G	~1595	Колебания sp²-атомов углерода в графитовых плоскостях
D2	~1620	Краевые дефекты графитовой плоскости $\operatorname{sp}^2$

## ТАБЛИЦА 4

Числовые характеристики, полученные по результатам обработки КР-спектров пятикомпонентной моделью

Марка	Характеристики							
	$G_{f}$ , %	ω(D2), %	$I_{\rm D}/I_{\rm G}$	$A_{\rm D}/A_{\rm G}$	$D_f$ , %	G-D, $cm^{-1}$	$\chi^2$	
Угли								
Д	6.93	68.42	0.86	2.54	55.71	222	0.88	
ДГ	10.44	60.16	0.87	2.10	55.01	207	0.82	
Г	5.95	72.38	0.87	2.74	59.00	209	0.86	
Продукты пиролиза углей (полукоксы)								
Д	17.08	48.19	0.86	2.97	50.68	217	1.71	
ДГ	18.70	43.00	0.86	2.63	49.20	219	2.14	
Г	20.18	40.85	0.86	2.48	49.97	217	2.22	

терных для пятикомпонентной модели деконволюции, выбраны степень графитизации ( $G_f$ , %) и доля краевых дефектов в составе графитовых плоскостей –  $\omega(D2)$ . Для сопоставления результатов, полученным по двум моделям, так же используем ранее отмеченные характеристики, которые приведены в табл. 4.

Увеличение количества полос при разложении спектра приводит к уменьшению параметра согласия Пирсона  $\chi^2$ , т. е. описание спектра проходит более полно, что позволяет получить больше информации об объекте исследования. Критерий меры разупорядоченности  $I_D/I_G$  становится менее информативным. Для всех образцов углей и полукоксов он составляет 0.86, в то время как по двухкомпонентной модели деконволюции прослеживалась его линейная зависимость от степени метаморфизма.



Рис. 3. Пятикомпонентная модель разложения КР-спектров угля марки ДГ (*a*) и полукокса (б), полученного на его основе.

Наилучшее описание спектра пятикомпонентной моделью наблюдается для угля марки ДГ, в котором содержится значительное, по сравнению с другими образцами углей, количество графитовой фазы (10.44 %) и наименьшее содержание краевых дефектов (66.16 %). Низкие значения параметра G, для углей марок Д и Г объясняется малыми размерами графитоподобных кристаллитов, соединенных между собой аморфной фазой стохастического строения. Наибольшее количество дефектов углеродного каркаса (D<sub>2</sub>) и минимальная степень графитизации (G<sub>4</sub>) угля марки Г, отличающегося максимальным содержанием краевых дефектов (D2), объясняется эволюционными процессами формирования упорядоченной структуры вследствие перераспределения молекулярных фрагментов.

Подтверждением этого служат результаты, полученные при пиролизе угля. Наблюдается положительная корреляционная зависимость  $G_f$ от степени метаморфизма с одновременной обратной корреляционной зависимостью доли краевых дефектов и параметра разупорядоченности  $A_D/A_G$ . Это связано с лучшим перераспределением и срастанием графитоподобных кристаллитов в аморфной метафазе в процессе термической обработки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из двухкомпонентной модели деконволюции КР-спектров низкометаморфизованных углей и продуктов их пиролиза можно заключить, что в процессе пиролиза произошла перестройка углеродного каркаса исходного угля, которая привела к уменьшению его дефектности. Для всех выбранных пар уголь – полукокс наблюдается уменьшение отношений интегральных характеристик полос ( $I_D/I_G$  и  $A_D/A_G$ ) и общей доли дефектов ( $D_f$ ) с одновременным увеличением расстояния между G- и D-полосами, связанное со структурированием углеродного каркаса.

Пятикомпонентная модель обработки КРспектров позволяет более детально отследить изменения, связанные с графитовой фазой, и делать предположения о ее формировании за счет перестройки аморфной фазы. Классический параметр  $I_D/I_G$ , по которому можно судить о дефектности структуры, в условиях появления дополнительных функций, теряет свою актуальность из-за неоднозначного уменьшения интегральных интенсивностей D- и G-полос.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект № 121031500512-7).

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61, No. 20. P. 14095–14107.
- 2 Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Commun. 2007. Vol. 143. P. 47–57.
- 3 Ulyanova E. V., Molchanov A. N., Prokhorov I. Y., Grinyov V. G. Fine structure of Raman spectra in coals of different rank // Int. J. Coal Geol. 2014. Vol. 121. P. 37-43.
- 4 Hinrichs R., Brown M. T., Vasconcellos M. A. Z., Abrashev M. V., Kalkreuth W. Simple procedure for an estimation of the coal rank using micro-Raman spectroscopy // Int. J. Coal Geol. 2014. Vol. 136. P. 52-58.
- 5 Smith M. W., Dallmeyer I., Johnson T. J., Brauer C. S., McEwen J. S., Espinal J. F., Garcia-Perez M. Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles // Carbon. 2016. Vol. 100. P. 678-692.
- 6 He X., Liu X., Nie B., Song D. FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals // Fuel. 2017. Vol. 206. P. 555–563.
- 7 Peng Z., Ning X., Wang G., Zhang J., Li Y., Huang C. Structural characteristics and flammability of low-order coal pyrolysis semi-coke // J. Energy Inst. 2020. Vol. 93, No. 4. P. 1341–1353.
- 8 Morga R., Jelonek I., Kruszewska K., Szulik W. Relationships between quality of coals, resulting cokes, and micro-Raman spectral characteristics of these cokes // Int. J. Coal Geol. 2015. Vol. 144–145. P. 130–137.
- 9 Никитин А. П., Хабибулина Е. Р., Михайлова Е. С., Журавлева Н. В., Исмагилов З. Р. Исследование изменения дефектности углеродного каркаса при деминерализации углей Кузбасса различной стадии метаморфизма методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Кокс и химия. 2019 Т. 62, № 5. С. 2–7.
- 10 Никитин А. П., Дудникова Ю. Н., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. Сравнительные рамановские спектральные характеристики углей Кузбасса ряда метаморфизма и полученных из них сорбентов // Кокс и химия. 2019. Т. 62, № 9. С. 2–7.
- 11 Михайлова Е. С., Гаврилюк О. М., Крафт Я. В., Исмагилов З. Р. Изучение процесса пиролиза углей в инертной среде с автоматическим непрерывным онлайн-контролем состава газовой и жидкой фазы // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. 2021. № 4 (146). С. 29–33.
- 12 Федорова Н. И., Лырщиков С. Ю., Исмагилов З. Р. ЯМРспектроскопия каменных углей Кузбасса // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 3. С. 393-397.