

ЛИТЕРАТУРА

1. Nikitin L.V., Tyurehodgaev A.N. Wave Propagation and Vibration of Elastic Rods with Interfacial Frictional Slip. *Wave Motion* 12 (1990) 513-526 North-Holland.

2. Nikitin L.V., Tyurehodgaev A.N. Deformation of the Underground Pipeline under Action of Seismic Wave. XIIth European Conference of Soil Mechanics and Geotechnical Engineering. 7-10 June 1999 Amsterdam, the Netherlands.

3. Никитин Л.В., Тюреходжаев А.Н. Воздействие ударной волны в грунте на подземный трубопровод // Известия Академии наук СССР. Механика твердого тела. 1987. №1. С. 98-106.

4. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы теории функций комплексного переменного. М., 1965.

Резюме

Ұзындығы шектелген шпалдарда жатқан рельске, тұрақты қозғалыстағы теміржол құрамасының доңғалағы мен рельс арасындағы құрғақ үйкелісті ескере отырып, рельстің бойлық тербелістерін қарастырып, оның аналитикалық шешімі алынған.

Summary

Solution of the problem about longitudinal vibration of the rail in railway motion which consists of six-axis van and lies on ties taking into account dry friction on the "wheel-rail" contact are provided.

КазНТУ им. К. И. Сатпаева,
г. Алматы

Поступила 2.04.06г.

Г. А. МУСТАФИНА

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕЙ РАЗНОЙ СТАДИИ МЕТАМОРФИЗМА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Сообщение 2. Химические связи и функциональные группы химической структуры углей

Введение. Уголь издавна используют как ископаемое топливо и как сырье для дальнейшей химической переработки. Химическая промышленность, созданная первоначально для производства органических веществ (анилиновые красители, лекарственные средства) на основе продуктов из угля, с середины прошлого столетия все больше стала отдавать предпочтение жидкому и газообразному сырью (нефть и газ) с более высоким содержанием водорода. Каменный уголь в соответствии с его химическим составом оставался основой для обеспечения химической промышленности ароматическими углеводородами и углеводородистыми продуктами, бедными водородом [1].

В настоящее время отмечается тенденция зависимости химической промышленности от обеспечения нефтью, поэтому задачей будущего является уменьшение потребления нефтепродуктов путем расширения использования угля в данной отрасли. Для химической модификации угля важно исследовать особенности его химического строения, которое включает установление природы химической связи и функционального состава в молекулярной структуре органической массы угля [2-4].

Уголь представляет собой сложную многокомпонентную горную породу органического происхождения, которая сформировалась в результате физико-химических превращений из различных растительных материалов под воздействием разнообразных геологических факторов. В процессе углеобразования органические вещества исходного растительного материала претерпевали различные превращения, сопровождающиеся их распадом и синтезом новых химических соединений. В процессе генезиса вновь образующиеся органические и неорганические вещества, внесенные водой, формировались в сложные молекулярные образования, которые для гумусовых углей складывались в петрографические разности, состоящие из витринита, фюзинита и липтинита. В настоящее время считается, что в образовании угля принимали участие все растительные элементы, преимущественно целлюлоза и лигнин. Все угли состоят основном из углерода, водорода и кислорода; присутствуют также в небольшие количества азота и серы [5-7].

Поскольку в процессе генезиса углей образуется сложная смесь, то термин «молекулярная структура» в применении к ископаемым углям

имеет специфику. Многие исследователи под молекулярной структурой углей понимают молекулярное строение веществ, слагающих уголь, их пространственную ориентацию и взаимное влияние друг на друга [7].

На основании данных рентгеноструктурного исследования углей и их петрографических составляющих В. И. Касаточкиным была сформулирована общая концепция химического строения углей, в которой принципиальная схема углеродного скелета представлена в виде совокупности неоднородных по размерам конденсированных ароматических фрагментов, связанных между собой разнообразными боковыми радикалами насыщенной природы в пространственный полимер нерегулярного строения [2].

О том, как связаны между собой эти фрагменты, как построены структурные единицы, их связь в пространственную систему, нет единой точки зрения. Поэтому центральное место в расшифровке структуры углей отводится развитию представлений о структурных единицах, установлению их строения для различных углей, степени однородности, характера связи как в внутри макромолекулы, так между структурными элементами, исследованию функционального состава.

В настоящем обзоре приведены результаты исследований, проведенных в последние десятилетия и направленных на установление характера связей и определение функциональных групп в химической структуре углей.

Химические связи в углях. В углях углерод содержится в виде ароматических углерода sp^2 -гибридной формы и углерода sp^3 -гибридизацией. В общем органическая масса угля может быть представлена в виде конденсированных ядер, в которых двойные связи $C=C$ представлены лишь ароматическими связями, а часть углерода, водорода, азота, серы и другие гетероатомы образуют боковые алифатические группировки у конденсированных колец [8, 9].

В работах [10–12] органическое угольное вещество представляется в виде совокупности пачек конденсированных ароматических ядер, боковые неароматические группы которых, включающие кислород, азот, серу и другие гетероатомы, химически связывают соседние пачки в пространственный полимер. Типы связи в этом случае могут быть самыми разнообразными: все виды адсорбционного взаимодействия (электро-

статические силы, водородная связь, хемосорбция); комплексообразование (координационная связь); образование металлорганических (элементоорганических) соединений с включением гетероатомов в гетероциклы или алифатические цепи. Кроме того, образуются сложные полиэфиры, что подтверждается данными инфракрасной спектроскопии: полоса карбонильного поглощения 1700 см^{-1} смещается в область 1720 см^{-1} ; интенсивность полос поглощения при 1300 , 2800 и 2920 см^{-1} вследствие включения метиленовых групп в структуру [13–17]. При углефикации происходит замена в боковых радикалах углерод-кислородных мостиковых связей углерод – углеродными.

Одной из наиболее вероятных возможностей образования пространственных слоев является ассоциация молекул межмолекулярными водородными связями фенольных групп. Кислород гидроксильных групп, располагаясь компланарно ароматическому кольцу, обеспечивает их ассоциацию в плоские и достаточно жесткие группы в виде единного плоского слоя. Взаимодействие между слоями приводит к образованию пачек параллельных слоев с межслоевым расстоянием, определяющим размеры контактирующих между собой углеводородных радикалов молекулярных ядер соседних слоев ассоциатов. Часть же ядер, не содержащих фенольные гидроксилы, образует пачки, в состав которых входят взаимно ориентируемые индивидуальные ароматические ядра [18].

В настоящее время сформированы представления об органической массе угля (ОМУ) как о самоассоциированном мультимере с трехмерной организацией [18–20], в котором внутримолекулярные связи представлены связями валентного типа, а макромолекулы (и олигомеры) соединены между собой связями невалентного характера. Основную роль в этом случае играют электронодонорно-акцепторные (ЭДА) взаимодействия различных типов: σ - π комплексов, N - π комплексов, π - π комплексов, например аминов, эфиров, сульфидов, с ароматическими группировками или металлорганическими соединениями. Прочность ЭДА-взаимодействий колеблется в пределах 2 – 14 кДж/моль [21, 22].

ЭДА-взаимодействия особенно сильны в углях, содержащих различные функциональные группы (кислотные А – фрагменты: OH , $COOH$,

SH, NH, $CH_x - C_{sp^3} > C_{sp^2} > C_{sp}$; основные В – фрагменты: $=N^-$, $C=O$, $-S^-$, $-O^-$, (NH), (SH), $CH_y - CH_{sp} > CH_{sp^2} > CH_{sp^3}$, а также углерод с различной степенью гибридизации валентных орбиталей. Поэтому чем большее число гетероатомов в ОМУ, тем вероятнее образование ЭДА-взаимодействий. Существенную роль в межмакромолекулярных связях играют водородные связи.

С ростом степени углекислотности протекают реакции, приводящие к эвакуации кислорода и водорода из ОМУ в виде CO, CO₂, CH₄ и H₂O. Макромолекулы укрупняются, растет ароматичность, ЭДА-взаимодействие между параллельными углеродными ядрами обеспечивается за счет обмена π-электронами и ван-дер-ваальсовских связей.

В работе [10] выделяются три основных периода структурирования в процессе метаморфизма по показателю отражения R_n^o.

I период – до R_n^o = 0,8 %. В этом периоде каркас формируется фрагментами с невысокой степенью сопряжения и большим содержанием карбонильных групп. Они связаны эфирными мостиками и прочными водородными связями. Пармагнетизм обусловлен центрами локализации электрона на атоме кислорода, количество парамагнитных центров (ПМЦ) невелико. Окружают каркас фрагменты с высоким содержанием алифатических, карбонильных и гидроксильных групп. Преобразование структуры осуществляется преимущественно за счет удаления кислородосодержащих фрагментов из каркаса и алифатической части структуры, что ведет к накоплению ненасыщенных фрагментов, увеличению количества и размеров полисопряженных систем.

II период – R_n^o = 0,8–1,7 %. В этом периоде образуются более однородные каркасные структуры за счет удаления кислорода и разрушения прочных водородных связей, в результате чего исчезают ПМЦ с локализацией электронов на атоме кислорода. Увеличение размеров полисопряженных систем создает возможность делокализации электрона по системе сопряжения, растет число ПМЦ такого рода. Увеличение количества полисопряженных систем происходит за счет удаления кислородосодержащих фрагментов, деалкилирования и дегидрирования фрагментов алифатической части структуры.

III период – R_n^o > 1,7 %. В этом периоде завершаются удаление и дегидрирование алифати-

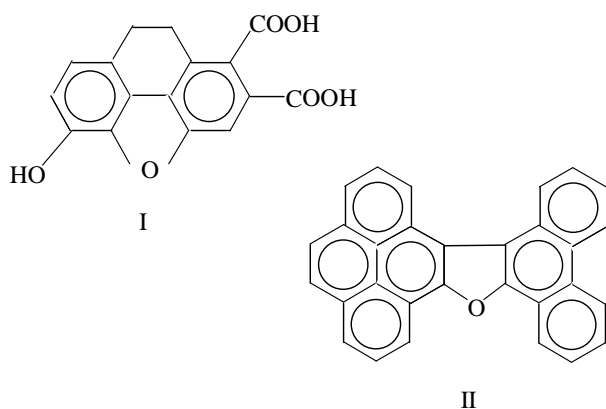
ческих фрагментов структуры, достигает максимального значения содержание C = C-связей в ненасыщенных фрагментах. Рост полисопряженных систем вызывает дальнейший рост количества ПМЦ. C–H-связи уменьшаются, происходит сшивка структурных фрагментов и образуются C–C-связи.

Функциональные группы углей. Боковые заместители ароматического ядра углей разной стадии метаморфизма представлены различными функциональными группами: алифатическими и группами, содержащими гетероатомы (O, N, S). Работами многих исследователей установлено, что реакционная способность органической массы угля в основном определяется наличием в химической структуре этих функциональных групп [2, 7, 11].

Кислородосодержащие группы. Вплоть до последнего времени при анализе распределения кислорода в ископаемых углях исследователи ограничивались определением только четырех активных кислородосодержащих групп: гидроксильных (ОН), карбоксильных (COOH), метоксильных (OCH₃) и карбонильных (CO). При этом остающаяся (до полной величины кислорода на сухую массу угля O^{daf}) часть кислорода характеризовалась как «нерактивная» форма O_{np} [5, 7, 13].

Авторы данных работ предполагали, что O_{np} может представлять собой эфирный кислород O_{эф}, содержащийся в структурах типа Ar – O – Ar. Позднее наличие таких структур в углях было подтверждено исследователями [23, 24] при восстановительном алкилировании модельных соединений и образцов углей. Так, при использовании CH₃I в качестве алкилирующего агента обработка фенолнафтилового эфира в среде тетрагидрофурана в присутствии расплава калия показала [24], что в этих условиях происходит разрыв эфирного мостика со стороны как фенильного, так и нафтильного фрагмента с алкилированием по освободившемуся атому O.

Остающаяся доля O_{np} была отнесена к кислороду в гетероциклических структурах, преимущественно фуранового типа O_{фур} [19, 23, 24]. Следует отметить, что наличие таких структур в органической массе углей подтверждается анализом выделяемых индивидуальных соединений. По данным [25], среди гуминовых кислот низкометаморфизированных углей найдено соединение I, а в пиролизате высокометаморфизированных углей [26] – соединение II:



В торфе и бурых углях содержится наибольшее количество кислорода, связанного в гидроксильные группы. С увеличением стадии метаморфизма углей количество такого кислорода уменьшается и в антрацитах не превышает 0,5%. Большая часть гидроксильных имеет кислый характер и относится к фенольным гидроксильным.

Карбоксильные и метоксильные группы обнаружены в торфе и бурых углях, а карбонильные – в углях разной стадии метаморфизма [5, 14]. В бурых углях количество кислорода, связанное в карбонильные группы, составляет около 3 %, а в каменных углях – 0,8 % [5, 13].

Существует мнение, что в каменных углях карбонильные группы находятся в форме хинонов, ортохинонов [13], а также орто- и п-бензохинонов и оксиантрахинонов.

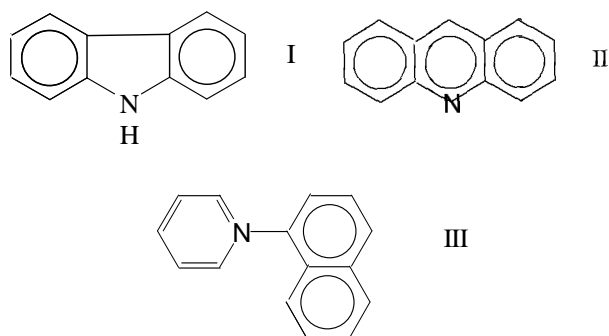
Азото- и серосодержащие фрагменты угля. Среди гетероатомов органической массы углей сера и азота занимают подчиненное положение в сравнении с кислородом, особенно на низких и средних стадиях метаморфизма. При этом содержание атома N и S в углях не проявляет столь ярко выраженной зависимости от степени углефикации и петрографического состава, как было установлено в случае кислорода [2, 5–7].

Содержание азота в углях во многом определяется природой исходного растительного материала и условиями его преобразования в древних торфяниках. Основные компоненты растений – целлюлоза и лигнин – азота не содержат. Его источником в углях являются протеины (белки), алкалоиды и хлорофилл. На основе хлорофилла растительных предшественников и цитохрома биомикроорганизмов формируются металлопорфирины углей, представляющие собой устойчивые ароматические макроциклы, состоящие из четырех пиррольных колец [27]. Алкалоиды,

построенные также из гетероциклов, более устойчивы по сравнению с легко гидролизуемыми протеинами.

В торфах среди гидролизуемых протеиновых продуктов обнаружены пролин, аланин, валин, лейцины, глутаминовая и аспаргиновая кислота [28]. Диаминокислоты (лизин, гистидин, триптофан) содержатся в меньшем количестве, поскольку в процессе торфообразования участвуют в реакции с продуктами разложения целлюлозы (моносахаридами) с образованием биохимически устойчивых азотсодержащих соединений.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии по сигналу 1s-электронов атомов азота в ископаемых углях обнаружены две основные формы азота – пиррольного и пиридинового типа, которые можно представить структурными формулами соответственно карбазола (I) и акридина (II):



Энергия связи 1s-электрона форм I и II составляет соответственно 400,3 и 398,5 эВ [29]. При деконволюции фотоэлектронных спектров выделяется также полоса при 401,5 эВ, которую обычно относят к 1s-электронам четвертичного азота III [30–32]:

Содержание серы в углях различных бассейнов и месторождений варьирует в широких пределах – от долей процента до 7–9 %. Поскольку в растениях-торфообразователях содержание серы невелико, основное ее количество должно было быть привнесено извне в процессе торфообразования. Поэтому решающее влияние на сернистость углей должны были оказывать фациально-палеогеографические и геоморфологические условия накопления органического материала [33–35]. По Дорофееву [35], фациальные условия образования пластов угля и пород кровли следующим образом обусловили среднее содержание общей серы в углях Донбасса:

	S (средн.), %
Прибрежно-континентальные	1,6
То же, со слабым влиянием моря	2,2
Прибрежно-морское	3,4
То же, с длительным влиянием моря	3,9

В связи отмеченной уже определяющей ролью фациальных условий осадконакопления в некоторых пластах отчетливого влияния степени метаморфизма на сернистость углей проследить не удалось [34, 35].

В настоящее время считается установленным, что сера содержится в углях в формах сульфатной, пиритной, органической и свободной серы. Для современного взгляда на происхождение органической серы углей характерно деление этой разновидности серы на первичную (из растений) и вторичную (образовавшуюся в результате химических реакций угольного вещества с сероводородом или свободной серы). При взаимодействии сероводорода с фурановыми структурами продуктов превращения растений образуется вторичная органическая сера, накапливающаяся в углях.

Применение методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволило количественно идентифицировать три основные формы органической серы: в составе алкил(арил)сульфидов R-S-R, Ar-S-Ar и тиолов R-SH, Ar-SH; в тиофеноподобных фрагментах; в серокислородных группах. Последняя форма характерна для углей, подвергшихся выветриванию с частичным окислением [36–38].

Неорганическая сера углей представлена пиритной и сульфатной S. Содержание сульфатной серы в неокисленных углях обычно небольшое и им зачастую пренебрегают [5, 6].

Заключение. С учетом сложной специфической структуры угля методы определения отдельных химических групп относительно. Они позволяют установить количественное содержание этих групп, но пространственное их расположение остается при этом невыясненным. Отсутствие обоснованной общепринятой теории строения углей на молекулярном уровне позволяет сейчас лишь говорить о влиянии отдельных фрагментов структуры на определенные конкретные свойства углей.

Присутствие в структуре углей функциональных групп с активными атомами водорода (кар-

боксильный и гидроксильный) определяет ионообменные свойства углей, а наличие эфирных, ангидридных и лактонных групп – склонность к гидrolитическому распаду.

Активные атомы водорода, связанные с кислородом, азотом и серой, определяют в основном способность углей и продуктов их переработки к взаимодействию с этиленоксидом пропиленом, а связанные с углеродом – склонность к реакциям карбонилирования. Эти и другие реакции позволяют модифицировать угли, придавать им ряд новых свойств и использовать их как сырье для органического синтеза [37–39].

Доля ароматического углерода и степень конденсированности ароматических структур в каменных углях влияют на состав продуктов окислительной деструкции: с увеличением степени метаморфизма в продуктах окисления увеличивается содержание ароматических (а в их составе многоосновных) и уменьшается содержание алифатических кислот [13].

Таким образом, результаты исследований химической структуры и функционального состава углей показывают, что они могут быть использованы как перспективное сырье для химической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические вещества из угля: Пер. с нем. / Под ред. И. В. Калечица. М.: Химия, 1980. 616 с.
2. Касаточкин В.И., Ларина И.К. Строение и свойства природных углей. М.: Недра, 1975. 159 с.
3. Гюльмалиев А.М., Гладун Т.Г., Головин Г.С. Структурные параметры и свойства углей // Химия твердого топлива. 1999. № 5. С. 3-17.
4. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Гладун Т.Г., Головин Г.С. Современное состояние проблемы взаимосвязи структуры и свойств органической массы углей // Химия твердого топлива. 2000. № 6. С. 3-50.
5. Ван-Кревелен Д.В., Шуер Ж. Наука об угле. М.: Госгортехиздат, 1960. 303 с.
6. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М.: Химия, 1990. 288 с.
7. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей. М.: Госгортехиздат, 1960. 327 с.
8. Chakrabarty S.K., Berkowitz N. Studies on the Structure of coals // Fuel. 1974. V. 53, N 4. P. 240-245.
9. Chakrabarty S.K., Kretschmer H.O. Studies on the Structure of coals. 2. The valence of carbon in coal // Fuel. 1974. V. 53, N 2. P. 132-135.
10. Русьянова Н.Д., Попов В.К., Бутакова В.И. и др. Параметры, характеризующие изменение структуры основной органической массы углей в процессе метаморфизма //

Структура и свойства углей в ряду метаморфизма: Сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1985. С. 66-98.

11. Кривко А.А., Гагарин С.Г., Скрипченко Г.Б. Характер химических связей в углях и их реакционная способность // Структура и свойства углей в ряду метаморфизма: сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1985. С. 42-66.

12. Гагарин С.Г., Скрипченко Г.Б. Современные представления о химической структуре углей // Химия твердого топлива. 1986. № 3. С. 3-14.

13. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. М.: Недра, 1972. 216 с.

14. Ларина Н.К., Миессерова О., Скрипченко Г.Б. Применение ИК-спектроскопии для расчета структурных параметров бурых углей и продуктов их переработки // Химия твердого топлива. 1978. № 2. С. 42-50.

15. Albers G., Lenart L., Oelert H.H. Spectroscopic studies on chemically reacted (oxidized) coals // FUEL. 1974. V. 53, N 1. P. 47-53.

16. Siskov G.D., Petrova R. Infrared spectra of coal macerals separated from Bulgarian lignites // FUEL. 1974. V. 53, N 4. P. 236-239.

17. Кривко А.А., Скрипченко Г.Б., Ларина Н.К. Применение ИК-спектроскопии для расчета структурных параметров бурых углей и продуктов их переработки // Химия твердого топлива. 1968. № 4. С. 3-11.

18. Саранчук В.И., Ковалев К.Е., Темеерова Г.П. и др. Надмолекулярная организация и структура углей в ряду метаморфизма // Структура и свойства углей в ряду метаморфизма: Сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1985. С. 108-129.

19. Кривко А.А. Мультимерная теория строения высокомолекулярного органического топлива // Химия твердого топлива. 1993. № 6. С. 27-41.

20. Гладун Т.Г., Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г. Алканы как алифатические элементы мультимерной структуры органической массы углей // Химия твердого топлива. 1999. № 3. С. 100-112.

21. Krichko A.A., Gagarin S.G. Physical and chemical aspects of donor-acceptor interactions in coal hydrogenation // Proc. Intern. Conf. coal science. Pittsburgh: Intern/ energy Agency, 1983. P. 691-694.

22. Гагарин С.Г. Роль невалентных взаимодействий в надмолекулярной структуре // Кокс и химия. 1998. № 1. С. 24-31.

23. Ohue H., Kikkawa S. // J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem. 1989. № 9. P. 1609-1615.

24. Briggs G.C., Lawson G.J. // Fuel. 1985. V. 64, N 6. P. 890-896.

25. Yoshida T., Tokahashi K., Maekawa Y. // Fuel. 1970. V. 49, № 1. P. 39-48.

26. Winans R. E. Yoshida T., Tokahashi K., Maekawa Y. // J. Anal. Appl. Pyrol. 1991. V. 20, N 1. P. 1-13.

27. Гагарин С.Г., Еремин И.В. Кинетика биомаркеров

метаморфизма угля // Химия твердого топлива. 1998. № 1. С. 17-28.

28. Маль С.С., Сливка Е.М. Форма азота и состав аминокислот // Химия твердого топлива. 1977. № 2. С. 109-118.

29. Haenel M.W. // Fuel. 1992. V. 71, N 11. P. 1211-1223.

30. Nelson P.F., Kelly M.D. // Proc. 7-th Int. Conf. on Coal Science. Devon (Canada): Int. Energy Agency, 1993. V. 2. P. 140-143.

31. Тетерин Ю.А., Гагарин С.Г. Внутренние валентные молекулярные орбитали // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 6. С. 895-919.

32. Гагарин С.Г., Тетерин Ю.А. Квантово-химический анализ зарядового состояния атомов азота // Координационная химия. 1983. Т. 9, № 11. С. 1447-14451.

33. Парпарова Г.М. К вопросу об осернении рассеянного органического вещества пород // Химия твердого топлива. 1975. № 3. С. 15-23.

34. Кизильштейн Л.Я. Сернистость углей и метаморфизм // Химия твердого топлива. 1973. № 6. С. 3-9.

35. Дорофеев А.П. О сернистости среднекарбонных углей Донецкого бассейна // Химия твердого топлива. 1974. № 3. С. 54-59.

36. Яковлева Д.П., Должанская Ю.Б., Гапотченко Н.П. Сероорганические соединения каменноугольной смолы и пека // Кокс и химия. 1992. № 12. С. 28-31.

37. Фридман Г.Е., Семенов М.Г. Оксигетилирование фенолов и карбоновых кислот низкотемпературных смол термической переработки // Химия твердого топлива. 1976. № 1. С. 86-90.

38. Смирнов Р.Н. Каталитическое карбонилирование углей // Химия твердого топлива. 1970. № 6. С. 50-57.

39. Патраков Ю.Ю., Семенова С.А. Влияние озонирования витринитов каменных углей Кузбасса на газообразование при пиролизе // Химия твердого топлива. 2004. № 2. С. 71-76.

Резюме

Соңғы он жылғы жұмыстардың нәтижелері тұжырымдалып, көмірдің құрамындағы функциональдық топтары сарапталып, байланыстары анықталды. Функциональдық құрамына байланысты көмірді химиялық модификациялау жағдайы сараптан өткізілді.

Summary

In the article the results of the investigations of the ascertainment of bonds character and analysis of functional groups in coal chemical structure are summarized. The possibility of coal chemical modification depending on functional contents of coal is analyzed.

УДК 541.6:620.18

Поступила 3.04.06г.