

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 661.183:665.7.032.5

*А. Р. ЦЫГАНОВ¹, А. Э. ТОМСОН¹, С. Г. ПРОХОРОВ², В. П. СТРИГУЦКИЙ¹,
Т. В. СОКОЛОВА¹, В. С. ПЕХТЕРЕВА¹, К. Г. БОГОЛИЦЫН³, С. Б. СЕЛЯНИНА³*

МЕХАНИЗМ СТАБИЛЬНОСТИ ТОРФЯНЫХ БИТУМОВ

¹*Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: nature@ecology.basnet.by,*

²*Чистопольский филиал «Восток» ФГБОУ ВПО КАИ, Чистополь, Россия,*

³*Институт экологических проблем Севера УрО РАН, Архангельск, Россия,
e-mail: smssb@yandex.ru*

Установлено, что стабильность торфяных битумов в процессе метаморфизма обязана наличию систем «квазиполисопряжения», обусловленных синергическим эффектом взаимодействия одиночных ароматических колец и водородных связей функциональных групп.

Ключевые слова: торф, битумы, спектры ЭПР, парамагнетизм, системы молекулярного полисопряжения и квазиполисопряжения.

*A. R. TSYHANOV¹, A. E. TOMPSON¹, S. G. PROHOROV², V. P. STRIGUTSKIJ¹,
T. V. SOKOLOVA¹, V. S. PEHTEREVA¹, K. G. BOGOLITSYN³, S. B. SELYANINA³*

THE STABILITY MECHANISM OF PEAT BITUMENS

¹*Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail nature@ecology.basnet.by,*

²*Chistopol branch «Vostok» FSE HPE KAI, Chistopol, Russia,*

³*Institute of Ecological Problem of North UrBr RAS, Arhangelsk, Russia,
e-mail: smssb@yandex.ru*

It has been established that the reason for stability of peat bitumens during metamorphism process is the presence of “quasipolyconjugation” systems caused by synergistic effect of the interaction of individual aromatic rings and hydrogen bondings functional groups.

Keywords: peat, bitumen, EPR spectra, paramagnetism, molecular polyconjugation, quasipolyconjugation.

Битумы являются второй по значимости групповой составляющей торфа [1, 2]. Наблюдается повышение битуминозности с усилением степени разложения торфа, в то время как содержание водорастворимых и легкогидролизуемых соединений снижается [2]. Таким образом, речь может идти только об увеличении относительного содержания битумов в органической матрице торфа. В связи с этим целью представляемой работы является установление структурных особенностей торфяных битумов, определяющих их устойчивость.

Для ее достижения использовали спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), поскольку наличие сигнала ЭПР является характерной особенностью торфяных битумов [3], а парамагнетизм твердых горючих ископаемых (ТГИ) обусловлен структурными особенностями их как образований в целом [3, 4]. Объектами исследования являлись битумы, выделенные из образцов торфа умеренно-континентального климата используемыми для этих целей экстрагентами [1].

Вследствие бесструктурности спектров ЭПР ТГИ упор сделан на анализ релаксационных параметров парамагнитных центров (ПМЦ). Исследования выполнены на модернизированном спектрометре, позволяющем регистрировать сигналы ЭПР при различных фазовых соотношениях

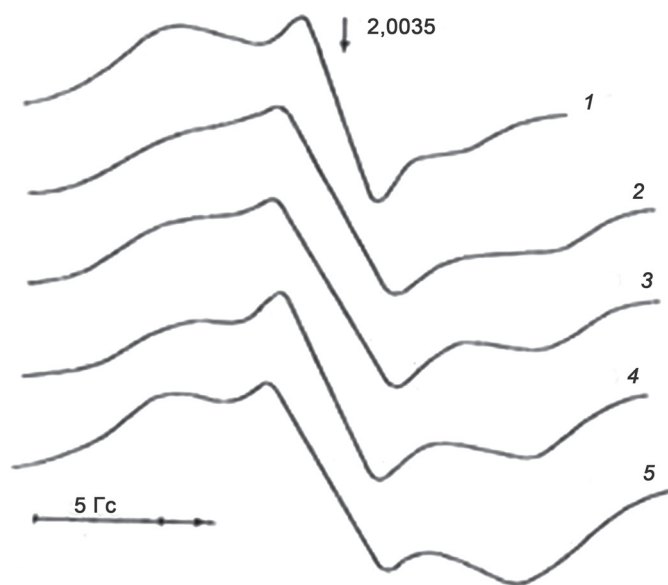
между опорным и полезным сигналами синхронного детектора [4]. В работе определяли параметр $\Delta\varphi$ – разность фаз между опорным напряжением и напряжением модуляции, при которой наблюдается минимальный сигнал. Для коротких T_1 (время спин-решеточной релаксации) ненаблюдающийся сигнал имеет $\Delta\varphi = 90^\circ$. С увеличением T_1 $\Delta\varphi$ уменьшается.

При низких уровнях СВЧ-мощности спектры ЭПР представляют собой относительно симметричную синглетную линию с шириной $\Delta H \sim 5$ Гс. При высоких же уровнях СВЧ-мощности регистрируется, как и в гуминовой кислоте (ГК), дополнительный более широкий спектр с $\Delta H \sim 15$ Гс (рисунок), что характерно для ароматических структур полисопряжения [4]. Однако имеют место и существенные различия по сравнению с ГК. Во-первых, последние характеризуются наименьшей шириной сигнала, несмотря на наибольшее содержание кислорода, что должно, казалось бы, приводить к росту g -фактора и уширению сигнала [5]. Принципиально и другое направление сдвига широкого спектра относительно узкого сигнала в битумах по сравнению с ГК (рисунок).

Вследствие популярности концепции семихинонных (СХ) радикалов в ТГИ [6] было проведено сравнительное изучение сигналов ЭПР исходных битумов и их СХ- и Н-форм. Первые были получены обработкой растворов исходных образцов спиртовой щелочью. Получение Н-формы производилось обработкой СХ-форм в смеси CCl_4 и этилового спирта 0,1 н. раствором HCl .

Возрастание концентрации ПМЦ в СХ-формах (таблица) указывает на образование анион-радикалов СХ-типа, восстановление же интенсивности и формы сигнала ЭПР после обработки HCl – о переходе СХ-форм в диамагнитное состояние. Ширина линии ЭПР в СХ-формах выше, чем в исходных образцах, и составляет 6–8 Гс (таблица), что объясняется наличием неразрешенной сверхтонкой структуры (СТС) [5]. Вклад же СТС в ширину линии исходных образцов битумов отсутствует. Для них она в основном обусловлена анизотропией g -фактора. Отметим, что ширина линии СХ-форм для битумов выше, чем для ГК [4].

Возрастание на 0,0009–0,0013 g -фактора в СХ-формах объясняется спин-орбитальным взаимодействием неспаренного электрона (н.э.) с электронной оболочкой атома кислорода. Значения g -фактора в битумах совпадают с установленными для мономерных СХ-радикалов [6], в отличие от СХ-форм полигидрохинонов и ГК [4], которые ближе к нафтасемихинону [6]. ПМЦ исходных образцов отличаются от СХ-ион-радикалов и по времени спин-решеточной релаксации, что объясняется спин-орбитальным взаимодействием н.э. с электронной оболочкой атома кислорода и сверхтонким взаимодействием с протонами атомов водорода в ароматическом кольце СХ-радикалов.



Спектры ЭПР при СВЧ мощности 50 мВт: 1 – ГК; 2 – бензинового битума; 3 – бензольного битума; 4 – диметилформамидного (ДМФА) битума; 5 – спиртовая фракция сланцевой присадки

Зависимость выхода и молекулярной структуры битумов от вида растворителя

Образец	Выход битума, мас. %	ΔH , Гс	g-фактор	I , 10^{16} спин/г	C/H	D_{600}	$\Delta\varphi$, град
ГК	—						
Исходная		3,3	2,0034	114	0,78	0,70	45
CX-форма		5,5	2,0042	570			85
H-форма		3,7	2,0034	120			45
Торфяной воск	4,0						
Исходный		4,6	2,0035	2,6	0,52	0,01	55
CX-форма		6,7	2,0046	14,0			85
H-форма		4,6	2,0036	2,1			55
Смола торфяного воска							
Исходная		4,5	2,0034	4,2			55
CX-форма		6,5	2,0047	25,2			85
H-форма		4,6	2,0035	4,5			55
Этанольный экстракт							
Исходный		5,5	2,0038	0,65	—		60
CX-форма		6,1	2,0044	10,4			85
H-форма		5,7	2,0037	1,0			60
Амиловый битум	—	4,2	2,0034	8,6	0,57	0,06	—
Бензольный битум	7,6						
Исходный		5,4	2,0038	14,7	0,58	0,06	50
CX-форма		6,8	2,0044	140			80
H-форма		5,5	2,0037	15,1			50
Буроугольный воск	8,7						
Исходный		6,0	2,0036	3,9	0,57	0,05	55
CX-форма		7,6	2,0045	13,5			85
H-форма		5,8	2,0036	4,1			55
Буроугольная смола							
Исходная		6,0	2,0035	5,1			55
CX-форма		7,0	2,0046	29,5			85
H-форма		5,7	2,0035	7,7			55

Таким образом, парамагнетизм битумов обусловлен образованием ассоциатов, включающих соединения с одиночными ароматическими кольцами и водородными связями функциональных групп, синергический эффект взаимодействия которых придает битумам ТГИ свойства полимеров с развитой системой сопряженных связей (системы «квазиполисопряжения»).

Анализ сотен образцов ГК, выделенных (при несоблюдении одинаковых условий экстракции) из проб верхового торфа, отобранных на различных месторождениях, показал, что параметры их сигнала ЭПР находятся в узком диапазоне [7], поскольку их парамагнетизм обусловлен классическими молекулярными системами полисопряжения.

Формирование же вышеупомянутых таких ассоциатов в значительной мере определяется содержанием и природой функциональных групп, что объясняет вариабельность параметров сигнала ЭПР битумов в отличие от ГК с классическими молекулярными системами полисопряжения. В первую очередь существенное влияние оказывает природа экстрагента (таблица).

По мнению авторов, обменное взаимодействие между π -электронами систем молекулярного полисопряжения ГК и «квазиполисопряжения» битумов приводит к формированию своеобразных ассоциатов, что объясняет повышение содержания гуминовых веществ в композиции с битумами с усилением степени разложения [2]. Более того, авторами установлена независимость параметров сигнала ЭПР битумов одного месторождения от степени разложения пробы торфа.

Данная концепция подтверждается высокой степенью корреляции интенсивности сигнала ЭПР и оптической плотности совокупности битумов разных месторождений, выделенных при различных условиях экстракции, со степенью ароматичности C/H ($r = 0,96$ и $0,95$), поскольку для ГК, характеризующихся наличием классических молекулярных систем полисопряжения,

также наблюдается подобная корреляция. Именно совместное существование систем «квази-полисопряжения» и молекулярных систем полисопряжения ГК определяет и большее содержание битумной составляющей в буром угле по сравнению с торфом [1].

Предложенная интерпретация полностью согласуется с представлением о торфяных битумах как коллоидных олеофильных системах [8].

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского (проекты X12P-147 и X14P-233) и Российского (проекты 12-03-90018-Бел_а и 14-05-90011-Бел_а) фондов фундаментальных исследований.

Список использованной литературы

1. *Белькевич, П. И.* Битумы торфа и бурого угля / П. И. Белькевич, Н. Г. Голованов, Е. Ф. Долидович. – Минск: Наука и техника, 1989. – 127 с.
2. *Лиштван, И. И.* Физико-химические основы технологии торфяного производства / И. И. Лиштван, А. А. Терентьев, Е. Т. Базин. – Минск: Наука и техника, 1983. – 232 с.
3. *Лиштван, И. И.* Принципиальные аспекты ЭПР-спектроскопии гумусовых образований / И. И. Лиштван, В. П. Стригуцкий // Природопользование: Сб. науч. тр. – 2013. – Вып. 24. С. – 134–147.
4. *Навоша, Ю. Ю.* ЭПР-спектроскопические исследования строения полисопряженных природных (гуминовые кислоты) и синтетических макромолекулярных образований и их модификаций с металлами / Ю. Ю. Навоша: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Минск, 1982.
5. *Блюменфельд, Л. А.* Применение электронного парамагнитного резонанса в химии / Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. – 240 с.
6. *Блойс, М.* Точные измерения g-фактора свободных радикалов / М. Блойс, Г. Броун, Дж. Малинг // Свободные радикалы в биологических системах. – М.: ИЛ, 1963. – С. 150–167.
7. Новые принципы моделирования структуры гуминовых кислот / И. И. Лиштван [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1990. – № 4. – С. 7–10.
8. *Лиштван, И. И.* Исследование физико-химической природы торфа и процессов структурообразования в торфяных системах с целью регулирования их свойств / И. И. Лиштван: дис. ... д-ра техн. наук. – Калинин, 1969.

Поступила в редакцию 15.12.2015