

Andrzej B. WIĘCKOWSKI

Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Zielona Góra

Barbara PILAWA

Śląska Akademia Medyczna, Sosnowiec

Marek LEWANDOWSKI

Polska Akademia Nauk, Gliwice

## ZMIANY KONCENTRACJI CENTRÓW PARAMAGNETYCZNYCH W SKŁADNIKACH PETROGRAFICZNYCH WĘGLA KAMIENNEGO PODCZAS ROZKŁADU TERMICZNEGO

**Streszczenie.** Przeprowadzono badania EPR rozkładu termicznego (300-650°C) macerałów węgla o średnim stopniu uwęglenia (85.6%C). Wyznaczono wpływ temperatury na koncentrację centrów paramagnetycznych w analizowanych próbkach oraz parametry ich widm EPR. Zmiany ilości centrów paramagnetycznych w składnikach petrograficznych węgla zależą od rodzaju macerału poddanego rozkładowi termicznemu. Wolne rodniki należące do prostych struktur aromatycznych wykazują największą aktywność w rozważanym procesie. Porównanie ewolucji centrów paramagnetycznych w czystych macerałach oraz złożonych próbkach węglowych wskazuje na oddziaływania wzajemne centrów paramagnetycznych egzynitu, wityrynytu i inertynitu podczas rozkładu termicznego.

## VARIATIONS OF THE CONCENTRATION OF PARAMAGNETIC CENTERS IN THE PETROGRAPHIC CONSTITUENTS OF BITUMINOUS COAL DURING THERMAL DECOMPOSITION

**Summary.** EPR studies of thermal decomposition (300-650°C) of macerals from medium-rank coal (85.6 %C) were performed. The influence of temperature on the concentration of paramagnetic centers in the analysed samples and the parameters of their EPR spectra was determined. The changes of the amount of paramagnetic centers in petrographic constituents of coal depend on the kind of thermal decomposed maceral. Free radicals belonging to the simple aromatic structures are the most active in the discussed process. The comparison of the evolution of paramagnetic centers in pure macerals and complex coal samples indicates interactions between paramagnetic centers of exinite, vitrinite and inertinite during thermal decomposition of coal.

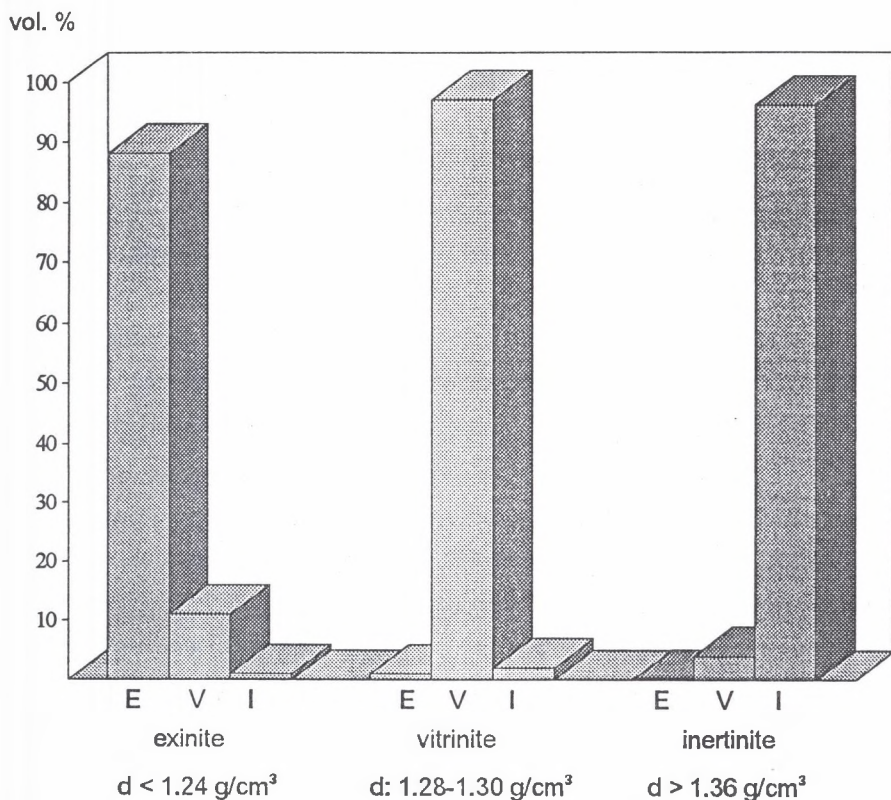
## 1. Wstęp

W procesie rozkładu termicznego węgla i jego składników petrograficznych ważną rolę odgrywają centra paramagnetyczne [1-2]. Podczas ogrzewania próbek węglowych centra paramagnetyczne powstają w wyniku rozpadu wiązań kowalencyjnych pomiędzy elementami struktur skondensowanych. Stabilizacja wolnych rodników zachodzi poprzez transfer atomów wodoru, głównie z części alifatycznej próbki oraz wskutek kondensacji większych fragmentów układów wielopierścieniowych. Badania za pomocą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) zmian w układzie centrów paramagnetycznych próbek węglowych w temperaturach 300-650°C służą szczegółowemu poznaniu przebiegu procesu rozkładu termicznego [3-6]. Celem prezentowanej pracy jest porównanie zmian zachodzących w różnych populacjach centrów paramagnetycznych egzynitu, wityrynit i inertynit w temperaturach 300-650°C oraz sprawdzenie hipotezy dotyczącej niezależności przebiegu reakcji w poszczególnych macerałach podczas rozkładu termicznego węgla.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Próbki

Przeprowadzono badania EPR egzynitu ( $d < 1.24 \text{ g/cm}^3$ ) węgla matowego, wityrynit ( $d: 1.28-1.30 \text{ g/cm}^3$ ) węgla błyszczącego, inertynit ( $d > 1.36 \text{ g/cm}^3$ ) węgla półbłyszczącego oraz złożonych próbek węglowych ( $d: 1.24-1.28 \text{ g/cm}^3, 1.30-1.36 \text{ g/cm}^3$ ) pochodzących z węgla o średnim stopniu uwęglenia (85.6 % C). Węgiel zawierał 9% obj. egzynitu, 77% obj. wityrynit i 14% obj. inertynit. Stopień czystości próbek macerałów wynosił: 88% obj. dla egzynitu, 97% obj. dla wityrynit oraz 96% obj. dla inertynit. (rys. 1). Złożone próbki węglowe o gęstościach  $1.24-1.28 \text{ g/cm}^3$  i  $1.30-1.36 \text{ g/cm}^3$  zawierały odpowiednio: 22 i 4% obj. egzynitu, 73 i 79% obj. wityrynit oraz 5 i 17% obj. inertynit. Poszczególne litotypy zostały ręcznie wybrane z węgla wyjściowego. Macerały oraz frakcje pośrednie otrzymano na drodze wirowania litotypów zdemineralizowanych za pomocą kwasu solnego i fluorowodorowego w temperaturze 50°C, w mieszaninach czterochlorku węgla i toluenu o odpowiednich gęstościach.



Rys. 1. Skład petrograficzny badanych próbek egzynitu, wityrinitu i inertynitu.

E - egzynit, V - wityrinit, I - inertynit

Fig. 1. Petrographical composition of the studied exinite, vitrinite and inertinite samples.

E - exinite, V - vitrinite, I - inertinite

## 2.2. Pomiary EPR

Pomiary EPR dla próbek ogrzewanych w atmosferze argonu w temperaturach 300-650°C wykonano za pomocą spektrometru elektronowego rezonansu paramagnetycznego na pasmo X (9.3 GHz) z modulacją pola magnetycznego 100 kHz, produkcji RADIOPAN-Poznań. Częstotliwość promieniowania mikrofalowego rejestrowano miernikiem typu MCM 101 produkcji RADIOPAN-Poznań.

Widma EPR wszystkich badanych próbek rejestrowano przy tłumieniu mocy mikrofalowej 20 dB. Zastosowanie tłumienia o wartości 20 dB, zgodnie ze wzorem określającym tłumienie układu w decybelach (dB):

$$\text{tłumienie [dB]} = 10 \lg M_0/M,$$

gdzie:

$M_0$ ,  $M$  - moc promieniowania mikrofalowego wytwarzanego przez klistron (0.7 mW) oraz jego moc po przejściu przez tłumik powoduje stukrotne zmniejszenie wytwarzanej mocy mikrofalowej ( $M=0.01M_0$ ), co pozwala uniknąć nasycenia mikrofalowego sygnału absorpcji rezonansowej.

Przeprowadzono numeryczną analizę kształtu widm EPR wg algorytmu Opfermanna [7]. W przypadku przybliżenia widma eksperymentalnego pojedynczą linią Gaussa lub Lorentza oraz liniami stanowiącymi różne ich superpozycje wyznaczono średnie odchylenia standardowe  $S$ . W przypadku najlepszego przybliżenia widma eksperymentalnego linią teoretyczną (najmniejsza wartość  $S$ ) uzyskano wartości rezonansowego pola magnetycznego, szerokości linii  $DH_{pp}$  oraz udziały procentowe linii składowych w całkowitym widmie EPR (wkład procentowy pola powierzchni pod daną linią składową do pola powierzchni pod widmem całkowitym). Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego  $g$  wyznaczono z warunku rezonansu, wykorzystując znane wartości pola rezonansowego oraz częstotliwości promieniowania mikrofalowego.

Wyznaczono całkowitą koncentrację oraz koncentrację poszczególnych typów centrów paramagnetycznych w badanych próbkach. Ultramarinę zastosowano jako wzorzec koncentracji centrów paramagnetycznych. Dla ultramariny i każdej próbki rejestrowano sygnał kryształu rubinu zamocowanego trwale we wnęce rezonansowej. Całkowitą koncentrację centrów paramagnetycznych w próbce wyznaczono według wzoru:

$$N = (N_u / m) (P_p / I_p W_p) / (P_u / I_u W_u),$$

gdzie:

$N_u$  - ilość centrów paramagnetycznych ultramariny,

$P_p$ ,  $P_u$  - pole powierzchni pod krzywą absorpcji rezonansowej próbki i ultramariny,

$I_p$ ,  $I_u$  - amplituda sygnału EPR rubinu dla próbki i ultramariny,

$W_p$ ,  $W_u$  - wzmocnienie sygnału EPR dla próbki i ultramariny,

$m$  - masa próbki.

Wartość pola powierzchni pod krzywą absorpcji otrzymano przez dwukrotne całkowanie jej pierwszej pochodnej za pomocą programu komputerowego 'INTER' firmy WLM-SYSTEM-Poznań.

Koncentracje centrów paramagnetycznych ( $N_s$ ) odpowiedzialnych za poszczególne linie składowe widma EPR wyznaczono według wzoru:

$$N_s = NS/100,$$

gdzie:

N - całkowita koncentracja centrów paramagnetycznych w próbce,

S - udział procentowy danej linii w widmie całkowitym.

### 3. Wyniki eksperymentalne i ich dyskusja

Technikę elektronowego rezonansu paramagnetycznego zastosowano w celu określenia właściwości wolnorodnikowych badanych macerałów w temperaturze pokojowej, a następnie analizie poddano zmiany tych właściwości podczas rozkładu termicznego. Numeryczna analiza kształtu widm EPR macerałów węgla o zawartości pierwiastka C 85.6% wykazała ich wieloskładnikową strukturę. Wartości średnich odchyłeń standardowych w przypadku przybliżenia widm eksperymentalnych pojedynczą linią o kształcie Gaussa lub Lorentza oraz liniami stanowiącymi różne ich superpozycje przedstawiono w tabeli 1. Parametry linii składowych widm EPR egzynitu, wityrynitru i inertynitu, dla najlepszych przybliżeń (najmniejsze wartości średnich odchyłeń standardowych), przedstawiono w tabeli 2. Widma eksperymentalne oraz ich linie składowe pokazano na rysunku 2 a-c. W widmach EPR egzynitu i wityrynitru występują trzy linie składowe (rys. 2a-b). Najmniejsze wartości średnich odchyłeń standardowych otrzymano w przypadku przybliżenia widm EPR egzynitu i wityrynitru szeroką linią o kształcie Gaussa oraz dwoma liniami (szeroką i wąską) Lorentza (tab. 1,2). Widma EPR inertynitu stanowią superpozycję dwóch linii (szerokiej i wąskiej) Lorentza (tab. 1,2).

W egzynicie i wityrynicie występuje najwięcej centrów paramagnetycznych o szerokich (0.82 mT) liniach Gaussa (45.2 %, 47.6 %) oraz szerokich (0.55 mT, 0.56 mT) liniach Lorentza (Lorentz 1; 52.0 %, 51.5 %) (tab. 2, rys. 1 a-b). Linii Gaussa nie rejestrowano w widmach EPR inertynitu (tab. 2, rys. 2 c). Centra paramagnetyczne o szerokiej (0.36 mT) linii Lorentza (Lorentz 1) przeważają (85.9%) w inertynicie (tab. 2, rys. 2 c). Centra paramagnetyczne o wąskich (0.14-0.16 mT) liniach Lorentza (Lorentz 2) występują we wszystkich



Tabela 1

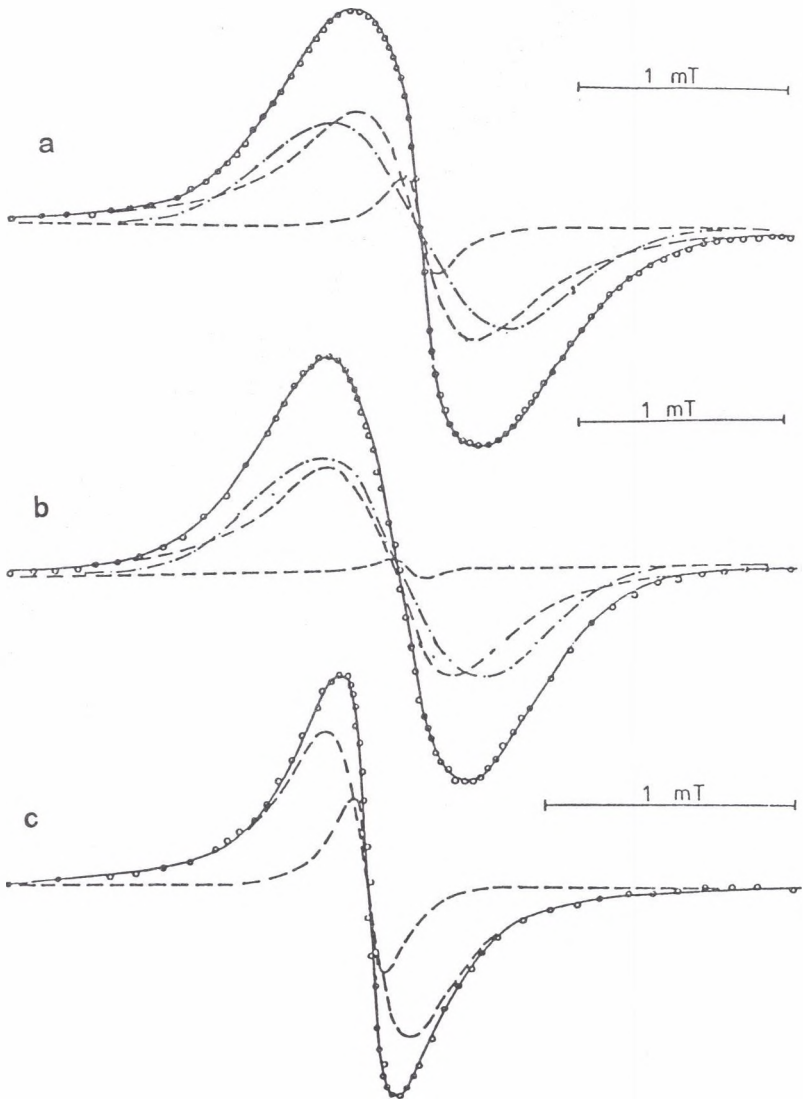
Średnie odchylenia standardowe  $S$  [cm] w przypadku przybliżenia widm EPR badanych maceratów pojedynczą linią o kształcie Gaussa lub Lorentza oraz linią stanowiącą różne ich superpozycje. Wyniki dotyczą widm EPR rejestrowanych przy tłumieniu mocy mikrofalowej 20 dB dla próbek w temperaturze pokojowej

| Próbka    | S [cm] |      |      |      |             |      |      |             |      |  |  |
|-----------|--------|------|------|------|-------------|------|------|-------------|------|--|--|
|           | G      | L    | GG   | GL   | LL          | GGG  | GGL  | GLL         | LLL  |  |  |
| egzynit   | 0,74   | 0,40 | 0,28 | 0,21 | 0,35        | 0,36 | 0,14 | <u>0,08</u> | 0,29 |  |  |
| witrynit  | 0,30   | 0,39 | 0,15 | 0,12 | 0,29        | 0,30 | 0,24 | <u>0,09</u> | 0,19 |  |  |
| inertynit | 0,90   | 0,36 | 0,28 | 0,20 | <u>0,09</u> | -    | -    | -           | -    |  |  |

Tabela 2

Parametry widm EPR: współczynnik rozszereżenia spektroskopowego  $g$ , szerokości linii składowych  $\Delta H_{pp}$  oraz ich udziały (%) w całkowitym widmie EPR, dla badanych maceratów. Wyniki dotyczą widm EPR rejestrowanych przy tłumieniu mocy mikrofalowej 20 dB dla próbek w temperaturze pokojowej

| Próbka    | GAUSS                                     |      |                        | LORENTZ 1                         |      |                         | LORENTZ 2                                 |      |                         |
|-----------|---|------|------------------------|-----------------------------------|------|-------------------------|---|------|-------------------------|
|           | $\Delta H_{pp}$<br>( $\pm 0,02$ )<br>[mT] | %    | $g$<br>( $\pm 0,002$ ) | $\Delta H_{pp}$<br>( $\pm 0,02$ ) | %    | $g$<br>( $\pm 0,0002$ ) | $\Delta H_{pp}$<br>( $\pm 0,02$ )<br>[mT] | %    | $g$<br>( $\pm 0,0002$ ) |
| egzynit   | 0,82                                      | 45,2 | 2,0030                 | 0,55                              | 52,0 | 2,0029                  | 0,16                                      | 2,8  | 2,0027                  |
| wityrynit | 0,82                                      | 47,6 | 2,0031                 | 0,56                              | 51,5 | 2,0028                  | 0,14                                      | 0,9  | 2,0027                  |
| inertynit | -   | -    | -                      | 0,36                              | 85,9 | 2,0028                  | 0,15                                      | 14,1 | 2,0028                  |



Rys. 2. Przybliżenie eksperymentalnych widm EPR (ooo) badanego egzynitu (a), wityrnytu (b) i inertynitu (c), rejestrowanych przy tłumieniu mocy mikrofalowej 20 dB dla próbek w temperaturze pokojowej, krzywą (—) stanowiącą superpozycję linii o kształcie Gaussa (- - -) i linii Lorentza (- · -)

Fig. 2. Approximation of the experimental EPR spectra (ooo) of the studied exinite (a), vitrinite (b) and inertinite (c) by superposition (—) of Gauss (- - -) and Lorentz (- · -) lines. The EPR spectra for the samples at room temperature were recorded with attenuation of microwave power 20 dB



badanych macerałach (tab. 2, rys. 2). Stosunkowo wysoka zawartość (14.1%) niesparowanych elektronów o wąskiej linii Lorentza charakteryzuje inertynit (tab. 2, rys. 2 c). Centra paramagnetyczne jednostek alifatycznych oraz struktur złożonych z niewielu pierścieni aromatycznych odpowiadają za szerokie linie Gaussa i Lorentza [8-14]. Silne oddziaływania dipolowe niesparowanych elektronów tych jednostek oraz nierozdzielona struktura nadsubtelna powodują poszerzenie sygnałów EPR [8-15]. Niesparowane elektrony wielopierścieniowych struktur aromatycznych, głównie zdelokalizowane elektrony  $\pi$  o silnych oddziaływaniach wymiennych zwięzających linie, odpowiadają za wąskie linie Lorentza [8-15]. Brak obecności szerokiej linii Gaussa oraz największy udział wąskiej linii Lorentza (Lorentz 2) są więc zgodne z oczekiwaniami w przypadku inertynitu - macerału o najwyższym stopniu uwęglenia [16]. Wąskich linii Lorentza nie obserwowano w badanych wcześniej widmach EPR macerałów pochodzących z węgla o niskim stopniu uwęglenia (73.8% C). Widma te stanowiły superpozycje szerokich linii Gaussa i Lorentza [8]. Wartości współczynnika rozszczepienia spektroskopowego  $g$  z zakresu 2.0027-2.0031 (tab. 2) są charakterystyczne dla niesparowanych elektronów o niskiej wartości stałej sprzężenia spin-orbita i przemawiają za niewielką zawartością wolnych rodników zlokalizowanych na heteroatomach (N, O, S) w badanych próbkach [15]. Niesparowane elektrony zlokalizowane na atomach azotu, tlenu i siarki o wyższych wartościach współczynnika  $g$  (2.0034-2.0035) występowały w macerałach węgla nisko uwęglonego [8], co jest zgodne ze znaną zależnością zawartości azotu, tlenu i siarki od stopnia uwęglenia macerałów [16].

W tabeli 3 pokazano wartości całkowitej koncentracji centrów paramagnetycznych oraz koncentracji centrów paramagnetycznych odpowiedzialnych za poszczególne linie składowe widm EPR badanych macerałów dla próbek w temperaturze pokojowej. Wszystkie badane próbki wykazują wysoką zawartość ( $10^{18}$  spin/g) wolnych rodników, a ich całkowita koncentracja rośnie od egzynitu ( $5.5 \times 10^{18}$  spin/g) do inertynitu ( $17.2 \times 10^{18}$  spin/g). Wzrost koncentracji centrów paramagnetycznych w kierunku egzynit < wityrynit < inertynit obserwowali także Petrakis i Grandy [17-18]. Zależność tę autorzy prac [17-18] tłumaczyli zwiększeniem rozmiarów aromatycznych struktur w tych próbkach. Ich zdaniem wolne rodniki aromatycznych struktur, w przeciwieństwie do rodników związanych z łańcuchami alifatycznymi i małymi jednostkami aromatycznymi, charakteryzuje znaczna trwałość [17-18]. W badanym w niniejszej pracy egzynie i wityrynie rejestrowano najwyższą koncentrację centrów paramagnetycznych dających szerokie linie Gaussa ( $2.5-4.0 \times 10^{18}$  spin/g) i szerokie linie Lorentza ( $2.5-4.0 \times 10^{18}$  spin/g), podczas gdy koncentracja centrów paramagnetycznych o

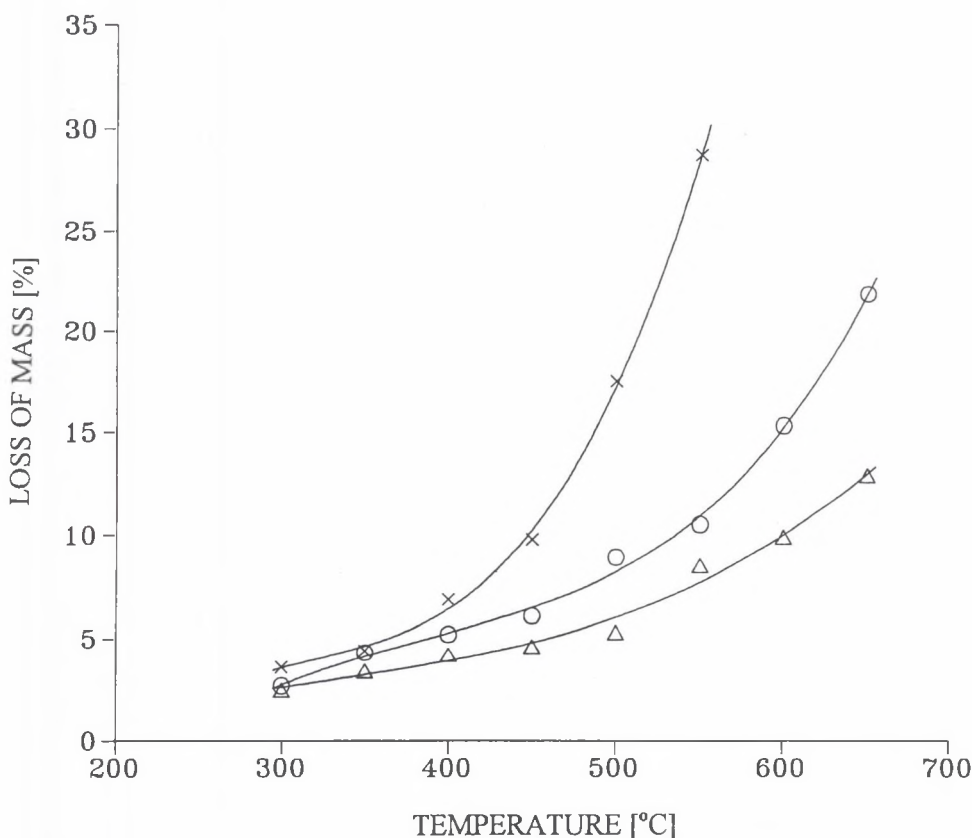
Tabela 3

Całkowita koncentracja centrów paramagnetycznych (N) oraz koncentracja centrów paramagnetycznych odpowiadających za linie składowe ( $N_{G,L}$ ) widm EPR badanych macerałów. Wyniki dotyczą pomiarów przeprowadzonych przy tłumieniu mocy mikrofalowej 20 dB dla próbek w temperaturze pokojowej

| Próbka    | N x 10 <sup>-18</sup><br>[spin/g] | GAUSS  | LORENTZ 1                                       | LORENTZ 2                                       |
|-----------|-----------------------------------|--|---|---|
|           |                                   | N <sub>G</sub> x 10 <sup>-18</sup><br>[spin/g] | N <sub>L1</sub> x 10 <sup>-18</sup><br>[spin/g] | N <sub>L2</sub> x 10 <sup>-18</sup><br>[spin/g] |
| egzynit   | 5,5                               | 2,5  | 2,9   | 0,1   |
| witynit   | 8,4                               | 4,0  | 4,3   | 0,1   |
| inertynit | 17,2                              | -  | 14,8  | 2,4   |

wąskich liniach Lorentza ( $0.1 \times 10^{18}$  spin/g) jest o rząd wielkości niższa. Podobnie w przypadku inertynitu koncentracja centrów paramagnetycznych o szerszej linii Lorentza ( $14.8 \times 10^{18}$  spin/g) jest o rząd wielkości wyższa w porównaniu z jej wartością ( $2.4 \times 10^{18}$  spin/g) dla centrów paramagnetycznych o wąskiej linii Lorentza.

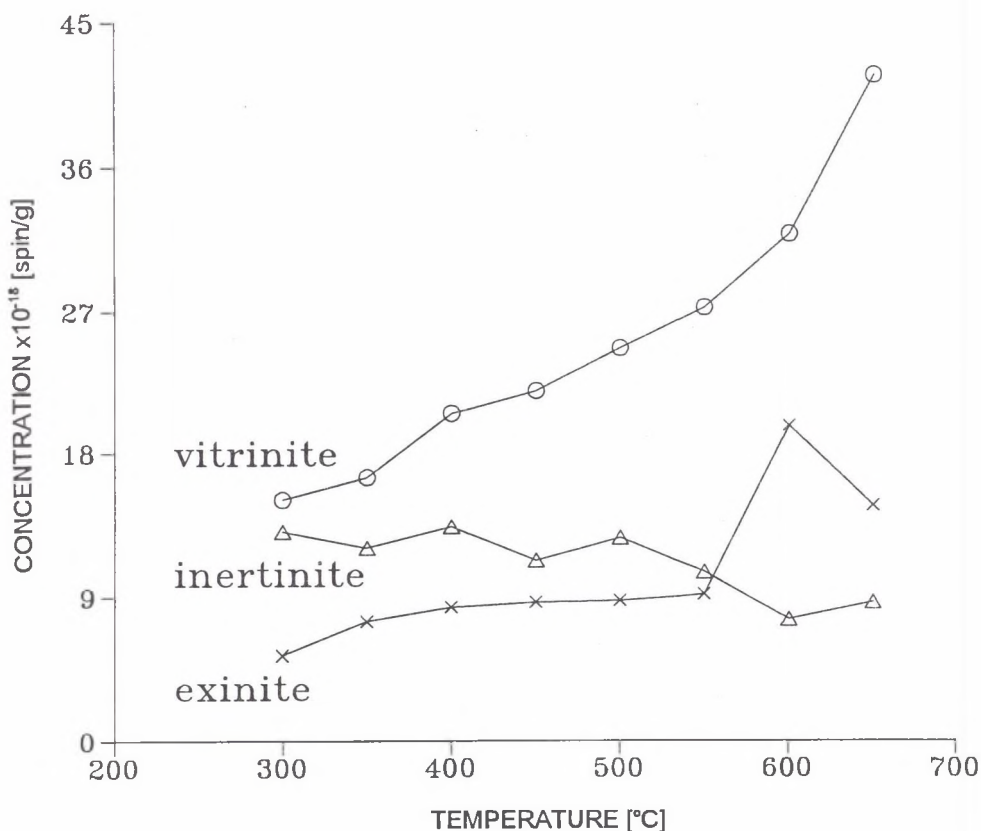
Przemiany struktury chemicznej macerałów w procesie ich rozkładu termicznego powodują zmiany koncentracji centrów paramagnetycznych w tych próbkach. Odzwierciedleniem intensywności zachodzących reakcji w macerałach jest ubytek masy ogrzewanych próbek (rys.3). Zmiany zawartości centrów paramagnetycznych w składnikach petrograficznych węgla



Rys. 3. Ubytek masy próbki (%) podczas ogrzewania egzynitu (x), wityrynytu (o) i incertynytu (D) w temperaturach 300-650°C

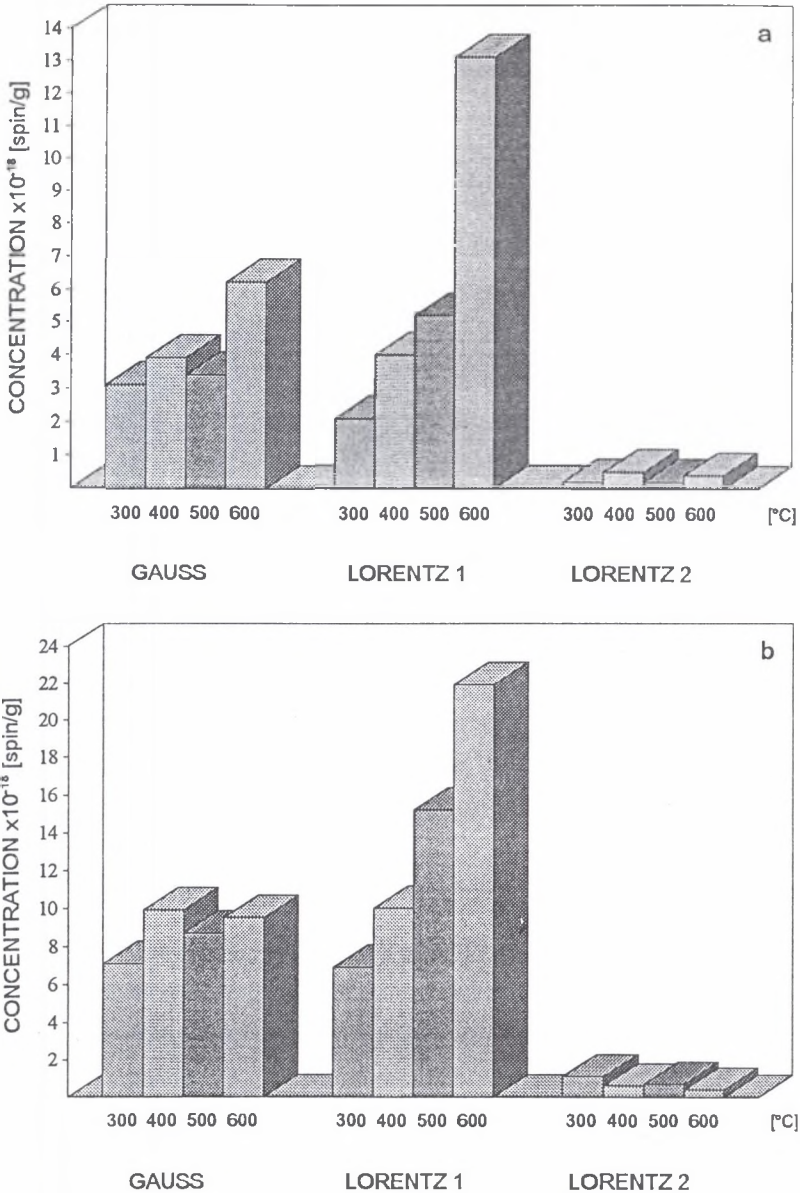
Fig. 3. Loss of mass (%) of the sample during heating of exinite (x), vitrinite (o) and inertinite (D) at 300-650°C

podczas rozkładu termicznego zależą od rodzaju macerału. Wpływ temperatury na całkowitą koncentrację centrów paramagnetycznych w poszczególnych macerałach przedstawiono na rysunku 4. Całkowita koncentracja centrów paramagnetycznych w witryniece rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Intensywny wzrost koncentracji obserwowano w temperaturach 550-650°C. Znaczny wzrost całkowitej koncentracji centrów paramagnetycznych w egzymicie rejestrowano w temperaturach 550-650°C, a powyżej 600°C zmniejszenie jej wartości. Wyrazny spadek całkowitej koncentracji centrów paramagnetycznych wystąpił w inertyniece powyżej 500°C. Witrinit stanowi główny składnik petrograficzny węgla oraz analizowanych



Rys. 4. Zmiany całkowitej koncentracji centrów paramagnetycznych w witryniece, egzymicie i inertyniece podczas rozkładu termicznego

Fig. 4. Changes of total concentration of paramagnetic centers in exinite, vitrinite and inertinite during thermal decomposition



Rys. 5. Koncentracja centrów paramagnetycznych odpowiedzialnych za linie Gaussa i linie Lorentza (Lorentz 1, 2) widm EPR egzynitu (a) i wityrnytu (b) ogrzewanego w temperaturach: 300°C, 400°C, 500°C, 600°C

Fig. 5. Concentration of paramagnetic centers responsible for Gauss and Lorentz (1, 2) lines of EPR spectra of exinite (a) and vitrinite (b) heated at 300°C, 400°C, 500°C and 600°C

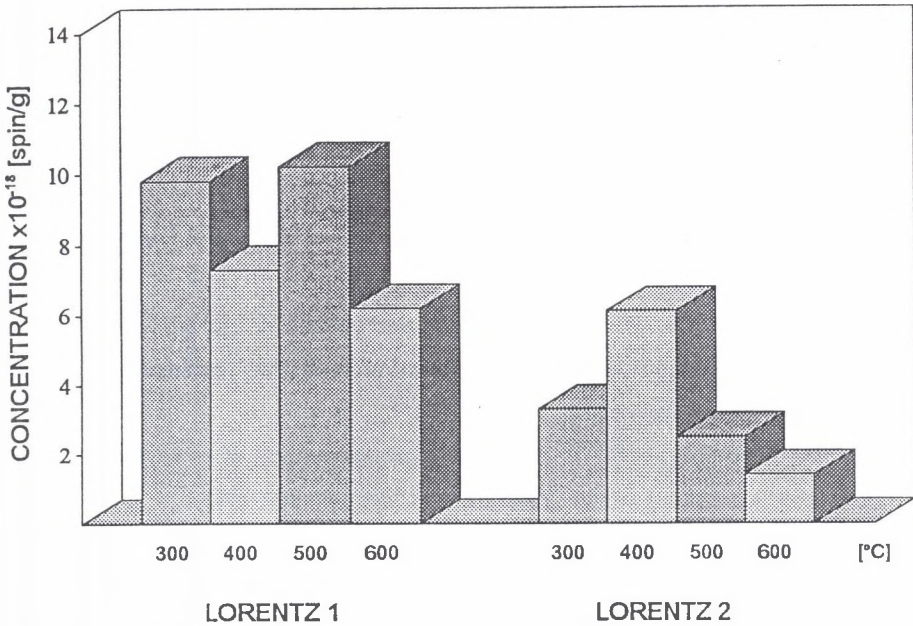


wcześniej [6] złożonych próbek węglowych o gęstościach 1.24-1.28 g/cm<sup>3</sup> i 1.30-1.36 g/cm<sup>3</sup>, jednakże ewolucja centrów paramagnetycznych w tych próbkach i w wityrnicie podczas ogrzewania (300-650°C) jest różna, co wskazuje na oddziaływania wzajemne wolnych rodników wityrnytu oraz egzynitu i inertynitu.

Ilość różnych grup centrów paramagnetycznych występujących w macerałach nie zmienia się podczas ich rozkładu termicznego. Widma EPR egzynitu i wityrnytu ogrzewanego w temperaturach 300-650°C stanowią superpozycję trzech linii, a widma EPR ogrzewanego inertynitu są sumą dwóch linii składowych. Rozkład termiczny macerałów wpływa na koncentrację centrów paramagnetycznych poszczególnych grup w tych próbkach. Centra paramagnetyczne o szerokich liniach Lorentza i Gaussa wykazują największą aktywność w procesie rozkładu termicznego składników petrograficznych węgla. Koncentracja centrów paramagnetycznych tych grup oraz szerokości ich linii EPR w temperaturach 300-650°C ulegają znacznym zmianom. Wpływ temperatury na koncentrację centrów paramagnetycznych dających linie składowe Gaussa i Lorentza widm EPR egzynitu i wityrnytu pokazano na rysunku 5 a-b. Koncentracje centrów paramagnetycznych o liniach Lorentza w inertynicie ogrzewanym w temperaturach 300°C, 400°C, 500°C i 600°C pokazano na rysunku 6.

Badania wpływu mocy mikrofalowej na amplitudę oraz szerokości linii składowych widm EPR egzynitu, wityrnytu i inertynitu [4-6] wykazały znaczne zmiany procesu relaksacji spin-sieć niesparowanych elektronów w macerałach poddanych rozkładowi termicznemu. Wartość mocy mikrofalowej, dla której pojawia się nasycenie sygnałów EPR rośnie wraz ze wzrostem temperatury [4-6]. Zależność ta wskazuje na skrócenie czasu relaksacji spin-sieć niesparowanych elektronów w macerałach w wyższych temperaturach.

Przeprowadzone badania EPR dostarczyły informacji o zmianie koncentracji centrów paramagnetycznych oraz właściwości różnych grup centrów paramagnetycznych podczas rozkładu termicznego macerałów i złożonych próbek węglowych w temperaturach 300-650°C. Wykazano zróżnicowanie aktywności poszczególnych grup centrów paramagnetycznych w tym procesie. Udowodniono wzajemne oddziaływania wolnych rodników poszczególnych macerałów w procesie rozkładu termicznego węgla.



Rys. 6. Koncentracja centrów paramagnetycznych odpowiedzialnych za szerokie (Lorentz 1) i wąskie (Lorentz 2) linie Lorentza widma EPR inertynitu ogrzewanego w temperaturach: 300°C, 400°C, 500°C, 600°C

Fig. 6. Concentration of paramagnetic centers responsible for broad (Lorentz 1) and narrow (Lorentz 2) Lorentz lines of EPR spectra of inertinite heated at 300°C, 400°C, 500°C, 600°C

Praca częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych w Warszawie, grant nr 0732/P3/94/06

#### LITERATURA

1. Van Krevelen D.W.: 'Coal. Typology-Physics-Chemistry-Constitution', Amsterdam, London, New York, Tokyo 1993.
2. Petrakis L., Grandy D.W.: 'Free Radicals in Coals and Synthetic Fuels', Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1983.
3. Fowler T.G., Bartle K.D., Kandiyoti R.: Low temperature processes in a bituminous coal studied by in situ electron spin resonance spectroscopy Fuel, 66, 1407, 1987.

4. Pilawa B., Więckowski A.B., Lewandowski M.: E.p.r. studies of thermal decomposition of vitrinite *Fuel*, 74, 1654, 1995.
5. Pilawa B., Więckowski A.B., Lewandowski M.: E.p.r. studies of thermal decomposition of exinite and inertinite *Fuel*, 75, 1181, 1996.
6. Pilawa B., Więckowski A.B., Lewandowski M., Dzierżęga-Lęcznar A.: E.p.r. studies of interactions between paramagnetic centres of exinite, vitrinite, and inertinite during thermal decomposition *Fuel* 76, 79, 1996.
7. Opfermann J.: 'Programmpaket Nichtlineare Ausgleichsrechnung', Friedrich-Schiller-Universität, Jena 1984, no. 42.
8. Pilawa B., Trzebiecka B., Więckowski A.B., Hanak B., Komorek J., Pusz, S.: EPR spectra of exinite, vitrinite and inertinite. Influence of microwave saturation and sample evacuation *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem.*, 44, 421, 1991.
9. Pilawa B., Więckowski A.B., Trzebiecka B.: Numerical analysis of EPR spectra of coal, macerals and extraction products *Radiat. Phys. Chem.*, 45, 899, 1995.
10. Ito O., Seki H., Iino M.: ESR and FT-IR studies for coal structures. Characteristics of Japanese coals *Bull. Chem. Soc. Japan*, 60, 2967, 1987.
11. Pilawa B., Więckowski A.B., Trzebiecka B., Budinova T., Petrov N.: Two-component spectra of anthracite. Observations of the oxidized modification *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem.*, 46, 118, 1993.
12. Retcofsky H.L., Stark J.M., Friedel R., A.: Electron spin resonance in American coals *Anal. Chem.*, 40, 1699, 1968.
13. Schlick S., Kevan L.: Study of paramagnetic centers in natural and solvent refined coal by multifrequency ESR, ENDOR and ESE modulation spectroscopy. In 'Magnetic Resonance. Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy', p.655, Reidel, Dordrecht 1984.
14. Dack S.W., Hobday M.D., Smith T.D., Pilbrow J.R.: E.p.r. study of organic free radicals in Victorian brown coal *Fuel*, 64, 219, 1985.
15. Więckowski A.B.: Matematyczna analiza kształtu linii EPR zwężonej wymiennie. *Fizyka Dielektryków i Radiospektroskopia*, 7, 101, 1975.
16. Gabzdyl W.: Petrografia węgla. Skrypty Uczelniane Politechniki Śląskiej nr 1184, Gliwice 1984.

17. Petrakis L., Grandy D.W.: An ESR investigation of free radicals in coals and in coal conversions. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Preprints 23, 147, 1978.
18. Petrakis, L., Grandy, D.W.: 'Free Radicals in Coals and Synthetic Fuels', Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1983.

Recenzent: Dr hab.inż. Krystian Probiez  
Profesor Politechniki Śląskiej

Wpłynęło do Redakcji 15.07.1997 r.

### Abstract

Evolution of paramagnetic centers during thermal decomposition (300-650 °C) of macerals isolated from medium-rank coal (85.6 % C) was studied by electron paramagnetic resonance (EPR) technique. The coal contained 9 vol. % exinite, 77 vol. % vitrinite and 14 vol.% inertinite. Exinite from durain (density < 1.24 g/cm<sup>3</sup>), vitrinite from vitrain (density: 1.28-1.30 g/cm<sup>3</sup>) and inertinite from clarain (density > 1.36 g/cm<sup>3</sup>) were analysed. The purities of the maceral samples were: 88 vol. %, 97 vol. % and 96 vol. %, for exinite, vitrinite and inertinite respectively (fig. 1). The EPR data for the macerals were compared with those for the coal and its petrographically complex samples (densities: 1.24-1.28 g/cm<sup>3</sup> and 1.30-1.36 g/cm<sup>3</sup>).

The EPR measurements were performed using an X-band spectrometer (9.3 GHz, magnetic modulation 100 kHz). Concentrations of paramagnetic centers in the studied samples and the parameters of their EPR spectra (linewidths and g-factor) were determined. The lineshape of the EPR spectra was analysed using a numerical algorithm given by Opfermann.

EPR spectra of exinite and vitrinite are superposition of broad Gauss and two Lorentz (broad and narrow) lines (fig. 2, tab. 1-2). EPR spectra of inertinite are approximated by sum of two Lorentz (broad and narrow) lines (fig. 2, tab. 1-2). Paramagnetic centers of aliphatic structures or structures composed of a few aromatic rings are responsible for the broad lines, whereas paramagnetic centers of multiring structures are responsible for the narrow EPR components.

Total concentration of paramagnetic centers at room temperature increases from exinite ( $5.5 \times 10^{18}$  spin/g) to inertinite ( $17.2 \times 10^{18}$  spin/g) (tab.3). Thermal decomposition of macerals leads to the loss of mass of the heated samples (fig. 3) and the changes of the amount of paramagnetic centers (fig. 4). The influence of temperature on concentration of paramagnetic centers depends on the type of maceral (fig. 4). Total concentration of paramagnetic centers in vitrinite increases with temperature and the strongest increase was observed at 550-650 °C. The visible increase of total concentration of paramagnetic centers in exinite was detected at 550-600 °C, whereas it decreases above 600 °C. Total concentration of paramagnetic centers in inertinite decreases above 500 °C. The different changes of paramagnetic centers concentrations in heated coal, complex coal samples and vitrinite- their main petrographic constituent indicate that free radicals of individual macerals interact during thermal decomposition of coal.

Paramagnetic centers with broad Gauss and broad Lorentz lines are the most active groups during thermal decomposition of macerals. The strong changes of their concentrations in heated exinite (fig. 5a), vitrinite (fig. 5b) and inertinite (fig. 6) were observed.