

УДК 662.7:539.26:543.421/.424

ОСОБЕННОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ УГЛЕЙ РЯДА МЕТАМОРФИЗМА

© 2023 г. П. Н. Кузнецов^{1,2,*}, А. В. Обухова^{1,2,*}, С. С. Косицына^{1,2,**}, Л. И. Кузнецова^{1,*},
Е. С. Каменский^{1,*}, Б. Авид^{3,*}

¹ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,
Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”, 660036 Красноярск, Россия

²ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет Институт нефти и газа, 660041 Красноярск, Россия

³Институт химии и химической технологии МАН, 14200 Улан-Батор, Монголия

*e-mail: kuzpn@icct.ru

**e-mail: skositsyna@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 17.01.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Методом ИК-спектроскопии определены показатели молекулярного строения бурых и каменных углей ряда метаморфизма. По данным рентгеновской дифракции и кинетики набухания в растворителях изучены особенности их надмолекулярного строения, механизма диффузии молекул в органической массе углей. Установлены связи надмолекулярного строения с показателями молекулярного состава, рассмотрена эволюция структуры в ряду метаморфизма углей. Показано, что проникновение молекул тетрагидрофурана и хинолина в объем органической массы большинства углей осуществляется путем молекулярной “фииковской” диффузии, осложненной стерическими ограничениями микропористой структуры.

Ключевые слова: угли, молекулярный состав, надмолекулярное строение, диффузия

DOI: 10.31857/S0023117723040060, EDN: OMMLQS

В настоящее время общепринято, что органическую массу углей (ОМУ) можно рассматривать как полимероподобное образование со сшитой структурой преимущественно ароматической природы неоднородного состава и нерегулярного пространственного строения [1–3]. Концепция сшитого полимера подтверждается такими свойствами ОМУ, как низкая растворимость в растворителях, способность к набуханию, пластичность, аналогия между статистическими структурными параметрами органической массы и извлекаемых из нее растворимых веществ, образование смолы и сшивание структуры при пиролизе. Значительную роль в формировании полимероподобного строения ОМУ играют также электроно-донорно-акцепторные взаимодействия с участием кислородсодержащих (фенольных, карбонильных, хинонных, карбоксильных), азотсодержащих и серусодержащих групп, многоэлектронных ароматических конденсированных фрагментов. Вариации в количественном соотношении различных функциональных групп и молекулярных фрагментов, типов взаимодействий между ними определяют особенности структуры природных углей и многообразие их свойств.

Описание свойств и строения углей может осуществляться на нескольких уровнях. Первый уровень соответствует изучению общего химического состава угля, его органической и минеральной составляющих, которое дает общее представление о химическом потенциале. Следующий уровень включает описание молекулярного состава и строения, т.е. установление строения и количества в угле различных функциональных и структурных групп. Третий уровень описания обусловлен полимероподобным строением углей. Основная цель исследований на этом уровне состоит в том, чтобы данные по химическому составу и строению молекулярных фрагментов связать с параметрами физической структуры. Все три аспекта проблемы тесно связаны, их детальный анализ может обеспечить основу для разработки эффективных способов переработки.

Параметры пространственного физического строения углей являются важнейшей характеристикой, определяющей их реакционную способность при взаимодействии с реагентами. Данные рентгеновской дифракции позволяют определить степень упорядоченности структуры ОМУ, долю аморфных и упорядоченных фрагментов, показа-

тели их строения. Установлено, что в буром угле структура органической массы мало упорядочена, ароматические фрагменты изолированы друг от друга большим числом заместителей [4]. В каменных углях формируются более протяженные ароматические кластеры с меньшей степенью замещения. С увеличением стадии метаморфизма растет число слоев в пачках, уменьшается расстояние между слоями.

Изменение надмолекулярной организации углей в ряду метаморфизма приводит к формированию различной пористой структуры [5–8]. Последняя характеризуется весьма широким распределением пор по размерам, значительная доля пористого объема приходится на микропоры [6, 8, 9]. Как правило, минимальную пористость имеют угли средних стадий метаморфизма [5]. Низкометаморфизованные угли обычно отличаются повышенной пористостью. Кроме открытых пор в углях присутствуют замкнутые поры. В целом закрытая пористость низкометаморфизованных углей относительно ниже, высокометаморфизованные угли отличаются более высоким содержанием закрытых пор [10].

Исследования по набуханию углей дают возможность установить особенности надмолекулярной структуры, типов ассоциативных взаимодействий между молекулярными фрагментами. При взаимодействии молекул растворителя с фрагментами ОМУ могут происходить разрушение межмолекулярных связей, сольватация фрагментов, что сопровождается раздвижением полимерных цепей и увеличением кажущегося размера угольных частиц. Величина набухания отражает число разрываемых межмолекулярных связей. Полярные растворители, как правило, наиболее эффективны, они способны вступать в различные межмолекулярные взаимодействия в ОМУ, сольватировать и растворять различные молекулярные компоненты [11]. Неполярные растворители способны к взаимодействию преимущественно с неполярными углеводородными группами.

С учетом особенностей пористого строения углей важным вопросом является механизм проникновения молекул в объем ОМУ. Рассмотрение явлений набухания обычно базируется на молекулярно-кинетическом анализе процессов диффузии молекул растворителя. Обычно принимается, что проникновение молекул в объем ОМУ происходит за счет броуновской физической диффузии по раскрытым порам-полостям по закону Фика, в соответствии с которым перемещение размытого концентрационного фронта с течением времени t пропорционально \sqrt{t} . Возможно также диффузия по механизму, обусловленному способностью молекулярных фрагментов ОМУ к релаксационным колебаниям, который развит применительно к непористым

полимерам, имеющим свободный объем [12]. В этом случае при взаимодействии с молекулой растворителя полимер переходит из кристаллического (стеклообразного) состояния в пластическое, что сопровождается увеличением подвижности молекулярных фрагментов, их способности к релаксационным колебаниям. В результате вблизи диффундирующей молекулы в некоторый момент может образоваться полость, в которую молекула проникает за счет физической диффузии. Процесс диффузии аппроксимируется движущимся фронтом проникающих в полимер молекул, продвижение фронта линейно во времени. Распознавание рассмотренных механизмов базируется на анализе кинетики процессов.

Описанный подход был применен в работах Холла, Томаса и Марша [13–15] при изучении набухания углей ряда метаморфизма в среде различных растворителей. Было показано, что при набухании каменного угля с C^{daf} 87% диффузия молекул пиридина осуществляется преимущественно по релаксационному механизму, что указывает на его слабо ассоциированную структуру. С уменьшением стадии метаморфизма увеличивалась степень набухания, при этом перенос молекул растворителей осуществлялся по более сложному механизму, обусловленному как способностью к релаксации, так и физической диффузией. Кинетика набухания бурого угля контролировалась физической диффузией по закону Фика.

На проникновение молекул растворителей в уголь значительное влияние могут оказывать стерические факторы. Так, степень набухания угля в различных n -алкиламинах увеличивалась с ростом длины алкильной цепи только до определенного размера, после которого уменьшалась из-за стерических ограничений структуры [13]. По данным [16], скорость набухания суббитуминозного каменного угля Иллинойс в среде 2,6-диметилпиридина была в 46 раз меньше, а в среде 2,6-дитретбутилпиридина в 1000 раз меньше, чем в пиридине, имеющем малый размер молекул.

Ранее были проведены кинетические исследования процесса набухания различных бурых углей в растворителях [17–19]. Впервые было показано, что механизм транспорта молекул тетрагидрофурана (ТГФ) и пиридина находится в сложной зависимости от плотности прочных метал-карбоксилатных ионных сшивок. Бурые угли с повышенным содержанием кальций-карбоксилатных сшивок (концентрация Са больше 0.8%) имели жесткую надмолекулярную структуру, в которой физическая диффузия ТГФ осложнялась стерическими эффектами. При меньшем содержании кальция (0.2–0.8%) диффузия полностью соответствовала “фиковской”, а в углях, не содержащих ионных сшивок, преимущественно

за счет релаксационных колебаний фрагментов структуры.

Отмеченные результаты свидетельствуют о том, что учет особенностей физической структуры углей является необходимым условием для адекватного описания их химических и технологических свойств, однако изучению этих вопросов посвящено сравнительно мало работ.

В настоящей статье представлены результаты исследования особенностей молекулярного строения углей ряда метаморфизма по данным ИК-спектроскопии и надмолекулярного строения по данным рентгеновской дифракции и набухания в органических растворителях с различными химическими свойствами и размером молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы углей отбирали на месторождениях Кузнецкого, Канско-Ачинского, Иркутского бассейнов, месторождений Тывы (Каа-Хемское и Чаданское), а также ряде месторождений Монголии (Багануур, Шивеово, Нарийнсухайт и Тавантолгой). В опытах использовали измельченные (фракция менее 0.5 мм) и высушенные в вакуумном шкафу пробы.

Элементный анализ углей осуществляли на анализаторе *FlashEATM1112*. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре *Bruker Tensor-27*. Препараты для съемки готовили в матрице KBr.

Особенности надмолекулярной организации углей характеризовали по данным рентгенодифракционного анализа и набухания в растворителях. Дифрактограммы снимали на дифрактометре *PANalyticalX'PertPRO* в CuK_α – излучении в диапазоне углов 2θ от 5° до 70° . Препараты для съемки готовили набивкой измельченного образца в кюветы диаметром 25 мм. Обработку дифрактограмм и расчет параметров пространственной структуры органической массы углей проводили согласно методическим рекомендациям, описанным в литературе [20–22].

При изучении процесса набухания углей в качестве растворителей использовали полярный хиолин, слабо полярный тетрагидрофуран (ТГФ) (значения диэлектрической проницаемости 9.0 и 7.6 и дипольных моментов 2.18 и 1.63 D соответственно) и неполярный биароматический 1-метилнафталин (1МН). Степень набухания (Q) определяли волюметрическим методом по отношению высоты столба набухшего угля в ампуле к высоте столба сухого угля перед добавлением растворителя. Перед каждым измерением ампулы центрифугировали при скорости вращения 3000 об./мин. После измерения содержимое ампулы встряхивали. За изменением высоты столба следили в течение нескольких суток до установления постоянного значения. Погрешность опре-

деления величины Q по результатам 3–4 измерений составляла не более ± 0.02 отн. ед.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики химического состава и технических показателей отобранных образцов расширенной серии различных углей приведены в табл. 1. Все угли относились к витринитовому типу (содержание витринита не менее 70%) с содержанием углерода от 70.9 до 89.6%, выходом летучих веществ от 44.8 до 20.6%. Концентрация кислорода составляла от 2.0 мас. % (в высокометаморфизованных каменных) до 23.1 мас. % (в бурых), серы менее 1.0%, азота от 0.3 до 2.7% (для большинства образцов не превышала 2%). Большинство углей (за исключением трех образцов) имели небольшое количество минеральных веществ (11.2% менее). Таким образом, отобранные для исследования образцы представляли регулярную серию ряда углефикации от бурого до высокометаморфизованных каменных марок К и ОС.

Характеристика молекулярного строения углей по ИК-спектрам. На рис. 1 показаны ИК-спектры для ряда образцов углей разных марок. Во всех спектрах присутствуют полосы поглощения (п.п.) в области $2950\text{--}2750\text{ см}^{-1}$; $1440\text{--}1450$ и 1375 см^{-1} , обусловленные, соответственно, валентными и деформационными колебаниями С–Н-связей в алифатических фрагментах. Полосы в области 3030 см^{-1} ; 1600 см^{-1} и в области $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие ароматических структур. Распределение интенсивностей п. п. в области $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ зависело от типа угля, однако их детальное описание, как и полос в области $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, затруднено из-за присутствия силикатных и алюмосиликатных минералов с Si–O- и Al–O-связями, которые поглощают в той же спектральной области. В спектрах бурых и низкометаморфизованных каменных углей присутствуют интенсивные полосы с максимумом при 3400 см^{-1} и в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, что указывает на значительное содержание водородо-связанных фенольных гидроксидов и карбонильных, карбоксильных и сложноэфирных групп соответственно. В спектрах высокометаморфизованных каменных углей эти полосы выражены в меньшей степени.

Полосы поглощения в характеристичной области $2750\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ подвергали разложению на отдельные Гауссовы составляющие в соответствии с рекомендациями [23–25]. Примеры разложения для четырех образцов углей ряда метаморфизма показаны на рис. 2. По результатам разложения определяли ароматичность углей по водороду H_{ar} (т.е. долю ароматических атомов водорода по отношению к суммарному содержанию

Таблица 1. Перечень образцов углей и характеристика их состава и технических показателей

| Уголь | Марка угля | Технический анализ, мас. % | | Элементный состав, мас. % на ОМУ | | | | |
|-------------------------------------|------------|----------------------------|-----------|----------------------------------|-----|-----|-----|------|
| | | A^d | V^{daf} | С | Н | N | S | O* |
| Угли месторождений Восточной Сибири | | | | | | | | |
| BC1 | 2Б | 7.7 | 44.8 | 72.0 | 5.1 | 0.3 | 0.3 | 21.5 |
| BC2 | 2Б | 6.5 | 44.7 | 71.0 | 4.9 | 0.7 | 0.3 | 23.1 |
| BC3 | Д | 18.7 | 45.5 | 76.0 | 5.5 | 1.4 | 0.7 | 16.4 |
| BC4 | Г | 7.5 | 44.0 | 75.7 | 5.1 | 1.7 | 0.6 | 17.5 |
| Угли месторождений республики Тыва | | | | | | | | |
| РТ1 | Г | 8.2 | 45.2 | 78.0 | 6.0 | 1.2 | 0.3 | 14.5 |
| РТ2 | ГЖ | 5.6 | 35.8 | 84.7 | 5.5 | 1.3 | 0.6 | 7.9 |
| Угли месторождений Кузбасса | | | | | | | | |
| КБ1 | Г | 5.7 | 42.3 | 82.9 | 6.0 | 2.3 | 0.3 | 8.5 |
| КБ2 | ГЖ | 3.4 | 38.7 | 85.4 | 5.9 | 1.1 | 0.3 | 7.3 |
| КБ3 | ГЖ | 6.3 | 38.7 | 86.6 | 5.7 | 1.0 | 0.7 | 6.0 |
| КБ4 | ГЖ | 3.8 | 40.6 | 85.5 | 6.1 | 1.1 | 0.3 | 7.0 |
| КБ5 | ГЖ | 9.6 | 38.4 | 86.7 | 5.5 | 1.1 | 1.2 | 5.5 |
| КБ6 | Ж | 11.2 | 34.5 | 87.5 | 5.6 | 0.9 | 0.5 | 5.5 |
| КБ7 | К | 7.0 | 19.4 | 90.0 | 4.6 | 2.0 | 1.4 | 2.0 |
| КБ8 | ОС | 6.1 | 20.6 | 89.6 | 4.8 | 1.9 | 0.3 | 3.4 |
| КБ9 | Ж | 25.9 | 37.5 | 86.0 | 5.8 | 2.7 | 0.5 | 5.0 |
| КБ10 | Ж + К | 10.7 | 32.0 | 87.0 | 5.2 | 1.5 | 0.4 | 5.9 |
| Угли месторождений Монголии | | | | | | | | |
| PM1 | 2Б | 5.1 | 44.7 | 70.9 | 5.2 | 1.0 | 0.5 | 22.4 |
| PM2 | Д | 18.7 | 44.8 | 73.1 | 4.3 | 1.0 | 0.9 | 20.7 |
| PM3 | ГЖ | 6.8 | 36.1 | 84.4 | 4.9 | 1.1 | 0.8 | 8.8 |
| PM4 | КЖ | 8.2 | 27.7 | 87.8 | 5.2 | 1.2 | 0.4 | 5.4 |

*Рассчитано по разности.

ароматического и алифатического водорода), аналогичный показатель C_{ar} по углероду и соотношение числа CH_3/CH_2 -групп, отражающее длину алифатических цепей. Ароматичность по водороду H_{ar} оценивали по отношению интегральной интенсивности п. п. в области $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (A_{ar}) (валентные колебания ароматических С–Н-связей) и в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ (A_{al}) (валентные колебания алифатических С–Н-связей). Соответствующий показатель ароматичности C_{ar} по углероду оценивали аналогично [26] с учетом элементного состава и полученных из H_{ar} значений H_{al}/H . Соотношение CH_3/CH_2 -групп определяли по отношению интенсивностей п. п. при 2960 и 2920 см^{-1} . При оценке указанных показателей учитывали [23, 27], что отно-

шение коэффициента экстинкции для валентных колебаний ароматических С–Н-связей к коэффициенту экстинкции для алифатических С–Н-связей для углей составляет в среднем 0.2 , а для С–Н-связей в CH_2 - и в CH_3 -группах – 0.5 . Расчет проводили по уравнениям.

$$H_{ar} = \frac{A_{ar}/0.2A_{al}}{1 + (A_{ar}/0.2A_{al})}, \quad (1)$$

$$C_{ar} = 1 - \frac{\frac{H_{al}}{H}}{\frac{H_{al}}{H} + \frac{C}{C_{al}}}, \quad (2)$$

$$\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} = 0.5 \frac{A_{2955}}{A_{2923}}. \quad (3)$$

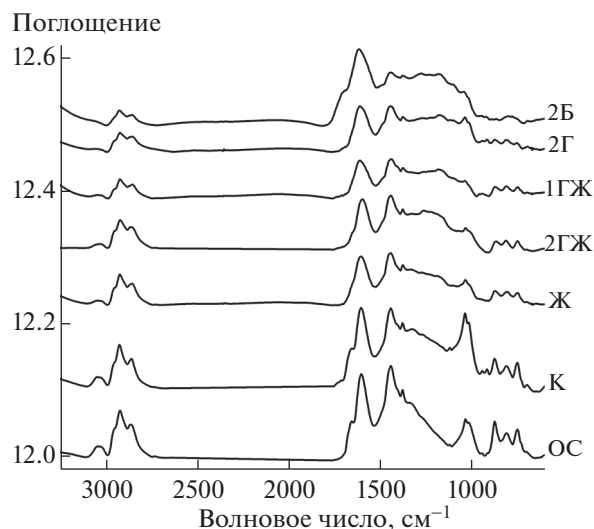


Рис. 1. ИК-спектры для углей разной степени углефикации.

Показатель степени конденсированности ароматических структур (СК) рассчитывали по модифицированному уравнению Ван-Кревелена [2, 28, 29] вида:

$$СК = 2 - f_a - \frac{Н}{С},$$

где f_a – ароматичность угля; $Н/С$ – атомное отношение по данным элементного анализа.

Расчитанные из ИК-спектров показатели молекулярного строения расширенной серии углей представлены в табл. 2. Отметим, что ранее [30] было показано, что для углей и полученных из них растворимых веществ показатели ароматичности по углероду и водороду, определенные из ИК-спектров, хорошо совпадали с величинами, определенными из 1Н - и $^{13}С$ ЯМР-спектров. Из данных табл. 2 видно, что использованные угли значительно различаются по показателям ароматичности, степени конденсированности ароматических структур и величинам отношения $СН_3/СН_2$, что отражает особенности их молекулярного строения.

На рис. 3 данные по ароматичности углей и степени конденсированности представлены в виде графической зависимости от содержания $С^{daf}$ (степени метаморфизма). Наблюдается увеличение ароматичности и степени конденсированности со стадией углефикации, что отмечалось в ряде публикаций, в том числе по данным спектров $^{13}С$ ЯМР [1, 31, 32]. Прогрессирующий рост ароматичности по углероду и водороду наблюдается при переходе к углям с $С^{daf}$ более 83%. При этом нарастание конденсированных ароматических

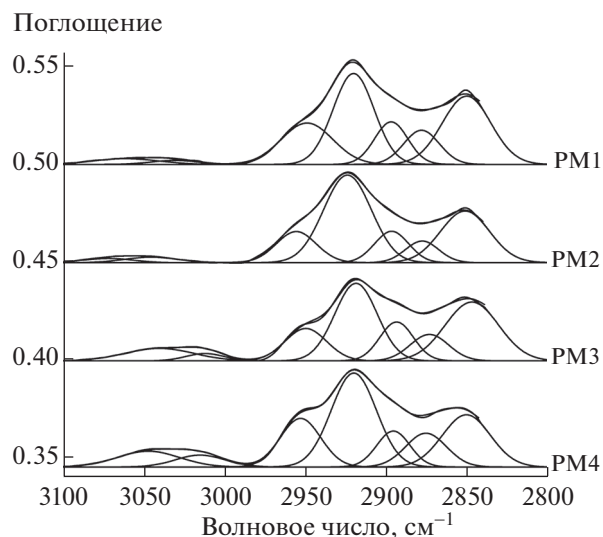


Рис. 2. Примеры разложения полос поглощения в области 2800–3100 $см^{-1}$.

структур происходит в несколько этапов. Первый этап увеличения степени конденсированности происходит при переходе от бурых углей к низко-

Таблица 2. Показатели молекулярного строения углей по данным ИК-спектров

| Уголь | Индекс ароматичности | | Степень конденсированности | $СН_3/СН_2$ |
|-------|----------------------|----------|----------------------------|-------------|
| | $С_{ar}$ | $Н_{ar}$ | | |
| BC1 | 0.65 | 0.17 | 0.28 | 0.28 |
| BC4 | 0.64 | 0.17 | 0.38 | 0.25 |
| BC3 | 0.65 | 0.19 | 0.32 | 0.23 |
| PT1 | 0.63 | 0.21 | 0.31 | 0.30 |
| PT2 | 0.71 | 0.23 | 0.44 | 0.26 |
| KB1 | 0.67 | 0.22 | 0.38 | 0.27 |
| KB2 | 0.71 | 0.29 | 0.40 | 0.24 |
| KB3 | 0.73 | 0.31 | 0.43 | 0.29 |
| KB4 | 0.67 | 0.23 | 0.41 | 0.25 |
| KB5 | 0.74 | 0.31 | 0.45 | 0.18 |
| KB6 | 0.73 | 0.28 | 0.45 | 0.24 |
| KB7 | 0.83 | 0.46 | 0.54 | 0.29 |
| KB8 | 0.82 | 0.45 | 0.51 | 0.30 |
| KB9 | 0.73 | 0.28 | 0.42 | 0.20 |
| PM1 | 0.66 | 0.19 | 0.22 | 0.29 |
| PM3 | 0.76 | 0.36 | 0.47 | 0.20 |
| PM4 | 0.76 | 0.41 | 0.48 | 0.23 |

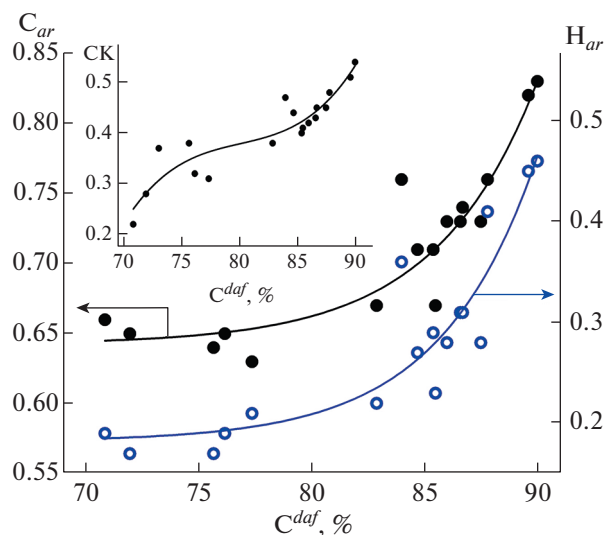


Рис. 3. Изменение ароматичности углей и конденсированности (СК) ароматических структур в ряду метаморфизма.

метаморфизованным каменным, второй — при переходе к углям с C^{daf} более 83%.

Надмолекулярное строение углей. Дифрактограммы углей содержали широкие рефлексы в области углов 2θ от 7 до 34° и в области от 34 до 52° , обусловленные определенным меж- и внутримолекулярным упорядочением фрагментов органической массы соответственно. На рис. 4 в качестве примера приведены фрагменты дифрактограмм для трех представительных образцов различных углей. Во всех случаях широкий асимметричный рефлекс в области 2θ от 7 до 34° наилучшим образом описывался суперпозицией трех Гауссиан, которые обычно приписывают [1, 21,

33] к сравнительно упорядоченной графитоподобной компоненте ($C_{\text{граф}}$ с максимумом около $2\theta = 25^\circ$), представляющей пачки из упакованных плоских полиароматических фрагментов ОМУ, и к двум малоупорядоченным γ -компонентам (максимумы при $2\theta \approx 17-20^\circ$ и $9-15^\circ$), расположенным на периферии пакетов.

Результаты количественной обработки дифрактограмм представлены в табл. 3. В углях низкого ранга (в бурых и низкометаморфизованных каменных) основная часть органической массы (более 65%) представлена неупорядоченными γ -структурами (преимущественно γ_1 -компонентой) с долей упорядоченных графитоподобных пакетных структур $C_{\text{граф}}$ менее 40%. С увеличением стадии метаморфизма (содержания углерода) увеличивается доля графитоподобной компоненты (в основном за счет уменьшения γ_1 -компоненты). Полученные результаты согласуются с данными, опубликованными в работах авторов [21, 34–36]. Отметим, что, как видно из рис. 5, в углях с C^{daf} менее 80% увеличение доли графитоподобной компоненты и числа графеновых слоев-ламелей в пакетах сравнительно невелико, прогрессирующий рост начинается при содержании углерода более 80–82%. Наблюдается синхронное изменение доли графитоподобной компоненты $C_{\text{граф}}$ (рис. 5) и степени конденсированности ароматических циклов (СК) (рис. 4). Отметим, что это соответствует также характеру изменения доли ароматического углерода внутри ароматических кластеров по данным ^{13}C ЯМР [37].

Малоупорядоченные структуры γ_1 -компоненты отличались рыхлой упаковкой со средним расстоянием между структурными элементами от 6.1 до 6.8 Å.

Распространено мнение, что доля графитоподобной компоненты ($C_{\text{граф}}$) в угле характеризует

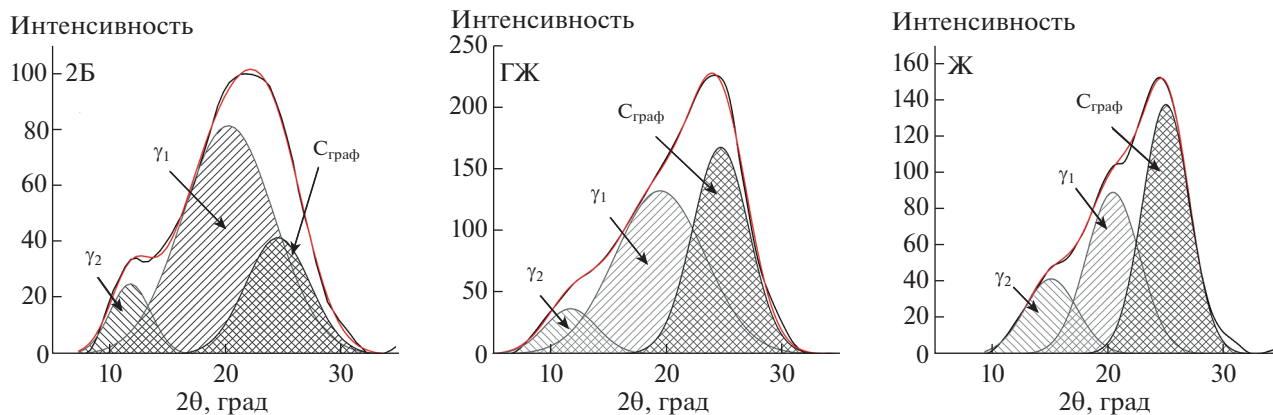


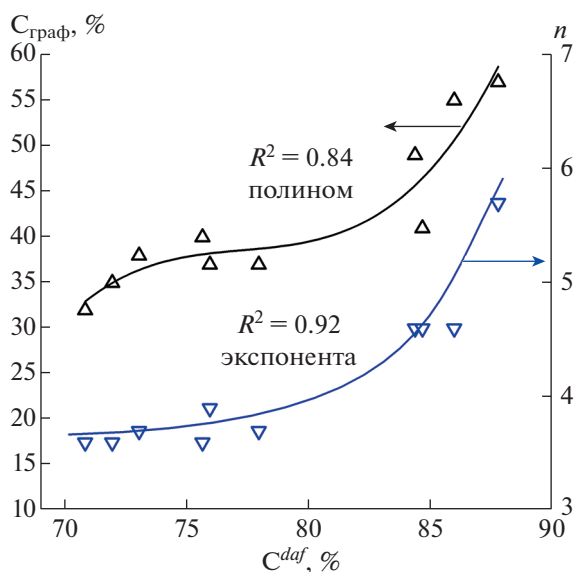
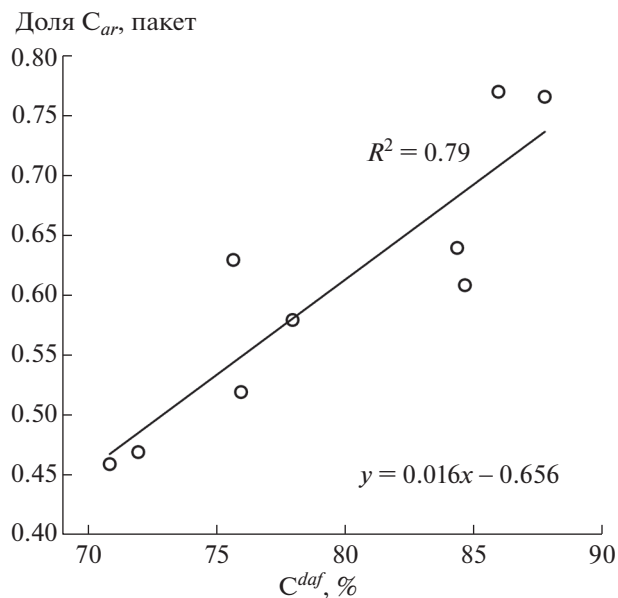
Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм для углей марок 2Б, ГЖ и Ж.

Таблица 3. Доля графитоподобной компоненты и ее структурные параметры для углей ряда метаморфизма

| Уголь | Марка угля | Доля графитоподобной компоненты, $C_{\text{граф}}$, % | Показатель строения графитоподобной компоненты | | | |
|-------|------------|--|--|-----|-------|-------|
| | | | d , Å | n | L_c | L_a |
| PM1 | 2Б | 30 | 3.64 | 3.6 | 9.6 | 22.9 |
| BC1 | 2Б | 35 | 3.69 | 3.6 | 9.8 | 22.5 |
| BC3 | Д | 37 | 3.66 | 3.9 | 10.6 | 21.9 |
| BC4 | Г | 40 | 3.74 | 3.6 | 9.8 | 29.3 |
| PT1 | Г | 37 | 3.74 | 3.7 | 10.1 | 27.5 |
| PM3 | ГЖ | 49 | 3.62 | 4.6 | 13.2 | 24.0 |
| PT2 | ГЖ | 41 | 3.61 | 4.6 | 13.0 | 18.8 |
| KB9 | Ж + К | 55 | 3.58 | 4.4 | 12.0 | 15.1 |
| PM4 | КЖ | 57 | 3.66 | 5.7 | 17.3 | 20.7 |

степень его ароматичности. Сопоставление значений $C_{\text{граф}}$ (табл. 3) и ароматичности $C_{\text{ар}}$, определенной по ИК-спектрам (табл. 2), показывает, что во всех случаях величины $C_{\text{ар}}$ значительно больше, чем $C_{\text{граф}}$. При принятом допущении [1, 21, 28] это может означать, что только часть ароматического углерода находится в составе плоских полиароматических фрагментов в пачках.

В бурых углях пачки содержат менее половины всех ароматических атомов углерода (рис. 6), большая часть находится, по-видимому, в малых и/или сильно замещенных ароматических фрагментах в составе неупорядоченных γ -компонент на периферии пакетов. С ростом степени углефикации все большая доля ароматического углерода входит в состав пакетных структур. В углях ма-

**Рис. 5.** Изменение содержания графитоподобной компоненты ($C_{\text{граф}}$) и числа слоев (n) в пакетах в зависимости от содержания углерода в углях.**Рис. 6.** Изменение доли ароматических атомов углерода в составе графитоподобных пакетов в зависимости от стадии метаморфизма угля.

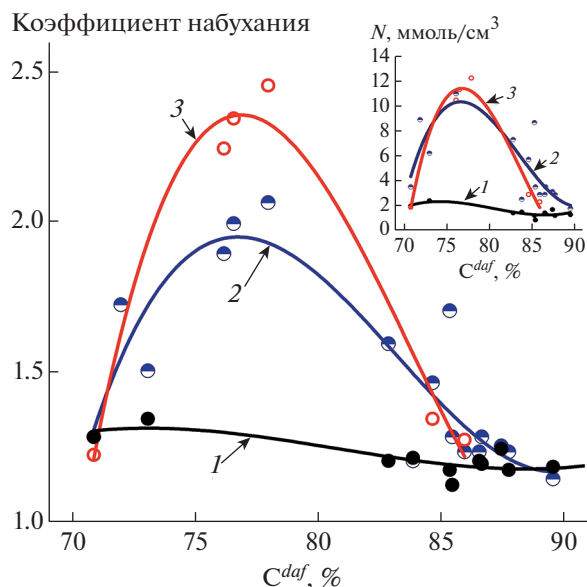


Рис. 7. Коэффициенты набухания углей в 1-метилнафталине (1), ТГФ (2), хинолине (3) и число внедрившихся в уголь молекул растворителя (N) в зависимости от содержания углерода в углях.

рок Ж и КЖ в пакетах находится более 75% всех ароматических атомов углерода (рис. 6). Установленные закономерности распределения ароматического углерода между аморфной и упорядоченной фрагментами ОМУ согласуются с данными [21, 28].

Таким образом, полученные данные показывают, что формирование надмолекулярного строения углей по мере метаморфизма происходит в несколько этапов. На первом этапе рост доли упорядоченных структур в виде пакетов поликонденсированных ароматических циклов происходит в основном за счет преобразования неупорядоченной γ_1 -компоненты. В углях с содержанием углерода более 80% происходит укрупнение ароматических пакетов за счет увеличения числа слоев.

Набухание углей в растворителях. Процесс набухания углей в использованных растворителях протекал от 1 до 3 сут, равновесное состояние достигалось обычно в течение 1–2 сут. Полученные равновесные величины коэффициента набухания в ТГФ, хинолине и 1-метилнафталине приведены на рис. 7 в зависимости от содержания углерода в угле. Наблюдается экстремальный характер зависимости, что может быть связано с особенностями состава, типа межмолекулярных связей в органической массе углей и специфичностью взаимодействия молекул растворителей с функциональными группами. В среде полярных растворителей ТГФ и хинолина максимальную способность к набуха-

нию проявляют низкометаморфизованные каменные угли с содержанием углерода 76–78%. Это свидетельствует о том, что эти угли отличаются наибольшей плотностью межмолекулярных связей, которые могут разрушаться под действием растворителей (ТГФ и хинолина) при комнатной температуре.

Рисунок 7 показывает, что степень набухания угля зависит также от типа растворителя. В среде хинолина с повышенными значениями дипольного момента и диэлектрической проницаемости достигаются наиболее высокие степени набухания (Q до 2.3–2.4). Существенно меньше степень набухания в ТГФ, в 1-МН оно незначительно.

По приросту объема набухшего угля с учетом значений мольного объема растворителя (V) были сделаны оценки числа (N) внедрившихся в уголь молекул по формуле $N = (Q_{eq} - 1)/V$. Из приведенной на рис. 7 вставки видно, что в набухший уголь внедряется почти одинаковое число молей хинолина и ТГФ, несмотря на разные размеры молекул, значения дипольного момента и диэлектрической проницаемости. При допущении равной стехиометрии реакции взаимодействия молекул растворителей с активными группами углей это может означать, что ТГФ и хинолин проявляют одинаковую способность в разрушении межмолекулярных взаимодействий в различных углях. Молекулы 1-МН отличаются очень низкой активностью.

При анализе кинетических особенностей набухания использовали обобщенное кинетическое уравнение [12] вида:

$$(Q_t - 1)/(Q_{eq} - 1) = kt^n, \quad (4)$$

где Q_t – степень набухания в момент времени t , Q_{eq} – равновесная величина набухания, k – константа скорости процесса, n – экспериментальный показатель, отражающий особенности состава и надмолекулярного строения органической массы углей, механизм проникновения молекул растворителя в объем [12]. При физической диффузии по закону Фика величина n близка к 0.5, в случае диффузии, обусловленной релаксационными колебаниями фрагментов структуры, – к 1.0.

На рис. 8 приведены кинетические зависимости набухания углей в ТГФ и хинолине для начальных стадий (при степенях набухания менее 50%) в координатах $\lg(Q_t - 1)/(Q_{eq} - 1)$ от $\lg t$. Из представленных кинетических зависимостей видно, что начальные стадии набухания описываются прямыми линиями с разными углами наклона. Рассчитанные по углу наклона величины n приведены в табл. 4. Полученные величины n варьируют от 0.15 до 0.60, что указывает на разный

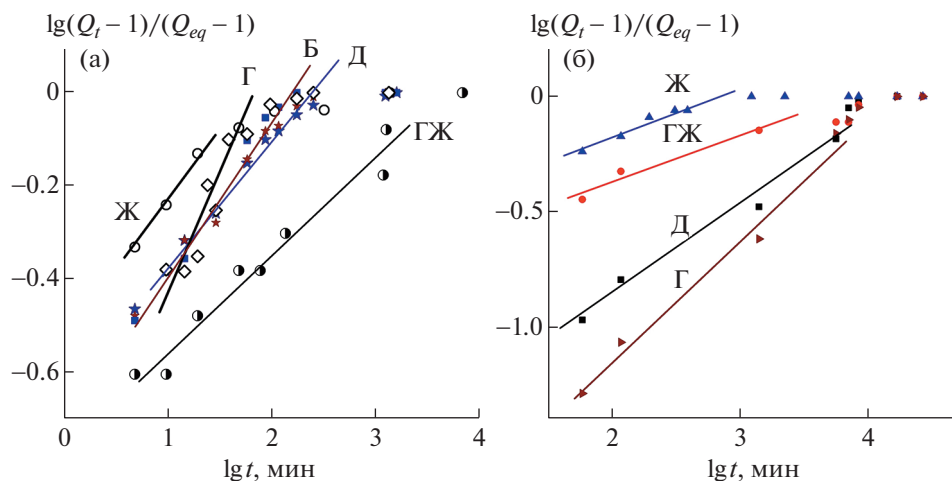


Рис. 8. Кинетика набухания в ТГФ (а) и хинолине (б) углей разной стадии метаморфизма.

механизм диффузии растворителей в различных углях. При набухании газового угля в среде ТГФ и хинолина показатель n находится в пределах 0.60–0.53, что близко к величине 0.5, характерной для “фиковского” механизма проникновения молекул растворителей в объем ОМУ по открытым порам. Для каменных углей более низкой и более высокой стадии метаморфизма, а также для бурого угля показатели n отличаются аномально низкими величинами, не согласующимися с рассмотренными выше моделями. Такой тип транспорта молекул может быть обусловлен “псевдофиковской” диффузией, осложненной стерическими ограничениями пористой структуры. В этом случае эффективный коэффициент диффузии может зависеть от размера и конфигурации пор и по мере проникновения в объем ОМУ может уменьшаться из-за стерических ограничений и необходимости обходить плотные структурные образования и диффундировать по более рыхлой аморфной части ОМУ.

Таблица 4. Величины показателя n в уравнениях кинетики набухания углей в ТГФ и хинолине

| Уголь | Марка угля | ТГФ | Хинолин |
|-------|------------|------|---------|
| BC1 | Б | 0.30 | 0.15 |
| BC3 | Д | 0.29 | 0.40 |
| PT1 | Г | 0.60 | 0.53 |
| PT2 | ГЖ | 0.24 | 0.25 |
| KB9 | Ж | 0.30 | 0.24 |

ВЫВОДЫ

Методом ИК-спектроскопии определены показатели молекулярного строения бурых и каменных углей ряда метаморфизма. Прогрессивное нарастание ароматичности по углероду и водороду и степени конденсированности ароматических структур происходит при переходе к углям с содержанием углерода более 83%.

Пространственная структура органической массы углей содержит три компонента, различающиеся степенью упорядоченности. В углях низкого ранга доля упорядоченных графитоподобных пакетных структур составляет менее 40%, основная часть представлена неупорядоченной γ_1 -компонентой. С увеличением стадии метаморфизма увеличивается доля графитоподобной компоненты и нарастает число слоев в пакетах.

Установлено синхронное изменение доли графитоподобной компоненты и степени конденсированности ароматических циклов и что в графитоподобных пакетах содержится только часть ароматических атомов углерода. Прогрессивное развитие графитоподобной компоненты с конденсированными ароматическими структурами происходит в углях с содержанием углерода более 80–82%. В каменных углях марок Ж и КЖ в составе ароматических пакетных структур находится более 75% всех ароматических атомов углерода.

По данным кинетики набухания в ТГФ, хинолине и 1-метилнафталине установлены особенности ассоциативных связей в углях и механизма диффузии молекул в органической массе. Показано, что степень набухания углей находится в экстремальной зависимости от стадии метаморфизма, максимальной способностью к набуха-

нию отличаются низкометаморфизованные каменные угли с содержанием углерода 76–78%, транспорт молекул ТГФ и хинолина в объем органической массы газового каменного угля осуществляется путем физической диффузии по открытым порам в соответствии с законом Фика. В случае бурого угля, низкометаморфизованного каменного угля марки Д и спекающихся каменных углей марок ГЖ и Ж молекулярная физическая диффузия осложнена стерическими ограничениями микрпористой структуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Speight J.G.* Handbook of Coal Analysis, 2nd Ed. John Wiley and Sons, 2015. 368 p.
2. *Van Krevelen B.D.* Coal. Typology-Chemistry-Physics-Constitution. Amsterdam: Elsevier, 1993. 979 p.
3. *Кричко А.А., Гагарин С.Г., Макарьев С.С.* // ХТТ. 1993. № 6. С. 27.
4. *Скрипченко Г.Б.* // ХТТ. 2009. № 6. С. 7. [Solid Fuel Chemistry, 2009, vol. 43, № 6, P. 333. <https://doi.org/10.3103/S0361521909060019>]
5. *Walker P.L., Jr., Verma S.K., Rivara-Utrilla J., Davis A.* // Fuel. 1988. V. 67. P. 1615. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90204-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90204-9)
6. *Prinz D., Pyckhout-Hintzen W., Littke R.* // Fuel 2004. V. 83. P. 547. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.09.006>
7. *Исмагилов З.Р., Шикина Н.В., Журавлева Н.В., Потоккина Р.Р., Теряева Т.Н., Керженцев М.А.* // ХТТ. 2014. № 4. С. 3. [Solid Fuel Chemistry. vol. 48, № 4, P. 215. <https://doi.org/10.3103/S0361521914040053>. <https://doi.org/10.7868/S0023117714040057>]
8. *Nie B., Liu X., Yang L., Meng J., Li X.* // Fuel. 2015. V. 158. P. 908. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.050>
9. *Alexeev A.D., Vasilenko T.A., Ulyanova E.V.* // Fuel. 1999. V. 78. P. 635. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00198-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00198-7)
10. *Liu T., Zhao Y., Noraei D.* // Front. Earth Sci. 2021. V. 9. P. 1. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.785913>
11. *Ланидус А.Л., Гольмалиев А.М., Жагфаров Ф.Г., Яркова Т.А.* // ХТТ. 2022. № 5. С. 32. [Solid Fuel Chemistry. vol. 56, № 5, P. 342. <https://doi.org/10.3103/S0361521922330011> <https://doi.org/10.31857/S0023117722050061>]
12. *Sperling L.H.* Introduction to physical polymer science. New Jersey: Wily-InterScience. 2006. 845 p.
13. *Hall P.J., Thomas K.M., Marsh H.* // Fuel. 1992. V. 71. P. 1271. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90053-Q](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90053-Q)
14. *Ndaji F.E., Thomas K.M.* // Fuel. 1995. V. 74. P. 842. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00011-S](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00011-S)
15. *Ndaji F.E., Thomas K.M.* // Fuel. 1993. V. 72. P. 1525. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90010-Y](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90010-Y)
16. *Aida T.* // Energy and Fuels. 1991. V. 5. P. 79. <https://doi.org/10.1021/ef00025a013>
17. *Кузнецов П.Н.* // ХТТ. 2013. № 6. С. 19. [Solid Fuel Chemistry, 2013, vol. 47, No. 6, P. 329. <https://doi.org/10.3103/S0361521913060062> <https://doi.org/10.7868/S0023117713060066>]
18. *Кузнецов П.Н.* // ХТТ. 1998. № 3. С. 53.
19. *Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И.* // ХТТ. 2008. № 6. С. 57. [Solid Fuel Chemistry, 2008, vol. 42, No. 6, P. 373. <https://doi.org/10.3103/S0361521913060062>]
20. *Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е.* Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. Киев: Наук. думка. 1988. 192 с.
21. *Lu L., Sahajwalla V., Kong C., Harris D.* // Carbon. 2001. V. 39. P. 1821. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00318-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00318-3)
22. *Королев Ю.М., Гладун Т.Г., Гагарин С.Г.* // ХТТ. 2003. № 2. С. 14.
23. *Sobkowiak M., Painter P.* // Fuel. 1992. V. 71. P. 1105. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90092-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90092-3)
24. *Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.* // Fuel. 2001. V. 80. P. 41. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00057-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00057-0)
25. *Solomon P.R., Carangelo R.M.* // Fuel. 1988. V. 67. P. 949. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90095-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90095-6)
26. *Supalukhari S., Larkins F.P., Redlich P., Jackson W.R.* // Fuel Process. Technol. 1989. V. 23. P. 47. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(89\)90043-X](https://doi.org/10.1016/0378-3820(89)90043-X)
27. *Guillén M.D., Iglesias M.J., Domínguez A., Blanco C.G.* // Fuel. 1995. V. 74. P. 1595. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00139-V](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00139-V)
28. *Li K., Khanna R., Zhang J., Barati M., Liu Z., Xu T., Yang T.* // Energy & Fuels. 2015. V. 29. P. 7178. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02064>
29. *Sfifi H., Legrand A.P.* In: Advanced Methodologies in Coal Characterization. Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 115.
30. *Кузнецов П.Н., Авид Будебазар* // Информ. Бюлл. Международное сотрудничество: Россия-Монголия о деятельности Российского фонда фундаментальных исследований. Специальный выпуск.

2022. № 2. С. 36. URL: https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_2130405 (дата обращения: 20.12.2022).
31. *Yoshida T., Maekawa Y.* // *Fuel Proc. Tech.* 1987. V. 15. P. 385.
[https://doi.org/10.1016/0378-3820\(87\)90060-9](https://doi.org/10.1016/0378-3820(87)90060-9)
32. *Журавлева Н.В., Хабибулина Е.Р., Исмаилов З.Р., Потоккина Р.Р., Созинов С.А.* // *ХИУР.* 2016. Т. 24. С. 355.
<https://doi.org/10.15372/KhUR20160310>
33. *Korolev Yu.M., Gagarin S.G.* // *Solid Fuel Chemistry.* 2003. № 3. P. 11.
34. *Haenel M.W.* // *Fuel.* 1992. V. 71. I. 11. P. 1211.
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(92\)90046-Q](https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90046-Q)
35. *Popova A.N., Fedorova N.I., Ismagilov Z.R.* // *Coke and Chemistry.* 2020. V. 63. P. 57.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X20020088>
36. *Скрипченко Г.Б., Никифорова Д.В.* // *ХТТ.* 1996. № 3. С. 31.
37. *Solum M.S., Pugmire R.J., Grant D.M.* // *Energy & Fuels.* 1989. V. 3. P. 187.
<https://doi.org/10.1021/ef00014a012>