

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНОГО УГЛЯ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

© В. Г. Смирнов¹, В. В. Дырдин¹, А. Ю. Манаков^{2*},
Н. И. Федорова³, Н. В. Шикина⁴, З. Р. Исмагилов^{3,4}

¹ Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева,
650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28

² Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

³ Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ угля и углехимии,
650000, г. Кемерово, Советский пр., д. 18

⁴ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

* E-mail: manakov@niic.nsc.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2019 г.

После доработки 7 июня 2019 г.

Принята к публикации 26 июня 2019 г.

Исследована пористость восьми образцов природных углей, у которых в ряду возрастания степени метаморфизма содержание углерода в органической массе увеличивается от 80 до 93%, а кислорода уменьшается от 14 до 2%. Использованы методы низкотемпературной сорбции азота и ртутной порометрии, а также исследована изотерма сорбции воды (+27°C). На основе каждого метода рассчитан объем пор, емкость моно слоя при сорбции воды и сорбции азота, вычислена площадь поверхности пор. По уравнению сорбции Денна рассчитано количество прочно- и слабосвязанной воды, сорбированной каждым образцом, и показано, что количество прочносвязанной воды монотонно зависит от количества кислорода в органической массе. Для исследованных образцов природного угля объем сорбированной воды близок к суммарному объему пор, определенному методом ртутной порометрии, и на порядок превосходит объем пор, измеренный методом низкотемпературной сорбции азота. Обсуждаются причины наблюдаемого несоответствия.

Ключевые слова: сорбция воды; сорбция метана; природный уголь; порометрия; диффузия

DOI: 10.1134/S0044461819100116

При формировании природного угля из растительных остатков происходит обуглероживание органической массы, сопровождающееся потерей кислород- и водородсодержащих групп. Из угольного пласта в процессе созревания угля выделяются углекислый газ, метан, легкие углеводороды, водород и другие газы, а также вода. Под влиянием геологических условий, к которым относятся высокие механические напряжения в пласте, а также газовое давление и

температура, формируются химическая структура органической массы угля и внутренняя текстура пор [1–4]. Актуальной задачей является исследование физико-химических свойств углей и текстуры внутренней поверхности угольных пор [1–6]. Данные свойства влияют на сорбцию природными углями жидких и газообразных веществ и могут иметь определяющее значение для разработки технологий комплексной переработки угля, извлечения из природного угля

ценных химических компонентов и добычи метана из угольных пластов. Изучение текстуры пор природного угля проводится методами низкотемпературной сорбции азота либо сорбцией других газов при низких и комнатных температурах, а также методом ртутной порометрии [7–15]. Часто в ряду увеличения степени метаморфизма природного угля обнаруживается U-образная зависимость [15, 16] сорбционной емкости углей, причем низкая сорбционная емкость углей средних степеней метаморфизма обусловлена в основном наполненностью пор смолистыми веществами, выделяющимися при превращениях угольного вещества.

Для процессов коксования существенное значение имеет количество свободной и связанной воды [16–22], содержащейся в образцах природного угля. Присутствие воды в угле изменяет его сорбционные и фильтрационные свойства. Бурые угли в естественном состоянии содержат от 20 до 60 мас% влаги, что существенно снижает эффективность их сжигания и соответственно затрудняет их использование в виде топлива. Для каменных углей и антрацитов максимальное количество сорбированной воды составляет 5–10 мас%. Свойства сорбированной углем воды изучаются методами ЯМР [17–20] и адсорбционными методами [20, 21]. Чтобы описать изотерму сорбции воды на углеродных материалах [20, 21], применяют, в частности, модель Дента, позволяющую разделить вклад сорбционных центров двух типов, различающихся энергией взаимодействия сорбент–сорбат [16–22]. Центрами первого типа, с высокой энергией связи ($47\text{--}54\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), являются гидрофильные участки поверхности угля, такие как кислородсодержащие функциональные группы типа CO , COOH , OH . Согласно современным представлениям, эти функциональные группы угля находятся на периферии макромолекул, тем самым формируя полярную поверхность микро- и мезопор угольного вещества. Адсорбированную на этих центрах воду и называют прочносвязанной. Поверхность прочносвязанной воды может сорбировать дополнительные порции воды и выступает в качестве центров сорбции второго типа. Такая вода называется слабосвязанной и характеризуется энергией ($44\text{--}47\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), близкой к теплоте конденсации воды в жидкость [17–21].

Свойства связанной углями воды существенно отличаются от свойств объемной воды. Так, в работах [23–26] для нескольких образцов природного угля изучено влияние типа адсорбированной воды на способность этой воды образовывать газовые гидраты. Показано, что образовывать гидраты может только слабосвязанная вода. Интересно отметить,

что в исследованных углях оба типа воды являются незамерзающими, т. е. четкого фазового перехода вода–лед для них не фиксируется. Можно отметить, что в работах [25–28] обсуждается возможное влияние метана, выделяющегося при разложении газовых гидратов, а также метана, находящегося в виде твердого раствора в угле, на газодинамические явления в краевой зоне угольных пластов. В работах [19, 29] показано, что для образцов угля в ряду метаморфизма сорбционная емкость по воде и диоксиду углерода монотонно зависит от содержания кислорода в органической массе, а количество прочносвязанной воды линейно зависит от концентрации поверхностных функциональных групп угля.

От текстуры пор и внутреннего пространства угля зависит диффузионная проницаемость угля, которую можно определить по скорости насыщения угля водой. Сорбция углем молекул воды [7–9, 20, 21] включает следующие стадии: молекулярную диффузию воды в газовой фазе через крупные поры, кнудсеновскую диффузию через мезопоры, поверхностную диффузию молекул внутри сорбированного слоя и диффузию через микропоры. Величина эффективного коэффициента диффузии определяется самой медленной стадией, лимитирующей скорость насыщения угля водой. Коэффициент диффузии воды в малометаморфизованных углях меньше [20, 21], чем в углях с более высокой степенью метаморфизма.

В представленной работе для образцов угля в ряду метаморфизма проведен технический и петрографический анализ, определена концентрация поверхностных функциональных групп. Методами низкотемпературной сорбции азота, ртутной порометрии изучены сорбционные свойства углей, для этих же углей измерены количественные и кинетические закономерности сорбции воды. Наиболее интересным из полученных результатов является продемонстрированная для всего ряда образцов зависимость сорбционной емкости угля от типа сорбата.

Экспериментальная часть

На угольных шахтах Кузбасса отобраны образцы каменных углей разной степени метаморфизма. На шахте им. А. Д. Рубана отобран длиннопламенный уголь (Д), на шахте им. С. М. Кирова и шахте им. 7 Ноября отобраны образцы газового угля, которым в настоящей работе присвоены коды (Гк) и (Гн), на шахте Усковская отобран уголь марки газовый-жирный (ГЖ), шахте Костромовская — жирный (Ж), шахте Первомайская — коксующийся (К), на угольном предприятии Сибэнергоуголь отобраны об-

разцы тощего (Т) угля и антрацита (А). Отобранные образцы в лабораторных условиях высушивали на воздухе в течение 2–3 дней, затем измельчали и отсеивали по размерам частиц. Для аналитических исследований (технический анализ, анализ функциональных групп на поверхности угля и азотная порометрия) использовали фракцию 0.063–0.250 мм. В остальных экспериментах использовалась фракция 1.0–2.0 мм. В табл. 1 приведены результаты технического анализа углей, взятых для исследования. Содержание общей золы A^d в расчете на сухую массу угля определяли в соответствии с ГОСТ 12596–67. Образцы угля после взвешивания помещали в муфельную печь, остаток дожигали до постоянной массы при $800 \pm 25^\circ\text{C}$ и затем взвешивали. Содержание летучих веществ в каждой марке угля определяли в соответствии с ГОСТ 6382–2001. Образец угля известной массы нагревали без доступа кислорода до температуры 900°C в течение 7 мин. Выход летучих (V^{daf} , %) рассчитывали как потерю массы образца за минусом потери массы при сушке. Элементный состав (C^{daf} , H^{daf}) определяли в CHNS-анализаторе ThermoFlash2000. Содержание кислорода и азота рассчитывали по разности общей массы и массы углерода, водорода и серы. Содержание общей серы определяли согласно ГОСТ 8606–93 (ИСО 334–92) «Определение общей серы. Метод Эшка». Содержание поверхностных групп угля проводилось с использованием следующих процедур: карбонильных — по реакции с гидрохлоридом гидроксиламина, карбоксильных — используя ацетатный метод, сумму карбоксильных и гидроксильных групп — посредством ионного обмена с гидроксидом натрия.

Для каждого образца природного угля измеряли изотермы сорбции и десорбции азота при 77.4 K (-195.75°C) на приборе ASAP-2020, оборудованном вакуумной установкой. Адсорбционные и десорбционные измерения проводили в интервале относительных давлений $p/p_0 = 10^{-3}$ –0.995. Ртутная порометрия образцов угля проведена на приборе AutoPoreIV 9500 (Micromeritics Instruments Corporation, USA) при давлениях ртути Hg 0.1–60000 psi (0.0007–414 МПа) и при комнатной температуре. Метод основан на уравнении Юнга–Лапласа, устанавливающем зависимость от давления нагнетания (ΔP) радиуса пор (r_p), в которые проникает жидкость, характеризующаяся поверхностным натяжением (γ) и краевым углом смачивания (θ): $r_p = \frac{2\gamma \cos \theta}{\Delta P}$.

Для построения изотермы сорбции воды навески угля в течение 6 ч высушивали в вакууме при 110°C , затем охлаждали до комнатной температуры, помеща-

ли в пластиковые бюксы и переносили в эксикаторы с заданной величиной парциального давления паров воды. Значение относительной влажности воздуха задавали насыщенным водно-солевым раствором, помещенным в каждый эксикатор: Na_2CO_3 — 0.91, KCl — 0.84, NaCl — 0.75, KI — 0.69, MnCl_2 — 0.56, NaI — 0.38, CaBr_2 — 0.17, дистиллированная вода — 1.00, здесь цифры соответствуют равновесному значению относительной влажности над насыщенным раствором данной соли. Содержание воды в углях определяли по изменению массы образцов. Взвешивание производили раз в 12 ч в первые трое суток, затем раз в сутки и далее раз в несколько суток. Эксикаторы находились при постоянной температуре $27 \pm 2^\circ\text{C}$ на протяжении всего исследования, точность взвешивания составляла 0.01% массы. На рис. 1 точками показаны значения влажности образцов угля, установившиеся после выдержки 3–5 мес в эксикаторах, т. е. за время, достаточное для достижения постоянной массы.

Обсуждение результатов

Результаты исследования свойств углей суммированы в табл. 1 и 2. Образцы угля в табл. 1 расположены в порядке увеличения степени метаморфизма от молодых к зрелым углям. В этом ряду увеличивается содержание углерода, уменьшается содержание кислорода и водорода, падает выход летучих веществ. Величина зольности углей имеет малую корреляцию со степенью метаморфизма.

Содержание реакционноспособного кислорода (O^* , табл. 2) определяли как сумму кислорода в форме фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, детектируемых на поверхности угля. Исходя из концентрации функциональных групп, выраженной в $\text{мг-экв}\cdot\text{г}^{-1}$ (на сухую обеззоленную массу угля daf), рассчитали количество кислорода ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$; daf), находящегося в этих функциональных группах (табл. 2). Для образцов угля разной степени метаморфизма обычно наблюдается линейная связь между количеством реакционного и общим количеством кислорода [29].

Результаты, полученные при исследовании углей методами азотной и ртутной порометрии, суммированы в табл. 3. Для всех образцов угля вблизи значения $p/p_0 = 1.0$ ветви изотерм сорбции азота круто поднимаются вверх. Объем пор образцов угля (табл. 3, $V_{0.99}$, $V_{0.91}$) рассчитан как объем адсорбированного азота при относительном давлении паров 0.99 и 0.91 при допущении, что плотность азота в сорбированном состоянии равна плотности жидкого азота. На основе

Таблица 1
Технический анализ образцов угля, взятых для исследования

Уголь, код	Зольность $A^d, \%$	Выход летучих $V^{daf}, \%$	Масса углерода $C^{daf}, \%$	Масса водорода $H^{daf}, \%$	Сера аналитическая $S_a, \%$	Кислород + азот $O + N, \%$
Д	9.8	42.8	80.11	5.46	0.22	14.21
Гк	3.3	43.6	80.58	5.41	0.51	13.50
Гн	5.3	44.1	84.80	5.74	0.46	9.00
ГЖ	8.6	38.5	82.71	5.34	0.39	11.56
Ж	6.5	37.9	85.57	5.74	0.58	8.11
К	5.1	20.5	89.66	5.08	0.58	4.68
Т	16.9	6.9	92.88	3.76	0.57	2.79
А	13.0	6.5	93.10	3.69	0.87	2.34

изотерм сорбции азота (N_2 , V_p) методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) рассчитана площадь поверхности пор ($S_{БЭТ}$), приведенная в табл. 3, здесь же указана константа БЭТ ($C_{БЭТ}$). Метод Барретта–Джойнера–Халенды (БДХ) использовался для расчета объема мезопор ($V_{БДХ}$), в табл. 3 приведено значение, рассчитанное по десорбционной ветви. Объем микропор, рассчитанный t-методом Хелси, имеет пренебрежимо малое значение ($< 0.0001 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), поэтому в табл. 3 не указан. В табл. 3 помещены данные по измерению объема пор угольных образцов методом ртутной порометрии (Hg , V_p), разделенные на диапазоны размеров 0.002–0.10 мкм (этому диапазону

соответствует диапазон пор, определенный методом БДХ), а также 0.1–10.0 и 10–300 мкм. Диапазоны размеров указаны индексами у символа объема (V) в заголовках столбца. Ртутная порометрия применима для определения пор диаметром от 3 нм до 200 мкм, однако заполнение ртутью мелких пор, размером менее 0.01 мкм, происходит при давлении 100 МПа и выше, при таком давлении возможна деформация стенок пор и разрушение внутренних перегородок в природном угле. Исследуемый образец вакуумирован, и давление газа внутри пор отсутствует, в этом случае при давлении жидкой ртути, равном атмосферному, заполняются поры радиусом 7.6 мкм. Более

Таблица 2
Кислородсодержащие функциональные группы исследуемых углей

Уголь, код	Концентрация функциональных групп (на сухую обеззоленную массу угля), $\text{мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$			Кислород в функциональных группах (на сухую обеззоленную массу угля), $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$		
	COOH	CO	COOH + OH	COOH	CO	COOH + OH
Д	—	0.259	0.154		2.07	2.46
Гк	0.010	0.217	0.137	0.32	1.74	2.19
Гн	—	0.090	0.090		0.72	1.44
ГЖ	—	0.135	0.074		1.08	1.18
Ж	—	0.128	0.060		1.02	0.96
К	< 0.01	0.101	0.036	< 0.32	0.81	0.58
Т	< 0.01	0.172	0.050	< 0.32	1.38	0.80
А	< 0.01	0.109	0.047	< 0.32	0.87	0.75

низкое давление ртути позволяет определить распределение по размерам макропор, а при высоком давлении ртути изучается распределение по размерам микропор.

Известно, что в модели Дента [20, 21] количество воды, адсорбированной на центрах первого (m_1 — прочносвязанная вода) и второго (m_2 — слабосвязанная вода) типов, а также общее количество сорбированной воды $m = m_1 + m_2$, отнесенные к сорбционной емкости монослоя m_0 , описываются уравнениями

$$\frac{m_1}{m_0} = \frac{K_1 x}{1 - K_2 x + K_1 x}, \quad (1)$$

$$\frac{m_2}{m_0} = \frac{K_2 K_1 x^2}{(1 - K_2 x)(1 - K_2 x + K_1 x)}, \quad (2)$$

$$\frac{m}{m_0} = \frac{K_1 x}{(1 - K_2 x)(1 - K_2 x + K_1 x)}, \quad (3)$$

где $x = p/p_0$ — относительное парциальное давление паров воды.

Значения K_1 и K_2 позволяют оценить энергию адсорбции молекул воды на центрах первого (E_1) и второго (E_2) типа в сравнении с энергией (E_L) конденсации молекул воды, находящихся в объеме жидкости:

$$\Delta E_1 = E_1 - E_L = (RT/M) \ln K_1, \quad (4)$$

$$\Delta E_2 = E_2 - E_L = (RT/M) \ln K_2. \quad (5)$$

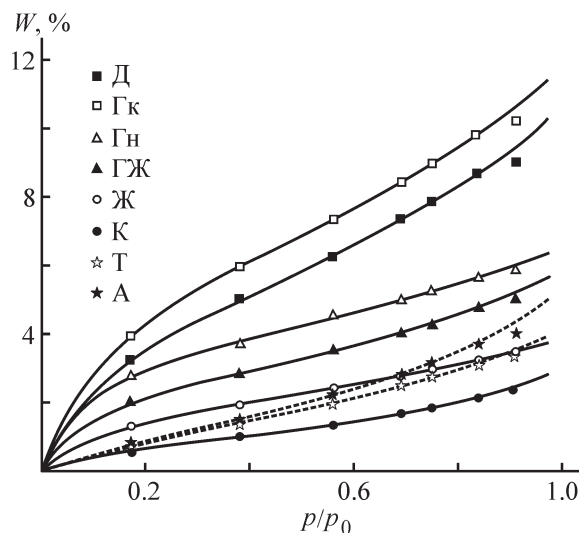


Рис. 1. Изотермы сорбции воды образцами природного угля.

Точки — экспериментальные данные, сплошные и пунктирные линии — аппроксимация по изотерме Дента.

Экспериментальные точки на изотермах сорбции воды (рис. 1) в интервале относительной влажности воздуха 0–0.84 для каждого образца природного угля аппроксимировали теоретическим уравнением (3), для чего подбирали константы K_1 и K_2 , а также величину емкости монослоя m_0 . Рассчитанные изотермы сорбции показаны на рис. 1 сплошными и пунктирными линиями. При приближении относительной влажности воздуха к значению $p/p_0 = 1$ объем сорбированной воды для каждого из образцов стремится

Таблица 3

Результаты анализа текстуры пор исследуемых углей

Уголь, код	Сорбция азота, метод БЭТ		Объем сорбированного углем азота при разном парциальном давлении паров и рассчитанный методом БДХ, см ³ ·г ⁻¹			Измеренный ртутной порометрией объем пор, см ³ ·г ⁻¹ , имеющих размеры, мкм, в указанном диапазоне		
	$S_{БЭТ}$, м ² ·г ⁻¹	$S_{БЭТ}$	$V_{0.99}$	$V_{0.91}$	$V_{БДХ}$	$V_{0.002-0.1}$	$V_{0.1-10.0}$	V_{10-300}
Д	2.282	76.56	0.0049	0.0030	0.0047	0.0546	0.0175	0.0474
Гк	0.570	23.94	0.0019	0.0010	0.0020	0.0490	0.0096	0.0393
Гн	0.228	–218.9	0.0014	0.0003	0.0014	0.0397	0.0059	0.0522
ГЖ	1.480	87.80	0.0047	0.0023	0.0047	0.0427	0.0201	0.0960
Ж	0.550	65.38	0.0023	0.0010	0.0023	0.0248	0.0091	0.1855
К	0.558	–6755.8	0.0019	0.0007	0.0017	0.0433	0.0040	0.1621
Т	2.853	99.90	0.0050	0.0031	0.0039	0.0436	0.0084	0.0868
А	2.134	87.84	0.0051	0.0026	0.0045	0.0446	0.0089	0.0883

Таблица 4
Расчетные значения коэффициентов изотермы Дента

Уголь, код	Параметры сорбции, %, при $p/p_0 = 1.0$: m_0 — емкость монослоя, m — масса сорбированной воды, m_1, m_2 — массы прочно- и слабосвязанной воды				Константы Дента: K_1 — для прочно-, K_2 — для слабосвязанной воды		Разница энергии сорбции на угле для ΔE_1 — прочно-, ΔE_2 — слабосвязанной воды и энергии испарения жидкой воды, кДж·моль ⁻¹		Удельная площадь поверхности пор SSA_{H_2O} , м ² ·г ⁻¹
	m_0	m	m_1	m_2	K_1	K_2	ΔE_1	ΔE_2	
Д	5.13	10.61	4.81	5.80	6.96	0.546	4.84	−1.51	180
Гк	6.13	11.73	5.75	5.98	7.41	0.510	5.00	−1.68	215
Гн	3.71	6.50	3.54	2.96	11.39	0.455	6.07	−1.96	130
ГЖ	2.63	5.85	2.53	3.32	11.22	0.567	6.03	−1.41	92
Ж	2.03	3.86	1.91	1.95	7.23	0.508	4.93	−1.69	71
К	0.98	3.00	0.93	2.07	5.56	0.691	4.28	−0.92	34
Т	1.92	4.13	1.66	2.47	2.62	0.597	2.39	−1.29	67
А	1.85	5.32	1.68	3.64	3.05	0.685	2.79	−0.94	65

к конечному пределу, который мы принимаем как максимальное количество сорбированной воды.

В табл. 4 приведены значения констант уравнения Дента K_1, K_2 , сорбционная емкость монослоя воды на поверхности пор m_0 , а также: $m = m_1 + m_2$ — общее количество воды, выраженное в процентах от массы угля; m_1 — количество воды, сорбированной на центрах первого типа, m_2 — количество воды на центрах второго типа, рассчитанные по изотерме Дента при $p/p_0 = 1$; ΔE_1 и ΔE_2 — рассчитанная по формулам (4), (5) разность энергии сорбции воды на центрах первого и второго типа и теплоты конденсации воды в жидкое состояние. Площадь поверхности пор SSA_{H_2O} вычислена формуле

$$SSA_{H_2O} = \omega_{H_2O}(m_0/M)N_a$$

исходя из полученных значений сорбционной емкости монослоя воды m_0 в предположении, что молекулы воды расположены в один слой и минимальная площадь, занимаемая одной молекулой, равна $\omega_{H_2O} = 0.105$ нм² [7–9], M — молярная масса воды, N_a — число Авогадро. Величину SSA_{H_2O} можно отнести к поверхности пор образцов угля по аналогии с расчетом поверхности сорбентов методом БЭТ, который широко применяется при анализе, например [7–9, 20, 21], изотерм сорбции азота и расчете удельной поверхности твердых тел, а уравнение Дента (3), если положить $K_2 = 1$, превращается в уравне-

ние БЭТ. Полученные значения SSA_{H_2O} по порядку величины близки к ранее рассчитанным на основе экспериментальных изотерм сорбции воды методом БЭТ и из емкости монослоя в уравнении Дента [20, 21].

По скорости насыщения угля водой определяли эффективный коэффициент диффузии молекул воды внутри частиц природного угля. Кривые зависимости влажности образцов угля от времени содержали линейный участок на начальном этапе после помещения угля в эксикатор с заданной влажностью воздуха, а затем, через 150–200 ч выходили на этап насыщения, на котором практически прекращалось изменение массы образцов угля. При изучении процесса насыщения водой частицы природного угля (0.5–1.0 мм) принимали гомогенными и сферическими со средним значением диаметра 0.75 мм. Экспериментальную зависимость влажности от времени $q(t)$ аппроксимировали функцией, являющейся решением нестационарного уравнения Фика, которое для сферически симметричных частиц записывали в следующем виде:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \left(\frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} + \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} \right). \quad (6)$$

В начальный период, когда $\frac{q(t)}{q_0} < 0.85$, где $q(t)$, q_0 — текущая и равновесная влажность, решение уравнения (6) аппроксимировали [8] выражением

Таблица 5
Коэффициент диффузии исследуемых образцов угля

Уголь, код	Эффективный коэффициент диффузии $D_e, 10^{-6}, \text{с}^{-1}$	Коэффициент диффузии молекул воды через уголь, $D, 10^{-14}, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Расчетная константа уравнения (7) $B, 10^{-3}, \text{с}^{-1/2}$	Среднеквадратичное отклонение $\Delta B, 10^{-3}, \text{с}^{-1/2}$
Д	0.216	3.04	0.465	0.014
Гк	0.162	2.27	0.402	0.019
Гн	0.235	3.30	0.485	0.030
ГЖ	0.361	5.08	0.601	0.019
Ж	0.308	4.33	0.555	0.007
Т	0.460	6.46	0.678	0.028

$$\frac{q(t)}{q_0} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{D}}{r} \sqrt{t} - 3 \frac{D}{r} t = 3.385 B \sqrt{t} - 3 B^2 t. \quad (7)$$

Начальный этап изменения влажности угля сразу после помещения в один из восьми эксикаторов с заданным значением влажности воздуха аппроксимировали уравнением (7) и рассчитали константу B . В табл. 5 для каждого образца угля приведено значение константы B , усредненное по результатам измерения во всех эксикаторах, а также ΔB — среднеквадратичное отклонение от среднего значения. Для каждого образца угля вычислен эффективный коэффициент диффузии $D_e = B^2 = \frac{D}{r^2}$, в который входит D — усредненный коэффициент диффузии воды через угольное вещество и r — размер частиц.

С увеличением степени метаморфизма исследуемых углей (табл. 5) коэффициент диффузии D возрастает. По величине коэффициента диффузии можно сделать вывод о типе физических взаимодействий, которые определяют процесс диффузии. Насыщение природного угля водой происходит в несколько стадий, включающих диффузию паров воды в крупных порах, кнудсеновскую диффузию и диффузию в слое сорбированных молекул в мезопорах, а также диффузию молекул через микропористую сплошную среду. Эффективный коэффициент диффузии определяется самыми медленными стадиями, которыми являются [8] диффузия в микропорах и поверхностная диффузия в слое сорбированных молекул. Коэффициенты диффузии разных типов различаются на несколько порядков, поэтому достаточно уверенно идентифицируется характер диффузии. В нашем случае полученные значения коэффициента диффузии соответствуют диффузии воды через микропористые углеродные

материалы [8], имеющие молекулярно-ситовые свойства.

Данные технического анализа углей, а также содержание в органической массе углерода, водорода и кислорода, выход летучих соответствуют маркам образцов угля, взятых для исследования. Вместе с тем результаты исследования текстуры пор природных углей стандартными методами, такими как низкотемпературная сорбция азота, сорбция воды при комнатной температуре и ртутная порометрия, существенно различны для разных методов исследования (рис. 2). Известно [7–9], что для многих твердых тел кумулятивные кривые распределения пор по размерам, построенные по результатам низкотемпературной сорбции азота и ртутной порометрии,

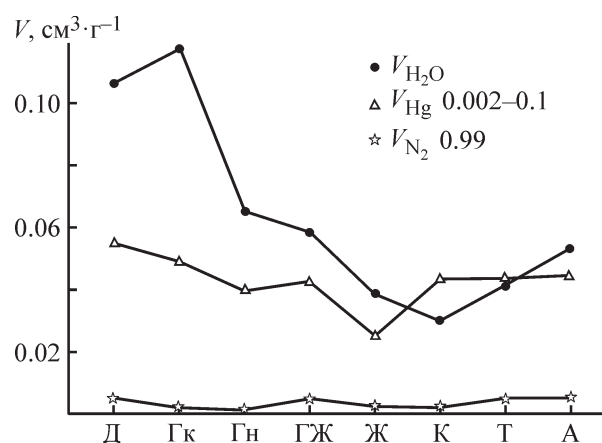


Рис. 2. Сравнение максимального объема сорбированной воды, объема ртути, заполняющей поры размером 0.002–10 мкм, объема сорбированного азота при относительном давлении паров 0.99 для исследованных образцов угля.

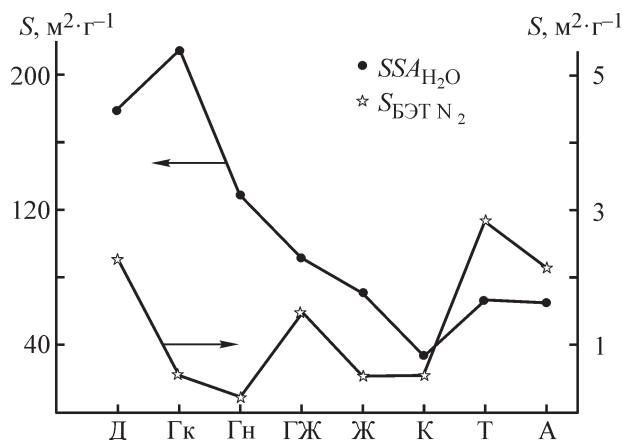


Рис. 3. Удельная поверхность пор, рассчитанная из изотерм сорбции воды и из изотерм сорбции азота для исследованных образцов угля.

совпадают. В нашем случае для всех образцов угля объем азота, сорбированного при давлении паров 0.99, примерно на порядок меньше объема сорбируемой воды и объема ртути, заполняющей поры размером 0.002–0.1 мкм, т. е. микро- и мезопоры (рис. 2). Объемы сорбированной воды и вошедшей в поры ртути значительно ближе по величине. Для углей малой степени метаморфизма (длиннопламенный Д, газовый Г) объем сорбированной воды в 1.4–2.0 раза больше объема ртути, заполняющей поры, а для более метаморфизованных углей объем ртути близок к объему воды или даже превосходит его. Более значительные различия наблюдаются для величин площади поверхности пор (рис. 3), вычисляемых из емкости монослоя, рассчитанного методами БЭТ (сорбция азота) и Дента (сорбция воды). Для углей низкой степени метаморфизма определенная по сорбции воды площадь поверхности пор на два порядка выше, чем определенная по сорбции азота. Для углей с высокой степенью метаморфизма различие в значениях площади, измеренной этими способами, снижается, но все равно превосходит один порядок величин.

Рассмотрим возможные причины необычных сорбционных свойств природных углей. Для такого рода сорбентов существенные различия в характеристиках текстуры пор, измеряемых при комнатной температуре, при температуре жидкого азота, а также методом ртутной порометрии могут быть связаны с особенностями их строения, в частности отсутствием жесткого каркаса сорбента и существенно разной химической природой различных структурных фрагментов. Уголь является природным углеводородным полимером нерегулярного строения, внутри которого ароматические участки формируют относительно

плотные графитоподобные кристаллиты, на поверхность которых вытесняются кислородсодержащие функциональные группы и алифатические цепочки, образующие менее плотные фрагменты структуры с большим количеством микро- и мезопор, имеющих мягкие стенки и входы, за счет чего поры способны «дышать». Кроме того, наличие на стенках этих пор полярных функциональных групп делает возможной их различную реакцию на появление сорбата с разной полярностью. В целом свойства такой структуры зависят от условий, в которых находится уголь, и от природы сорбата.

При измерениях методом сорбции азота используется неполярный сорбат, сами измерения проводятся при криогенных температурах. В этих условиях «дышащая» часть структуры угольного вещества застывает, имеющиеся на стенках пор полярные функциональные группы предпочтительно взаимодействуют между собой, не давая поре раскрыться. За счет этого существенная доля пористости не обнаруживается, измеряемый объем пор оказывается заниженным. При ртутной порометрии происходит нагнетание жидкой ртути в мезо- и микропоры природного угля под давлением, достигающим сотни МПа, эксперимент проводится при обычных температурах. Происходит деформация стенок пор, разрушение внутренних перегородок, частично открывается доступ к закрытой пористости углей. Под действием высоких механических напряжений возможно уплотнение рыхлого вещества, прилегающего к стенкам пор. Все эти процессы могут приводить к завышению значений объема пор, измеренного методом ртутной порометрии, в сравнении с реальным объемом пор. Вместе с тем сорбат и в данном случае неполярный, соответственно не способен заполнять внутреннее пространство «дышащих» пор, закрытое состояние которых стабилизировано взаимодействием имеющихся на их стенках полярных функциональных групп. В случае сорбции воды все имеющиеся полярные группы угля эффективно гидратируются. Молекулы воды занимают существующие и генерируют новые микропоры, деформируя участки угольной бахромы. Тепловые колебания молекул стенок пор обеспечивают периодическое увеличение размеров пор, что облегчает доступ во внутреннее пространство угля при комнатной температуре. Чем более развита бахрома угольных молекул и больше дипольный момент поверхности угля, тем выше энергия сорбции первых слоев воды, ниже коэффициент диффузии и больше максимальное количество воды, которое может сорбировать уголь из воздуха. Все рассмотренные факторы и приводят к различию объемов

пор, определенных по сорбции воды и методом ртутной порометрии (рис. 2). В углях с низкой степенью метаморфизма имеется большое количество полярных функциональных групп, что благоприятствует сорбции воды. При вдавливании ртути значительная часть потенциальной пористости не проявляется. При повышении степени метаморфизма в угольном веществе появляется все больше гидрофобных пор, в которых вода не сорбируется. Объем пор, определенный методом ртутной порометрии, становится равен или даже превышает объем, определенный по сорбции воды. Подобным образом можно объяснить и наблюдаемые особенности определенной разными методами удельной поверхности пор (рис. 3). Известно, что в общем случае площадь поверхности пор пропорциональна сорбционной емкости монослоя. Это полностью справедливо для сорбции азота, однако, как отмечено выше, значительная часть «дышащих» пор при этом не раскрывается. Вместе с тем сорбция «монослоя» воды происходит, строго говоря, не на всей поверхности, а на имеющихся на этой поверхности функциональных группах, причем при малых относительных давлениях воды часть пор здесь также может не раскрыться. Все это и приводит к наблюдаемой на рис. 3 картине.

Более детально рассмотрим результаты экспериментов по исследованию изотерм сорбции воды. Прежде всего отметим, что рассчитанная с использованием изотермы Дента емкость монослоя во всех случаях близка к количеству прочносвязанной воды (табл. 4). Это вполне ожидаемо, фактически и та и другая величина соответствует количеству воды на заполняющихся в первую очередь сорбционных по-

зициях. В свою очередь емкость монослоя проявляет высокую степень корреляции ($R^2 = 0.93$) с концентрацией кислородсодержащих групп $\text{COOH} + \text{OH}$ (рис. 4, а) и не очень высокую корреляцию ($R^2 = 0.45$) с группами CO (рис. 4, б). Таким образом, количество сорбированной воды напрямую связано с содержанием кислорода в органической массе угля и концентрацией карбоксильных и гидроксильных групп, которые формируют активные сорбционные центры первого типа. Это соответствует литературным данным [17–19, 22].

Представленный на рис. 2 объем сорбированной воды в соответствии с выполненными в табл. 4 расчетами состоит из прочно- и слабосвязанной воды (рис. 5). Для образцов угля марок: длиннопламенный, газовый, жирный — объемы прочно- и слабосвязанной воды примерно равны, а для углей коксовых, тощий, антрацит объем слабосвязанной воды в 1.5–2.2 раза превосходит объем прочносвязанной воды. Данный результат можно соотнести со значительным снижением доли кислородсодержащих функциональных групп в органической массе угля и на внутренней поверхности пор, а также с растущими размерами пор у углей высокой степени метаморфизма.

Логарифм коэффициентов K_1 и K_2 , входящих в уравнение Дента, определяет энергию связи молекул сорбированной воды на центрах первого и второго типа (4), (5). В ряду исследованных углей коэффициент K_1 имеет наименьшее значение у зрелых углей марок К, Т, А (рис. 6). Наибольшее значение K_1 существенно превосходит единицу и у углей марок Г и ГЖ достигает величин 11.2 и 11.4, что соответствует энергии связи сорбированной воды, на 15% превосхо-

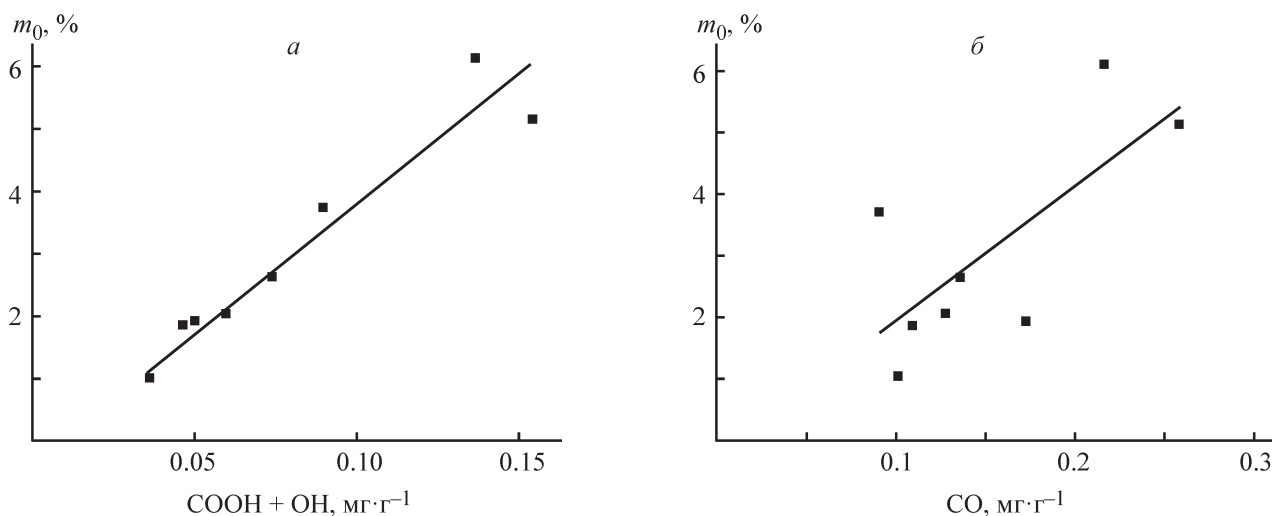


Рис. 4. Сорбционная емкость монослоя, сопоставленная с концентрацией кислородсодержащих функциональных групп.

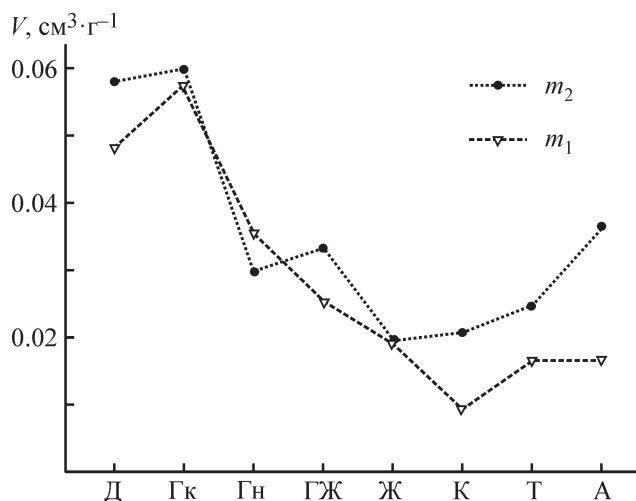


Рис. 5. Сравнение количеств прочно- и слабосвязанной воды на углях различного типа.

дящей энергию конденсации. Высокая энергия связи в первом сорбированном слое уплотняет молекулы воды, нарушает их взаимную координацию, присущую жидкой воде. Это приводит к тому, что энергия сорбции следующих слоев воды меньше, чем теплота конденсации, а коэффициент K_2 меньше единицы. Между коэффициентами K_1 и K_2 наблюдается обратная корреляция: для образцов угля с высоким K_1 значение K_2 в среднем ниже, и, следовательно, меньше энергия сорбции молекул воды на центрах второго типа. Чем ниже энергия сорбции, тем меньше количество воды, сорбируемой на центрах второго типа, отнесенное к емкости монослоя. Чем выше значение коэффициента K_2 , т. е. чем ближе он к еди-

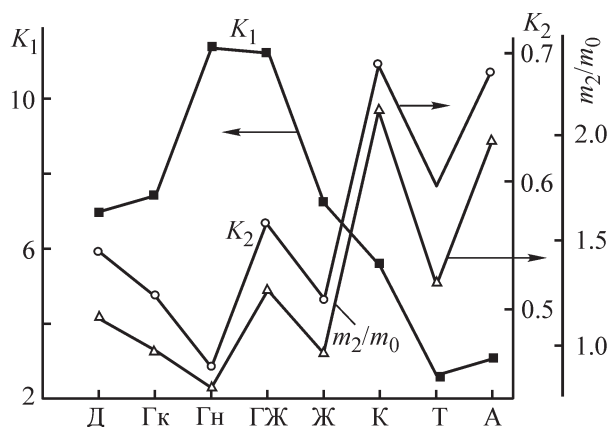


Рис. 6. Значения параметров уравнения Дента и отношения количества слабосвязанной воды к емкости монослоя в ряду образцов угля разной степени метаморфизма.

нице, тем больше энергия сорбции и тем больше количество воды, сорбированной на центрах второго типа. Это соответствует тому, что профиль значений коэффициента K_2 в ряду метаморфизма углей (рис. 6) имеет вид, аналогичный профилю m_2/m_0 — отношения количества слабосвязанной воды к емкости монослоя.

По порядку величины абсолютное значение измеренного коэффициента диффузии молекул воды во внутреннем пространстве угля соответствует молекулярной диффузии через микропоры [7]. Коэффициент диффузии молекул воды через уголь имеет наименьшее значение для образцов угля марок Д, Гк, Гн, а у более зрелых углей марок ГЖ, Ж, Т коэффици-

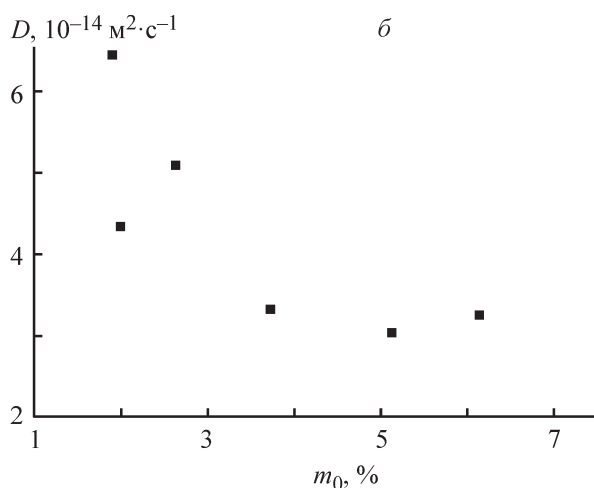
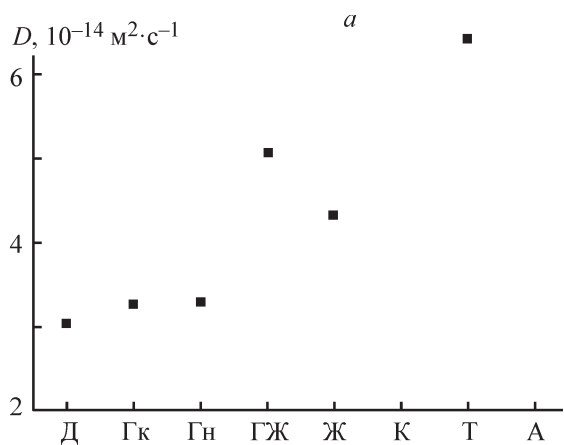


Рис. 7. Коэффициент диффузии молекул воды через уголь в ряду метаморфизма углей (а) и сопоставленный с емкостью монослоя (б).

ент диффузии выше примерно в 2 раза (рис. 7, а). Коэффициент диффузии имеет большую величину у образцов, которые сорбируют мало воды (рис. 7, б). Это можно связать с тем, что для углей низкой степени метаморфизма значительную долю пористого объема составляют микропоры, которые формируются линейными участками углеводородных цепочек, находящихся на периферии угольных макромолекул. Увеличение доли микропористого объема приводит к росту среднего пути, проходимого молекулой воды в процессе диффузии до мест сорбции. Полярные кислородсодержащие функциональные группы, находящиеся на поверхности угля, связывают молекулы воды, замедляя диффузию. Низкое значение коэффициента диффузии измерено в углях с высоким выходом летучих веществ и высоким содержанием кислорода.

Выводы

У исследованных образцов угля в ряду метаморфизма увеличивается доля углерода, снижается доля кислорода и водорода в органической массе, уменьшается выход летучих веществ. С увеличением степени метаморфизма угля снижается концентрация кислородсодержащих функциональных групп на поверхности угля, а также содержание кислорода в неактивной форме. Это соответствует характеристикам марок отобранных образцов угля.

Показано, что измеренные различными методами (сорбция азота, сорбция воды, ртутная порометрия) объемы микро- и мезопор угля существенно различаются. В качестве возможной причины этого обсуждается модель «дышащих» пор, заполнение которых сорбатом сильно зависит от его полярности и температуры эксперимента.

Изотермы сорбции воды природным углем измерены экспериментально и аппроксимированы уравнением Дента. Молодые угли марок Д и Г сорбируют до 10% воды, наименьшее количество воды сорбируют образцы марки К — 3%. Оценена энергия сорбции воды на центрах первого и второго типа. Центры первого типа характеризуются высокой энергией сорбции, которая для молодых углей марок Д, Г, ГЖ, Ж на 240–340 кДж·кг⁻¹, а для зрелых углей марок Т, А на 130–160 кДж·кг⁻¹ больше, чем теплота конденсации воды в жидкое состояние (2430 кДж·кг⁻¹).

Рассчитанный по скорости насыщения образцов угля водой коэффициент диффузии воды в угле монотонно увеличивается с ростом степени метаморфизма углей. Характерное значение коэффициента диффузии $D \approx 4 \cdot 10^{-14}$ м²·с⁻¹ по порядку вели-

чины близко к значению коэффициента диффузии молекул воды через микропористые углеродные полимеры.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проекта № 18 «Изучение физико-химических свойств гидратосодержащих пород для развития дистанционных методов обнаружения и характеристики природных скоплений газовых гидратов» комплексной программы фундаментальных исследований Сибирского отделения Российской академии наук.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Смирнов Вячеслав Геннадьевич, к. ф.-м. н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0665-2555>

Дырдин Валерий Васильевич, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6156-3638>

Манакон Андрей Юрьевич, д.х.н., г.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0214-8714>

Федорова Наталья Ивановна, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6156-3638>

Шикина Надежда Васильевна, вед. инж., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8946-6119>

Исмагилов Зинфер Ришатович, чл.-корр. РАН, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1520-9216>

Список литературы

- [1] Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. М. : Изд-во МГГУ, 2003. С. 7–32.
- [2] Русьянова Н. Д. Углекислота. М. : Наука, 2000. С. 17–59.
- [3] Van Krevelen D. W. Coal: typology, physics, chemistry, constitution. Amsterdam; London; New York; Tokyo: Elsevier, 1993. 979 p.
- [4] Исмагилов З. Р., Шикина Н. В., Журавлева Н. В., Потоккина Р. Р., Теряева Т. Н., Керженцев М. А. Пористая структура углей Усинского месторождения Печорского угольного бассейна // ХТТ. 2014. № 4. С. 3–11. DOI: 10.7868/S0023117714040057 [Ismagilov Z. R., Shikina N. V., Kerzhentsev M. A., Zhuravleva N. V., Potokina R. R., Teryaeva T. N. Porous structure of coals from the usinsk deposit in the

- Pechora Coal Basin // *Solid Fuel Chem.* 2014. V. 48. N 4. P. 215–223. DOI: 10.3103/S0361521914040053].
- [5] Улановский М. Л. Взаимосвязь свойств углей с изменением содержания водорода при углефикации // *Кокс и химия.* 2011. № 2. С. 2–9 [Ulanovskii M. L. Relation between coal properties and the change in hydrogen content on coalification // *Coke and Chem.* 2011. V. 54. N 2. P. 33–39. DOI: 10.3103/S1068364X11020074].
- [6] Nie B., Liu X., Yang L., Meng J., Li X. Pore structure characterization of different rank coals using gas adsorption and scanning electron microscopy // *Fuel.* 2015. V. 158. P. 908–917. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.050>
- [7] Грегг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. С. 13–37, 186–202, 261–294 [Gregg S. J., Sing K. S. W. C. Adsorption, surface area and porosity. 2nd Ed. London: Acad. Press, 1982. 303 p.].
- [8] Ruthven D. M., Farooq S., Knaebel K. S. Pressure Swing Adsorption. USA: VCH Publ., 1994. P. 11–63.
- [9] Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. 2-е изд. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. С. 58–93, 299–324.
- [10] Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Kenneth S. W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. N 9–10. P. 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117
- [11] Alexeev A. D., Vasylenko T. A., Ul'yanova E. V. Phase states of methane in fossil coals // *Solid State Commun.* 2004. V. 130. P. 669–673. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.03.034>
- [12] Cai Y., Liu D., Pan Z., Yao Y., Li J., Qiu Y. Pore structure and its impact on CH₄ adsorption capacity and flow capability of bituminous and subbituminous coals from Northeast China // *Fuel.* 2013. V. 103. P. 258–268. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.055>
- [13] Kędzior S., Jelonek I. Reservoir parameters and maceral composition of coal in different Carboniferous lithostratigraphical series of the Upper Silesian Coal Basin, Poland // *Int. J. Coal. Geol.* 2013. V. 111. P. 98–105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2012.08.007>
- [14] Frolkov G. D., Frolkov A. G. Correlation between the Sudden and Regular Releases of CoalBed Methane and the Structures of the Organic Matter of Natural Coals // *Solid Fuel Chem.* 2011. V. 45. N 1. P. 7–11. DOI: 10.3103/S0361521911010046
- [15] Liu H., Mou J., Cheng Y. Impact of pore structure on gas adsorption and diffusion dynamics for long-flame coal // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2015. V. 22. P. 203–213. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2014.11.030>
- [16] Смирнов В. Г., Манаков А. Ю., Дырдин В. В., Хицова Л. М., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. Термогравиметрический анализ десорбции влаги из природных углей // *Кокс и химия.* 2017. № 10. С. 2–7 [Smirnov V. G., Dyrdin V. V., Manakov A. Y., Khitsova L. M., Mikhaylova E. S., Ismagilov Z. R. Thermogravimetric Analysis of Moisture Desorption from Coal // *Coke and Chem.* 2017. V. 60. N 10. P. 375–379. DOI: 10.3103/S1068364X17100076].
- [17] Tahmasebi A., Han Y., Yin F., Li X. A review on water in low rank coals: The existence, interaction with coal structure and effects on coal utilization // *Fuel Proc. Tech.* 2013. V. 106. P. 9–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.051>
- [18] McCutcheon A. L., Barton W. A., Wilson M. A. Characterization of Water Adsorbed on Bituminous Coals // *Energy & Fuels.* 2003. V. 17. P. 107–112. DOI: 10.1021/ef020101d
- [19] Norinaga K., Kumagai H., Hayashi Ju., Chiba T. Classification of Water Sorbed in Coal on the Basis of Congelation Characteristics // *Energy & Fuels.* 1998. V. 12. P. 574–579. <https://doi.org/10.1021/ef970183j>
- [20] Charrière D., Behra P. Water sorption on coals // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 344. P. 460–467. doi:10.1016/j.jcis.2009.11.064
- [21] Švábová M., Weishauptová Z., Průbyl O. Water vapour adsorption on coal // *Fuel.* 2011. V. 90. P. 1892–1899. doi:10.1016/j.fuel.2011.01.005
- [22] Allardice D. J., Clemow L. M., Favas G., Jackson W. R., Marshall M., Sakurovs R. The characterisation of different forms of water in low rank coals and some hydrothermally dried products // *Fuel.* 2001. V. 82. P. 661–667. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00339-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00339-3)
- [23] Smirnov V. G., Manakov A. Y., Ukraintseva E. A., Villevald G. V., Karpova T. D., Dyrdin V. V., Lyrshchikov S. Y., Ismagilov Z. R., Terekhova I. S., Ogienko A. G. Formation and decomposition of methane hydrate in coal // *Fuel.* 2016. V. 166. P. 188–195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.123>
- [24] Smirnov V. G., Dyrdin V. V., Manakov A. Y., Rodionova T. V., Villevald G. V., Ismagilov Z. R., Mikhaylova E. S., Malysheva V. Y. The formation of the carbon dioxide hydrate from water sorbed by coals // *Fuel.* 2018. V. 228. P. 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.131>
- [25] Дырдин В. В., Смирнов В. Г., Ким Т. Л., Манаков А. Ю., Фофанов А. А., Картаполова И. С. Изменение термодинамических параметров системы угольная матрица–газ–влага при сбросе давления и фазовых превращениях газогидратов // *Изв. вузов. Физика.* 2017. Т. 60. № 2. С. 8–15 [Dyrdin V. V.,

- Smirnov V. G., Kim T. L., Manakov A. Yu., Fofanov A. A., Kartopolova I. S.* Thermodynamic changes in the coal matrix–gas–moisture system under pressure release and phase transformation of gas hydrates // *Russ. Phys. J.* 2017. V. 60. N 2. June. P. 206–214. <https://doi.org/10.1007/s11182-017-1063-1>.
- [26] Смирнов В. Г., Дырдин В. В., Манаков А. Ю., Ким Т. Л., Шепелева С. А. // *Изв. вузов. Горн. журн.* 2014. № 1. С. 128–135.
- [27] Айруни А. Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах. М.: Наука, 1987. С. 189–236.
- [28] Алексеев А. Д. Физика углей и горных процессов. Киев: Наук. думка, 2010. С. 93–155.
- [29] Nishino J. Adsorption of water vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal // *Fuel*. 2001. V. 80. P. 757–764. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00136-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00136-8)
-