

УДК 662.7:539.26:543.421/.424

DOI: 10.15372/ChUR2023487

EDN: XQTPMM

## Комплексное исследование особенностей молекулярного состава и надмолекулярного строения углей разных стадий метаморфизма

А. В. ОБУХОВА<sup>1,2</sup>, Л. И. КУЗНЕЦОВА<sup>1</sup>, С. С. КОСИЦЫНА<sup>1,2</sup>, П. Н. КУЗНЕЦОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск (Россия)

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа, Красноярск (Россия)

E-mail: lab9team@icct.krasn.ru

(Поступила 13.02.23; после доработки 12.05.23)

### Аннотация

С применением комплекса методов – ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, кинетики набухания в растворителях и сорбции молекулярного йода – определены особенности молекулярного и надмолекулярного строения бурых и каменных углей ряда метаморфизма. Установлены связи надмолекулярного строения углей с показателями молекулярного состава, рассмотрены эволюция структуры углей в ряду метаморфизма и механизмы транспорта молекул растворителей в объем органической массы различных углей.

**Ключевые слова:** угли, молекулярный состав, надмолекулярное строение, набухание, сорбция, диффузия

### ВВЕДЕНИЕ

Общепринято, что органическую массу углей (ОМУ) можно рассматривать как полимероподобное вещество 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 электронные донорно-акцепторные взаимодействия с участием

кислородсодержащих (фенольных, карбонильных, хинонных, карбоксильных), азотсодержащих и серосодержащих 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.

Параметры пространственного и пористого строения углей являются важнейшими характеристиками, определяющими их реакционную способность при взаимодействии с реагентами. Данные рентгенофазового анализа (РФА) позволяют определить долю аморфных и упорядоченных фрагментов структуры ОМУ и их строение [1, 2]. Методами адсорбции различных тестовых молекул установлено присутствие в

углях пор с широким распределением по размерам, значительную долю составляют микропоры, присутствуют также закрытые поры-полости, угли средних стадий метаморфизма отличаются наименьшей пористостью [4–7].

Для изучения пористого строения углеродных материалов, наряду с азотом, диоксидом углерода, гелием, другими адсорбтивами используется также молекулярный йод [8–14]. Метод сорбции йода не требует вакуумного оборудования, сорбцию можно осуществлять из паровой фазы или из растворов. При сорбции из водного раствора максимальную сорбционную способность проявлял среднеметаморфизированный каменный уголь [15], из паровой фазы различные угли сорбировали почти одинаковое количество йода [16]. Было установлено [17], что в сорбционных измерениях йод сорбируется физически в форме молекулярного йода. Отмечено также [16], что сорбция может сопровождаться химическими взаимодействиями с поверхностными молекулярными группами ОМУ. В частности, молекулы йода могут вступать в электронные донорно-акцепторные взаимодействия с  $\pi$ -электронами ароматических систем с образованием комплексов с переносом заряда [18], что было подтверждено на примере реакций с индивидуальными ароматическими соединениями [19–21]. В зависимости от строения ароматического фрагмента, образующийся комплекс может включать различное число молекул йода. Таким образом, сорбцию молекулярного йода можно рассматривать как тестовый метод не только для изучения пористого строения углей, но также для установления особенностей химического строения.

Исследования способности углей к набуханию в среде растворителей дают возможность установить особенности ассоциативных связей в структуре ОМУ. Молекулы растворителя, сольватирова активные молекулярные группы, могут нарушать межмолекулярные взаимодействия, что приводит к раздвижению полимерных цепей, увеличению доступности фрагментов ОМУ для молекул реагентов. Анализ явлений набухания обычно базируется на молекулярно-кинетическом анализе процессов транспорта растворителя в объем ОМУ, т. е. принимается, что набухание протекает в диффузионной области. Чаще всего рассматривают физическую диффузию по закону Фика, которая определяется коэффициентом диффузии, а перемещение размытого концентрационного фронта с течением времени  $t$  пропорционально  $\sqrt{t}$ . Возможен также транспорт молекул по “дырочному” механизму,

развитому применительно к регулярным полимерам, для которых характерны релаксационные процессы [22].

В результате колебаний вблизи диффундирующей молекулы в некоторый момент может образоваться полость-дырка, в которую молекула проникает за счет физической диффузии. В этом случае продвижение концентрационного фронта линейно во времени, а вероятность образования полости определенного размера зависит от свойств полимера (константы релаксации).

Авторы [23–25] показали, что проникновение пиридина в органическую массу каменного угля с содержанием углерода ( $C^{daf}$ ) 87 % осуществляется преимущественно по релаксационному (“дырочному”) механизму, что свидетельствует о слабоассоциированной надмолекулярной структуре с подвижными молекулярными фрагментами. С уменьшением стадии метаморфизма увеличивалась степень набухания углей, при этом транспорт молекул осуществлялся по более сложному механизму, обусловленному как способностью к релаксации фрагментов ОМУ, так и диффузией по Фику. Набухание бурого угля контролировалось диффузией в соответствии с законом Фика.

Ранее нами были проведены кинетические исследования процесса набухания различных бурых углей в ряде растворителей [26–28]. Впервые было показано, что механизм транспорта молекул тетрагидрофурана (ТГФ) и пиридина находится в сложной зависимости от количества металл-карбоксилатных ионных сшивок в угле. Набухание углей, не содержащих ионных сшивок, контролировалось диффузией по “дыркам”. В углях с небольшим содержанием металл-карбоксилатных сшивок (концентрация кальция 0.2–0.7 мас. %) диффузия соответствовала “фиковской”, а при повышенном содержании кальция (более 0.7 %) диффузия осложнялась стерическими ограничениями структуры.

Цель настоящей работы – по совокупным данным комплекса методов (ИК-спектроскопия, РФА, кинетика набухания в органических растворителях, сорбция йода) изучить особенности и связи молекулярного состава и надмолекулярного строения углей в зависимости от стадии метаморфизма.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы углей отбирали на месторождениях Кузнецкого, Канско-Ачинского, Иркутского бассейнов, на месторождениях Тывы (Каа-Хемское

и Чаданское), а также на месторождениях Монголии (Багануур, Шивеево, Нарийнсухайт и Тавантолгой). В опытах использовали измельченные (фракция менее 0.5 мм) и высушенные в вакуумном шкафу пробы.

Элементный анализ углей осуществляли с помощью анализатора FlashEA 1112 (Thermo Scientific, США).

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor-27 (Bruker, Германия). Препараты для съемки готовили в матрице KBr (массовое соотношение KBr/образец составляло 333 : 1). Анализ ИК-спектров включал отнесение полос поглощения (п. п.) и разложение конкретных областей спектра на отдельные гауссовы составляющие в соответствии с рекомендациями, приведенными в [29–31], определение площадей под гауссианами. По результатам разложения определяли ароматичность углей по водороду, углероду и соотношению числа групп  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ .

Дифрактограммы регистрировали с помощью дифрактометра X'Pert PRO (PANalytical, Нидерланды) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении в диапазоне углов 5–75° по 2 $\theta$ . Препараты для съемки готовили набивкой измельченного угля в кюветы диаметром 25 мм. Обработка дифрактограмм включала разложение основного рефлекса (002) на гауссовы составляющие согласно методическим рекомендациям [32–34]. Для гауссиан определяли положение максимума, ширину на полувысоте и площадь пика. По величинам площадей под соответствующими гауссианами рассчитывали доли упорядоченной графитоподобной компоненты и малоупорядоченных  $\gamma$ -компонент. Для графитоподобной компоненты определяли основные структурные параметры, а именно: межплоскостное расстояние ( $d_{002}$ ), толщину ( $L_c$ ) и число слоев ( $n$ ) в пакетах [32–34].

В качестве растворителей для набухания углей использовали слабополярный моноциклический ТГФ, полярный гетероциклический хинолин (значения диэлектрической проницаемости 9.0 и 7.6 Ф/м и дипольных моментов 2.18 и 1.63 D соответственно) и неполярный бициклический 1-метилнафталин (1МН). Степень набухания ( $Q$ ) определяли волюметрическим методом по отношению высоты столба набухшего угля в ампуле (диаметр ампулы 9 мм) 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 стол-

ба следили в течение нескольких суток до установления постоянного значения.

Сорбцию молекулярного йода осуществляли из водного раствора йодида калия. Концентрацию йода в растворе определяли методом титрования тиосульфатом натрия (ГОСТ 6217-74).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика химического состава и технических показателей серий различных углей приведена в табл. 1. Все угли относились к витринитовому типу (с содержанием витринита не менее 70 %). Большинство углей (за исключением трех образцов) имели небольшое количество минеральных веществ (менее 11.2 %).

### *Характеристика молекулярного строения углей по ИК-спектрам*

Во всех ИК-спектрах присутствовали п. п. в области 2950–2750, 1440–1450 и 1375  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные валентными и деформационными колебаниями C–H связей в алифатических фрагментах соответственно. Полосы с максимумами при 3030, 1600  $\text{см}^{-1}$  и в области 700–900  $\text{см}^{-1}$  указывают на присутствие ароматических структур. Полосы поглощения в области 700–900  $\text{см}^{-1}$  обычно приписывают к внеплоскостным колебаниям различных C–H-связей в ароматических кольцах. Однако детальное отнесение отдельных полос, как и полос в области 1000–1300  $\text{см}^{-1}$ , затруднено из-за присутствия в углях силикатных и алюмосиликатных минералов со связями Si–O и Al–O, которые поглощают в этой же спектральной области. В спектрах бурых и низкометаморфизованных каменных углей присутствуют интенсивные полосы с максимумом при 3400  $\text{см}^{-1}$  и в области 1700–1750  $\text{см}^{-1}$ , указывающие на значительное содержание водородосвязанных фенольных гидроксидов и карбонильных, карбоксильных и сложноэфирных групп соответственно. В спектрах высокометаморфизованных каменных углей эти полосы слабо выражены.

Поглощение в характеристичной области 2750–3100  $\text{см}^{-1}$  подвергали разложению на отдельные гауссовы составляющие в соответствии с рекомендациями [29–31]. Примеры разложения для представительных образцов углей ряда метаморфизма показаны на рис. 1. По результатам разложения определяли ароматичность углей по водороду ( $H_{ar}$ ), т. е. долю ароматических атомов водорода по отношению к суммарному со-

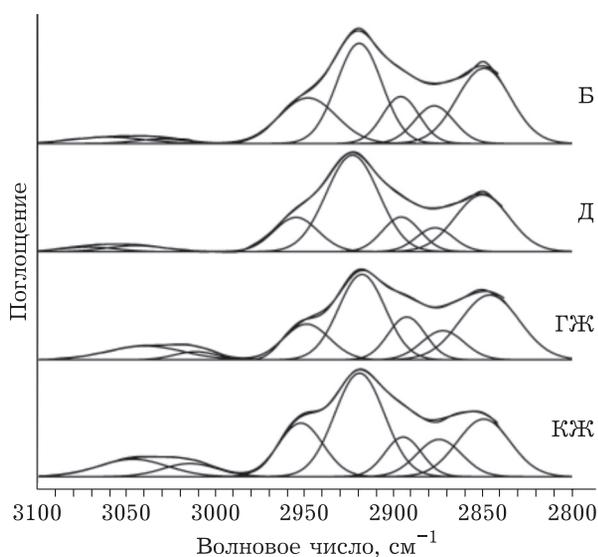
ТАБЛИЦА 1

Перечень образцов углей и характеристика их свойств

Уголь	Марка угля	Технический анализ, мас. %		Элементный состав, мас. % на ОМУ				
		A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C	H	N	S	O*
<b>Бурые угли</b>								
PM1	2Б	5.1	44.7	70.9	5.2	1.0	0.5	22.4
BC2	2Б	6.5	44.7	71.0	4.9	0.7	0.3	23.1
BC1	2Б	7.7	44.8	72.0	5.1	0.3	0.3	21.5
<b>Каменные угли (I)</b>								
PM2	Д	18.7	44.8	73.1	4.3	1.0	0.9	20.7
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
PT1	Г	8.2	45.2	78.0	6.0	1.2	0.3	14.5
KB1	Г	5.7	42.3	82.9	6.0	2.3	0.3	8.5
<b>Каменные угли (II)</b>								
PM3	ГЖ	6.8	36.1	84.4	4.9	1.1	0.8	8.8
PT2	ГЖ	5.6	35.8	84.7	5.5	1.3	0.6	7.9
KB2	ГЖ	3.4	38.7	85.4	5.9	1.1	0.3	7.3
KB4	ГЖ	3.8	40.6	85.5	6.1	1.1	0.3	7.0
KB3	ГЖ	6.3	38.7	86.6	5.7	1.0	0.7	6.0
KB5	ГЖ	9.6	38.4	86.7	5.5	1.1	1.2	5.5
KB9	Ж	25.9	37.5	86.0	5.8	2.7	0.5	5.0
KB10	Ж + К	10.7	32.0	87.0	5.2	1.5	0.4	5.9
KB6	Ж	11.2	34.5	87.5	5.6	0.9	0.5	5.5
<b>Каменные угли (III)</b>								
PM4	КЖ	8.2	27.7	87.8	5.2	1.2	0.4	5.4
KB8	ОС	6.1	20.6	89.6	4.8	1.9	0.3	3.4
KB7	К	7.0	19.4	90.0	4.6	2.0	1.4	2.0

\* Рассчитано по разности.

Примечание. Здесь и в табл. 2: I, II, III – низко-, средне- и высокометаморфизованные угли соответственно; ОМУ – органическая масса угля.

Рис. 1. Примеры разложения полос поглощения ИК-спектров в области 2800–3100 см<sup>-1</sup> для углей ряда метаморфизма.

держанию ароматического и алифатического водорода, аналогичный показатель ароматичности по углероду ( $C_{ar}$ ) и соотношение числа  $CH_3/CH_2$  групп, отражающее длину алифатических цепей. Ароматичность по водороду  $H_{ar}$  оценивали по отношению интегральных интенсивностей п. п. в области 3100–3000 см<sup>-1</sup> ( $A_{ar}$ ) (валентные колебания ароматических С–Н-связей) и в области 3000–2800 см<sup>-1</sup> ( $A_{al}$ ) (валентные колебания алифатических С–Н-связей). Соответствующий показатель  $C_{ar}$  оценивали аналогично по данным элементного состава и полученных из  $H_{ar}$  значений  $H_{al}/H$  [35]. Соотношение  $CH_3/CH_2$  групп определяли по отношению интенсивностей п. п. при 2960 и 2920 см<sup>-1</sup>. При оценке указанных показателей учитывали, что отношение коэффициента экстинкции для валентных колебаний ароматических С–Н-связей к коэффициенту экстинкции для алифатических С–Н-связей составляет в среднем 0.2, а для

C–H-связей в CH<sub>2</sub>- и CH<sub>3</sub>-группах – 0.5 [29, 36]. Расчет проводили по уравнениям:

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

$$C_{ar} = \frac{\frac{H_{al}}{H} \cdot \frac{H}{C}}{\frac{H_{al}}{C_{al}}} \quad (2)$$

$$\frac{CH_3}{CH_2} = 0.5 \cdot \frac{A_{2955}}{A_{2923}} \quad (3)$$

Показатель степени конденсированности ароматических структур (СК) рассчитывали по модифицированному уравнению ван Кревелена [2, 37, 38] вида:

$$СК = 2 - f_a - \frac{H}{C} \quad (4)$$

где  $f_a$  – ароматичность угля по углероду; H/C – атомное отношение по данным элементного анализа.

Рассчитанные из ИК-спектров показатели молекулярного строения серии углей представлены в табл. 2. Отметим, что ранее [39] нами было установлено, что показатели ароматичности по

углероду и водороду, рассчитанные по ИК-спектрам по описанной выше методике, для углей и полученных из них растворимых веществ, хорошо совпадали с величинами, определенными из <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектров. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что использованные угли значительно различаются по показателям молекулярного строения – ароматичности, степени конденсированности ароматических структур и составу алифатических групп.

Характеристики молекулярного состава углей, представленные на рис. 2 в зависимости от содержания C<sup>daf</sup>, показывают, что ароматичность и степень конденсированности возрастают со стадией углефикации, что отмечалось в ряде публикаций по данным метода <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии [1, 40, 41]. Прогрессирующий рост ароматичности наблюдается при переходе к углям с содержанием углерода C<sup>daf</sup> более 83 %. Нарастание конденсированных ароматических структур происходит поэтапно (см. врезку на рис. 2): первый наблюдается при переходе от бурых углей к низкометаморфизованным каменным, второй – к углям с C<sup>daf</sup> более 83 %.

ТАБЛИЦА 2

Показатели молекулярного строения углей по данным ИК-спектров

Уголь	Содержание C, мас. % на ОМУ	Индекс ароматичности		Степень конденсированности	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>
		C <sub>ar</sub>	H <sub>ar</sub>		
<b>Бурые угли</b>					
PM1	70.9	0.66	0.19	0.22	0.29
BC1	72.0	0.65	0.17	0.28	0.28
<b>Каменные угли (I)</b>					
BC3	76.0	0.65	0.19	0.32	0.23
BC4	75.7	0.64	0.17	0.38	0.25
PT1	78.0	0.63	0.21	0.31	0.30
KB1	82.9	0.67	0.22	0.38	0.27
<b>Каменные угли (II)</b>					
PM3	84.4	0.76	0.36	0.47	0.20
PT2	84.7	0.71	0.23	0.44	0.26
KB2	85.4	0.71	0.29	0.40	0.24
KB4	85.5	0.67	0.23	0.41	0.25
KB3	86.6	0.73	0.31	0.43	0.29
KB5	86.7	0.74	0.31	0.45	0.18
KB9	86.0	0.73	0.28	0.42	0.20
KB6	87.5	0.73	0.28	0.45	0.24
<b>Каменные угли (III)</b>					
PM4	87.8	0.76	0.41	0.48	0.23
KB8	89.6	0.82	0.45	0.51	0.30
KB7	90.0	0.83	0.46	0.54	0.29

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

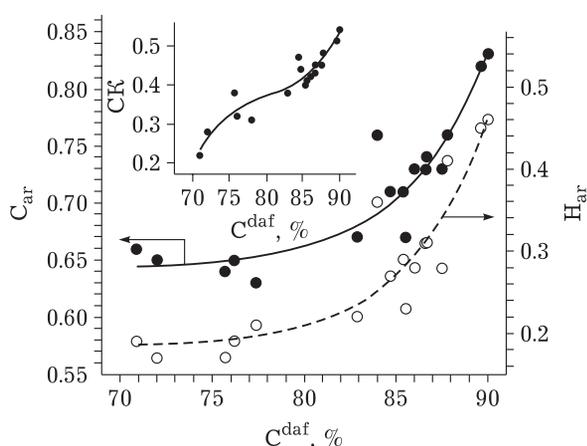


Рис. 2. Изменение ароматичности по углероду ( $C_{ar}$ ) и водороду ( $H_{ar}$ ) и степени конденсированности (СК, на врезке) ароматических фрагментов в углях ряда метаморфизма по данным ИК-спектроскопии.  $C^{daf}$  – содержание углерода в углях.

### Характеристика надмолекулярного строения углей

На рис. 3 в качестве примера приведен фрагмент дифрактограммы для бурого угля марки 2Б с разложением основного широкого асимметричного рефлекса в области  $2\theta$  от 7 до  $34^\circ$  на отдельные составляющие. Наилучшим образом он описывался суперпозицией трех гауссиан, которые обычно относят к сравнительно упорядоченной графитоподобной компоненте ( $C_{граф}$ , с максимумом около  $24-25^\circ$  по  $2\theta$ ), представляющей пачки из упакованных плоских полиароматических фрагментов ОМУ, и к двум малоупорядоченным  $\gamma$ -компонентам (максимумы при

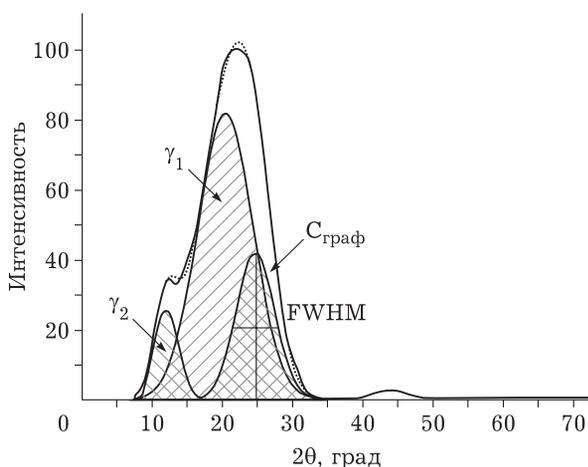


Рис. 3. Схема построения при обработке кривой дифракции и измеряемые характеристики рефлексов для угля марки 2Б (сплошная кривая – экспериментальная, пунктирная кривая – теоретическая). FWHM – полная ширина на половине максимума.

$19-21$  и  $10-15^\circ$  по  $2\theta$ ), расположенным на периферии пакетов [1, 33, 42–44].

По величинам площадей под соответствующими гауссианами были рассчитаны доли упорядоченной компоненты  $C_{граф}$  и малоупорядоченных  $\gamma$ -компонент. Для графитоподобной компоненты определены основные структурные параметры: межплоскостное расстояние  $d_{002}$ , толщина  $L_c$  и число слоев  $n$  в пакетах. Результаты количественной обработки дифрактограмм представлены в табл. 3. В углях низкого ранга (в бурых и низкометаморфизированных каменных) основная часть органической массы (доля более 0.65) представлена неупорядоченными  $\gamma$ -структурами (преимущественно  $\gamma_1$ -компонентой) с долей упорядоченных графитоподобных пакетных структур  $C_{граф}$  менее 0.4. Доля графитоподобной компоненты растет со стадией метаморфизма (в основном за счет  $\gamma_1$ -компоненты). Как видно из рис. 4, прогрессирующий рост доли графитоподобных пакетов и числа слоев в них наблюдается в углях с  $C^{daf}$  85 % и более. Установленные изменения характеристик надмолекулярного строения углей в ряду метаморфизма согласуются с данными других авторов [33, 34, 37]. Наблюдается синхронное изменение доли графитоподобной компоненты  $C_{граф}$  (см. рис. 4) и степени конденсированности ароматических циклов СК (см. врезку на рис. 2), что соответствует характеру изменения доли ароматического углерода в поликонденсированных кластерах по данным  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии [45].

Малоупорядоченные структуры  $\gamma_1$ -компоненты отличались рыхлой упаковкой со средним расстоянием между структурными элементами от 6.1 до 6.8 Å. Основой структуры  $\gamma_1$ -компоненты являются преимущественно нафтенсодержащие фрагменты и парафиновые цепи [44]. Структура  $\gamma_2$ -компоненты предположительно может включать углеводородные и кислородсодержащие соединения [44].

Распространено представление, что доля  $C_{граф}$  графитоподобной компоненты в угле характеризует степень его ароматичности. Сопоставление показывает, что во всех случаях величины  $C_{ar}$  (по данным ИК-спектроскопии, см. табл. 2) значительно больше, чем  $C_{граф}$  (по данным РФА, см. табл. 3). Это может означать, что только часть ароматического углерода находится в составе пакетов в графитоподобной компоненте. В бурых углях пакеты содержат менее половины всех ароматических атомов углерода (см. табл. 3), большая часть находится, по-видимому, в малых и/или сильно замещенных аромати-

ТАБЛИЦА 3

Доля графитоподобной компоненты и ее структурные параметры для углей ряда метаморфизма

Уголь	Марка угля	Доля графитоподобной компоненты, $C_{\text{граф}}$	Доля $C_{\text{ар}}$ в составе графитоподобных пакетов	Показатели строения графитоподобной компоненты		
				$d_{002}$ , Å	$n$	$L_c$ , Å
PM1	2Б	0.30	0.46	3.71	3.6	9.6
BC1	2Б	0.35	0.47	3.69	3.6	9.8
BC3	Д	0.37	0.52	3.66	3.9	10.6
BC4	Г	0.40	0.63	3.74	3.6	9.8
PT1	Г	0.37	0.58	3.74	3.7	10.1
PM3	ГЖ	0.49	0.64	3.62	4.6	13.2
PT2	ГЖ	0.41	0.61	3.61	4.6	13.0
KB9	Ж	0.55	0.77	3.58	4.4	12.0
PM4	КЖ	0.57	0.76	3.66	5.7	17.3

Примечание.  $C_{\text{ар}}$  – доля ароматических атомов углерода по отношению к суммарному содержанию ароматического и алифатического углерода;  $d_{002}$  – межплоскостное расстояние;  $n$  – число слоев в пакетах;  $L_c$  – толщина пакета.

ческих фрагментах в составе неупорядоченных гамма-компонент на периферии пакетов. С ростом стадии метаморфизма все большая доля ароматического углерода входит в состав пакетных структур, в углях марок Ж и КЖ – более 0.75 (см. табл. 3).

#### Набухание углей

Процесс набухания углей в растворителях протекал в течение 1–3 сут, равновесное состояние достигалось обычно в течение 1–2 сут. Полученные равновесные величины коэффициента набухания в ТГФ, хинолине и 1МН в зависимости от содержания углерода в угле приведены на рис. 5. Наблюдается экстремальный вид зависимости, максимальную способность к набуханию в среде ТГФ и хинолина проявляют низкометаморфизованные каменные угли с содержанием  $C^{\text{daf}}$  76–78 %. Можно полагать, что эти угли отличаются наибольшей плотностью межмолекулярных связей, сравнительно легко разрушаемых молекулами ТГФ и хинолина при комнатной температуре. Отметим, что, как установлено ранее [46], данные угли отличались также повышенной реакционной способностью при терморазложении в водорододонорном растворителе.

Степень набухания угля сильно зависит также от свойств растворителя, хинолин вызывает наибольшее набухание. По приросту объема набухшего угля с учетом значений молярного объема растворителя ( $V$ ) были сделаны оценки числа внедрившихся в уголь молекул ( $N$ ) по

формуле:  $N = (Q_{\text{eq}} - 1)/V$ . Как показано на врезке к рис. 5, несмотря на разные размеры молекул хинолина и ТГФ и значения дипольного момента и диэлектрической проницаемости, в набухший уголь внедряется почти одинаковое число молекул обоих растворителей. При допущении одинаковой стехиометрии реакции взаимодействия молекул растворителей с активными группами углей это может означать, что ТГФ и хинолин проявляют одинаковую способность к разрушению межмолекулярных взаимодействий. В низкометаморфизованных углях межмолеку-

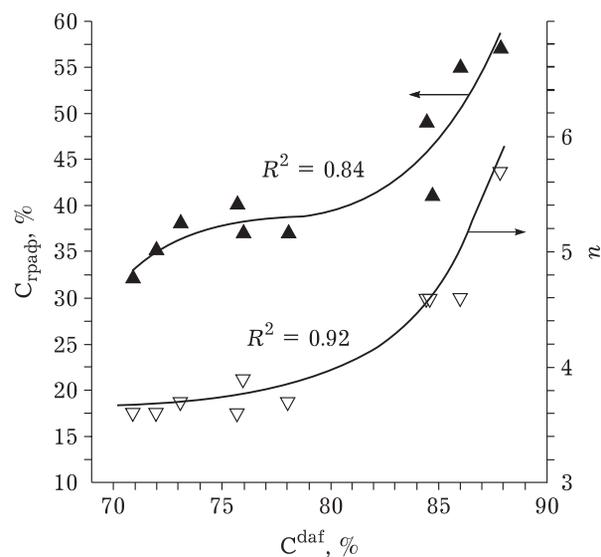


Рис. 4. Содержание графитоподобной компоненты ( $C_{\text{граф}}$ ) и число слоев в пакетах ( $n$ ) в зависимости от содержания углерода в углях ( $C^{\text{daf}}$ ).

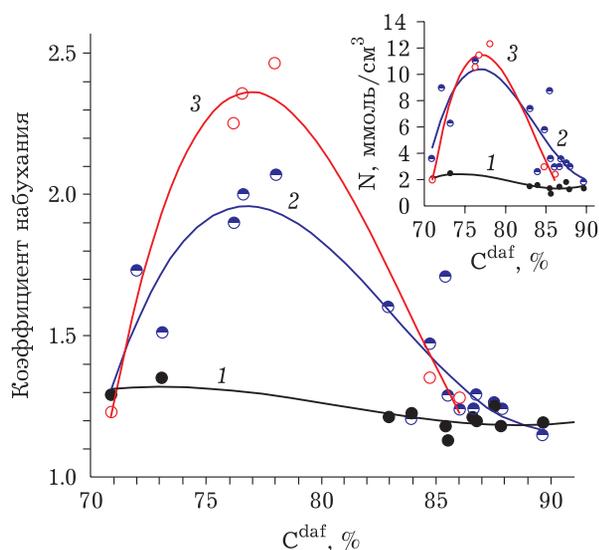


Рис. 5. Зависимости степени набухания углей и числа внедрившихся в уголь молекул ( $N$ , на врезке) от содержания в углях углерода ( $C^{\text{daf}}$ ) в различных растворителях: 1-метилнафталине (1), тетрагидрофуране (2) и хинолине (3).

лярная ассоциация может осуществляться в основном с участием активных кислородсодержащих групп, в том числе фенолов. Поглощение в ИК-спектрах с максимумом при  $3370 \text{ см}^{-1}$  указывает на водородосвязанные гидроксильные группы.

### Сорбция йода

Сорбция йода из водного раствора йодида калия протекала с низкой скоростью в сравнении с набуханием. Равновесное состояние достигалось обычно в течение двух недель. Данные по количеству сорбированного йода (через 2 ч, 24 ч и в условиях равновесия) в зависимости от содержания углерода в углях показаны на рис. 6. Видно, что угли средней стадии метаморфизма отличаются экстремально низкой сорбционной способностью, что согласуется с низкой пористостью углей этого ряда [4]. Возрастание величины сорбции углями более высокой стадии метаморфизма ( $C^{\text{daf}}$  более 84 %) может быть обусловлено прогрессирующим развитием поликонденсированных ароматических фрагментов, на которых происходит сорбция йода с образованием комплексов с переносом заряда, где йод выступает в качестве акцептора  $\pi$ -электронов. Резкое изменение сорбционной активности может указывать на высокую чувствительность комплексообразования от особенностей электронных и/или структурных

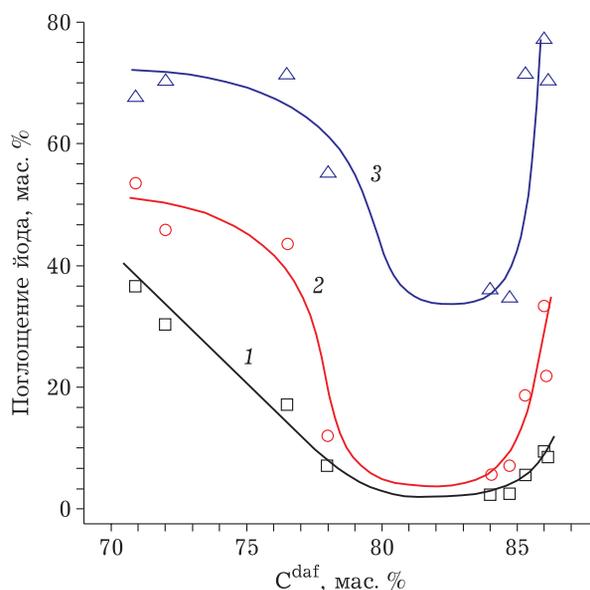


Рис. 6. Сорбция йода углями в зависимости от содержания в них углерода ( $C^{\text{daf}}$ ): через 2 ч (1), 24 ч (2) и 14 сут (3).

характеристик ароматических кластеров. Эффективная сорбция йода углями низкого ранга ( $C^{\text{daf}}$  70–76 %), возможно, осуществляется преимущественно с участием фенольных и других активных функциональных групп.

Кинетику набухания и сорбции йода анализировали по начальному участку (при степенях набухания и сорбции менее 50 %). Для описания кинетики набухания использовали обобщенное кинетическое уравнение [22] вида:

$$(Q_t - 1)/(Q_{\text{eq}} - 1) = kt^n \quad (5)$$

где  $Q_t$  – степень набухания в момент времени  $t$ ;  $Q_{\text{eq}}$  – 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 [22]. При диффузии по закону Фика величина  $n$  близка к 0.5, в случае диффузии, обусловленной релаксационными колебаниями фрагментов структуры,  $n$  приближается к 1.0. Аналогичную зависимость использовали при анализе кинетики сорбции йода.

На рис. 7 приведены кинетические кривые набухания углей в ТГФ и хинолине в координатах  $(\lg[(Q_t - 1)/(Q_{\text{eq}} - 1)] - \lg t)$  и сорбции молекулярного йода в координатах  $(\lg [(A_t)/(A_{\text{eq}})] - \lg t)$ . Видно, что начальные стадии набухания и сорбции описываются прямыми линиями с разными углами наклона. Рассчитанные по углу наклона величины степенного показателя  $n$  варьируют в

широком интервале от 0.15 до 0.65 (табл. 4), что указывает на разный механизм транспорта молекул растворителя. При набухании угля в среде ТГФ и хинолина показатели  $n$  составляют 0.53–0.60, что близко к величине 0.5, т. е. процесс набухания контролируется, по-видимому, преимущественно диффузией молекул растворителя по порам в соответствии с законом Фика. Для каменных углей более низкой и более высокой стадии метаморфизма, а также для бурого угля показатели  $n$  отличаются аномально низкими величинами, которые не согласуются с рассмотренными выше моделями. Такой тип переноса может быть отнесен к “псевдофиковской” диффузии, осложненной стерическими ограничениями пористой структуры [22]. В этом случае эффективный коэффициент диффузии может зависеть от размера и конфигурации пор и по мере проникновения в объем ОМУ может уменьшаться вследствие стерических ограничений, удлинения пути прохождения из-за необходимости обходить плотные структурные образования и диффундировать по более рыхлой аморфной части.

При сорбции йода с малым размером молекулы “псевдофиковский” тип диффузии, по-видимому, реализуется только в случае бурого угля с надмолекулярной структурой, сшитой прочными мостиковыми связями, включая ионные металл-карбоксилатные группы, а также посредством множественных водородных связей между активными кислородсодержащими функциональными группами. Для каменных углей значения показателя  $n$  составляют от 0.55 до 0.65, что указывает на преимущественно “фиковскую” диффузию по порам. Отличие кинетики сорбции йода от набухания в растворителях может быть связано, с одной стороны, с малым размером молекулы йода, с другой – с ослаблением ассоциативных взаимодействий между полиароматическими кластерами в каменных углях вследствие частичного переноса  $\pi$ -электронной плотности на молекулы йода [43].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

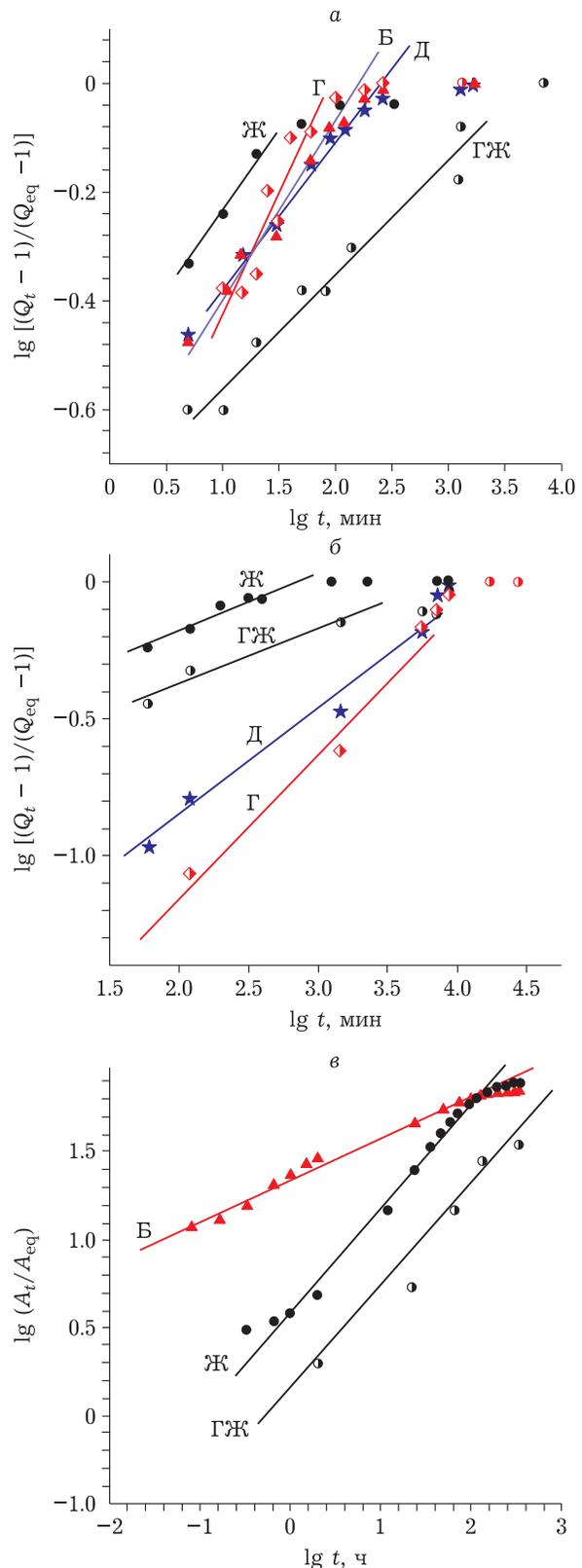


Рис. 7. Кинетические зависимости набухания углей в тетрагидрофуране (а), хинолине (б) и сорбции йода (в) для углей разных марок.

ТАБЛИЦА 4

Величины степенного показателя ( $n$ ) в уравнениях кинетики набухания и сорбции йода из водного раствора йодида калия

Уголь	Содержание С, мас. % на ОМУ	Показатель $n$		
		ТГФ	Хинолин	Йод
BC1	72.0	0.30	0.15	0.25
BC3	76.0	0.29	0.40	0.55
PT1	78.0	0.60	0.53	0.59
PT2	84.7	0.24	0.25	0.63
КБ9	86.0	0.30	0.24	0.65

Примечание. ОМУ – органическая масса угля; ТГФ – тетрагидрофуран.

Методом РФА показано, что пространственная структура органической массы углей содержит три компонента и различается степенью упорядоченности в зависимости от степени метаморфизма. По совокупным данным РФА и ИК-спектроскопии установлено синхронное изменение доли графитоподобной компоненты и степени конденсированности ароматических циклов.

Сопоставление данных РФА и ИК-спектроскопии показывает, что только часть ароматических атомов углерода находится в составе пакетов в графитоподобной компоненте. С ростом стадии метаморфизма все большая доля атомов ароматического углерода входит в состав пакетных структур. Прогрессирующее развитие графитоподобной компоненты с конденсированными ароматическими структурами происходит в углях с содержанием углерода более 80–82 %. В составе пакетных структур каменных углей марок Ж и КЖ находится более 75 % всех ароматических атомов углерода.

Установлено, что степень набухания углей и сорбция йода находятся в экстремальной зависимости от стадии метаморфизма: максимальную способность к набуханию показывают низкометаморфизованные каменные угли, минимальной активностью в отношении сорбции йода отличаются каменные угли средней стадии метаморфизма.

По кинетическим зависимостям набухания углей в тетрагидрофуране, хинолине, 1-метилнафталине и сорбции молекулярного йода определены особенности транспорта молекул в объеме органической массы углей, установлено влияние стерических факторов.

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.

Авторы выражают благодарность коллегам из Института химии и химической технологии Монгольской академии наук и Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН (Кемерово) за предоставление образцов углей месторождений Монголии и Кузнецкого бассейна.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Speight J. G. Handbook of Coal Analysis, 2nd Ed. Hoboken: John Wiley & 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. Мультимерная теория строения высокомолекулярного органического топлива // Химия твердого топлива. 1993. № 6. С. 27–41.
- 4 Walker P. L., Jr., Verma S. K., Rivara-Utrilla J., Davis A. Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids // Fuel. 1988. Vol. 67, No. 12. P. 1615–1623.
- 5 Prinz D., Pyckhout-Hintzen W., Littke R. Development of the meso- and macroporous structure of coals with rank as analysed with small angle neutron scattering and adsorption experiments // Fuel. 2004. Vol. 83, No. 4–5. P. 547–556.
- 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. Vol. 158. P. 908–917.
- 7 Alexeev A. D., Vasilenko T. A., Ulyanova E. V. Closed porosity in fossil coals // Fuel. 1999. Vol. 78, No. 6. P. 635–638.
- 8 Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Chapter 4. Characterization of activated carbon / Activated Carbon. Elsevier, 2006. P. 143–242.
- 9 Feng Y., Liang F.-C., Huang Z.-Y., Xie X.-X., Cai S.-L., Fan J., Zhang W.-G., Zheng S.-R. Regulating the porosity and iodine adsorption properties of metal-organic framework glass via an ammonia-immersion approach // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61, No. 43. P. 16981–16985.
- 10 Фарберова Е. А., Олонцев В. Ф., Тиньяева Е. А. Влияние параметров термического модифицирования бурых углей на их сорбционные свойства // Химия твердого топлива. 2017. Т. 51, № 3. С. 51–57.
- 11 Mianowski A., Owczarek M., Marecka A. Surface area of activated carbon determined by the iodine adsorption number // Energy Sources Part A. 2007. Vol. 29, No. 9. P. 839–850.
- 12 Gryglewicz S., Grabas K., Gryglewicz G. Use of vegetable oils and fatty acid methyl esters in the production of spherical activated carbons // Biores. Technol. 2000. Vol. 75. P. 213–218.
- 13 Rothenberger K., Sprecher R. F., Retcofsky H., Wei Wangi, Clarkson R., Belford R. Nature of the electron paramagnetic resonance intensity in iodine treated coals // Fuel. 1994. Vol. 73, No. 10. P. 1600–1605.
- 14 Miyajima N., Akatsu T., Ikoma T., Ito O., Rand B., Tanabe Y., Yasuda E. A role of charge-transfer complex with iodine in the modification of coal tar pitch // Carbon. 2000. Vol. 38, No. 13. P. 1831–1838.
- 15 Rodriguez N. M., Marsh H. Structure of coals studied by iodine and water adsorption // Fuel. 1987. Vol. 66, No. 12. P. 1727–1732.
- 16 Aronson S., Schwebel A., Sinensky G. Absorption of iodine by coal and lignite // Carbon. 1976. Vol. 14, No. 2. P. 93–95.

- 17 Meguro T., Torikai N., Watanabe N., Tomizuka I. Application of the Dubinin–Radushkevich equation to iodine adsorption by activated carbons from aqueous solution // *Carbon*. 1985. Vol. 23, No. 2. P. 137–140.
- 18 Aronson S., Mittelman J., Zygler S., Bramwell F. B. EPR study of the absorption of iodine by coal // *Carbon*. 1978. Vol. 16, No. 1. P. 69–72.
- 19 Mulhken R. S., Person W. B. *Molecular Complexes*. New York: Wiley, 1969. 498 p.
- 20 Foster R. *Organic Charge Transfer Complexes*. London: Academic Press, 1969. 472 p.
- 21 Aronson S., Sinensky G., Langsam Y., Binder M. Iodine vapor pressure measurements on complexes of iodine with polynuclear aromatic hydrocarbons // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976. Vol. 38. P. 407–410.
- 22 Sperling L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. Hoboken: Wiley-InterScience, 2006. 845 p.
- 23 Hall P. J., Thomas K. M., Marsh H. The relation between coal macromolecular structure and solvent diffusion mechanisms // *Fuel*. 1992. Vol. 71, No. 11. P. 1271–1275.
- 24 Ndaji F. E., Thomas K. M. Effects of solvent steric properties on the equilibrium swelling and kinetics of solvent swelling of coal // *Fuel*. 1995. Vol. 74, No. 6. P. 842–845.
- 25 Ndaji F. E., Thomas K. M. The kinetics of coal solvent swelling using pyridine as solvent // *Fuel*. 1993. Vol. 72, No. 11. P. 1525–1530.
- 26 Kuznetsov P. N. Properties of brown coals as raw materials for processing // *Solid Fuel Chem.* 2013. Vol. 47, No. 6. P. 329–333.
- 27 Кузнецов П. Н. Химическая модификация, набухание углей, реакционная способность при гидрогенизации // *Химия твердого топлива*. 1998. № 3. С. 53–68.
- 28 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И. Влияние минеральных компонентов бурых углей на свойства органической массы при взаимодействии с растворителями // *Химия твердого топлива*. 2008. № 6. С. 57–66.
- 29 Sobkowiak M., Painter P. Determination of the aliphatic and aromatic CH contents of coals by FT-i.r.: Studies of coal extracts // *Fuel*. 1992. Vol. 71, No. 10. P. 1105–1125.
- 30 Alcaniz-Monge J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation // *Fuel*. 2001. Vol. 80, No. 1. P. 41–48.
- 31 Solomon P. R., Carangelo R. M. FT-i.r. analysis of coal: 2. Aliphatic and aromatic hydrogen concentration // *Fuel*. 1988. Vol. 67, No. 7. P. 949–959.
- 32 Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. Киев: Наук. думка. 1988. 192 с.
- 33 Lu L., Sahajwalla V., Kong C., Harris D. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals // *Carbon*. 2001. Vol. 39. P. 1821–1833.
- 34 Королев Ю. М., Гладун Т. Г., Гагарин С. Г. Оценка мацерального состава углей методом рентгенографического фазового анализа // *Химия твердого топлива*. 2003. № 2. С. 14–22.
- 35 Supalukhari S., Larkins F. P., Redlich P., Jackson W. R. Determination of aromaticities and other structural features of Australian coals using solid state  $^{13}\text{C}$  NMR and FTIR spectroscopies // *Fuel Process. Technol.* 1989. Vol. 23, No. 1. P. 47–61.
- 36 Guillén M. D., Iglesias M. J., Domínguez A., Blanco C. G. Fourier transform infrared study of coal tar pitches // *Fuel*. 1995. Vol. 74, No. 11. P. 1595–1598.
- 37 Li K., Khanna R., Zhang J., Barati M., Liu Z., Xu T., Yang T., Sahajwalla V. Comprehensive investigation of various structural features of bituminous coals using advanced analytical techniques // *Energy Fuels*. 2015. Vol. 29, No. 11. P. 7178–7189.
- 38 Charcosset H., Nickel-Pepin-Donat B. (Eds.). *Coal Science and Technology*. Vol. 15. *Advanced Methodologies in Characterization*. Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo: Elsevier, 1990. P. 115.
- 39 Кузнецов П. Н., Будебазар А. Создание фундаментальных основ процесса сольVENTной деполимеризации органического вещества углей с получением поликонденсированных ароматических углеводородов как сырья для производства углеродных материалов // *Информационный бюллетень о деятельности Российского фонда фундаментальных исследований. Спец. выпуск*. 2022. № 2. С. 36–42. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o\\_2130405](https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_2130405) (дата обращения: 20.12.2022).
- 40 Yoshida T., Maekawa Y. Characterization of coal structure by CP/MAS carbon-13 NMR spectrometry // *Fuel Proc. Tech.* 1987. Vol. 15. P. 385–395.
- 41 Журавлева Н. В., Хабибулина Е. Р., Исмагилов З. Р., Поткина Р. Р., Созинов С. А. Изучение взаимосвязи строения ископаемых углей и содержания в них полициклических ароматических углеводородов // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 3. С. 355–361.
- 42 Королев Ю. М., Гагарин С. Г. Рентгенографическое исследование преобразований целлюлозы и лигнина при углефикации // *Химия твердого топлива*. 2003. № 3. С. 13–20.
- 43 Гагарин С. Г. Роль невалентных взаимодействий между ароматическими фрагментами углей // *Химия твердого топлива*. 1990. № 5. С. 9–13.
- 44 Королев Ю. М. Рентгенографическое исследование гумусового органического вещества // *Химия твердого топлива*. 1989. № 6. С. 11–19.
- 45 Solum M. S., Pugmire R. J., Grant D. M.  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR of Argonne premium coals // *Energy Fuels*. 1989. Vol. 3. P. 187–193.
- 46 Кузнецов П. Н., Перминов Н. В., Кузнецова Л. И., Бурюкин Ф. А., Колесникова С. М., Каменский Е. С., Павленко Н. И. Терморастворение углей ряда метаморфизма в среде тетралина и антраценовой фракции смолы коксования // *Химия твердого топлива*. 2020. № 2. С. 3–11.