

УДК 662.6:544.169

DOI: 10.15372/KhUR2024617

EDN: KHQGMС

Сопоставительное исследование химико-технологических свойств и молекулярного строения углей месторождений России и Монголии как сырья для технологической переработки

П. Н. КУЗНЕЦОВ¹, Б. АВИД², А. В. ОБУХОВА¹, Л. И. КУЗНЕЦОВА¹, С. С. КОСИЦЫНА¹, С. Ю. ЛЫРЩИКОВ³,
Б. ПУРЕВСУРЕН², А. Н. ЗАОСТРОВСКИЙ³, З. Р. ИСМАГИЛОВ³

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ “Красноярский научный центр СО РАН”,
Красноярск, Россия

E-mail: kpn@icct.ru

²Институт химии и химической технологии МАН,
Улан-Батор, Монголия

³Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово, Россия

(Поступила 02.09.2024; принята к печати 25.09.2024)

Аннотация

Представлены результаты химического, технического и петрографического анализа образцов углей разной стадии углефикации, отобранных на различных месторождениях России и Монголии. С применением метода ¹³C ЯМР-спектроскопии в твердом теле с использованием техники кросс-поляризации и вращения образца под магическим углом (CP/MAS ¹³C ЯМР) изучены особенности молекулярного строения углеродного каркаса органической массы, установлены существенные различия в строении поликонденсированных ароматических структур, сделана оценка в соотношении пери- и катаконденсированных ароматических ядер в зависимости от степени углефикации. Выполнен корреляционный анализ, установлены взаимосвязи между различными химико-технологическими параметрами углей и показателями их молекулярного строения. Наиболее тесная связь существует между степенью ароматичности углей, долей периконденсированных структур, выходом летучих веществ и коэффициентом отражения витринита. Установленные особенности молекулярного строения органической массы углей и выявленные регрессионные зависимости могут служить физико-химической основой выбора углей для получения поликонденсированных ароматических веществ как сырья для производства углеродных материалов.

Ключевые слова: уголь, степень углефикации, молекулярное строение, ароматичность, регрессионный анализ

ВВЕДЕНИЕ

Россия и Монголия располагают значительными ресурсами углей различных марок [1–4]. Среди угледобывающих стран крупнейшим производителем угля является Китай (около 3.7 млрд т

ежегодно). Значительная часть добываемого угля используется в энергетическом секторе, где его доля составляет около 59 % [5, 6]. Существует также крупное развитое углеперерабатывающее производство [5]. Путем коксования каменных углей производят металлургический кокс (бо-

лее половины всего мирового производства), а на основе продуктов газификации и полукоксования получают моторные топлива, большое количество метанола, этанола, ароматических соединений, олефинов, этиленгликоля, других продуктов. В процессах полукоксования и коксования, кроме полукокса и кокса, ежегодно производят 15 млн т смолы полукоксования и 25 млн т смолы коксования [7], которые эффективно используются для получения ценных химических веществ, топливных продуктов, углеродных материалов, включая игольчатый кокс, графитированные материалы различного назначения, в частности электроды для электродуговых печей, углеродные волокна, суперконденсаторы, литиевые аккумуляторы, вяжущие материалы и другие важные углеродные продукты [8]. В России ежегодно добывается около 430–450 млн т угля, в т. ч. коксующегося – свыше 100 млн т [9]. Основное его количество (~50 %) используется в энергетическом секторе, где на долю угля приходится около 18 %. Почти половина добываемого угля направляется на экспорт (200–215 млн т: 170–190 млн т энергетического угля и 23–33 млн т коксующегося). На обогатительных фабриках перерабатывается свыше 200 млн т (46 %), включая ~90 млн т каменных углей коксующихся марок в процессах высокотемпературного коксования для получения металлургического кокса. В качестве побочного продукта при коксовании углей образуется каменноугольная смола, из которой выделяют различные продукты, в т. ч. каменноугольный пек (~50 % на смолу). Последний используется в основном в качестве связующего при приготовлении угольных анодов для электролизного производства алюминия. В Монголии уголь является основным энергоносителем; коксующийся уголь, добываемый на крупном месторождении Таван-Толгой, экспортируется в Китай (свыше 40 млн т в 2023 г.), по экспорту коксующегося угля Монголия занимает второе место в мире после Австралии [10, 11].

Современные мировые тенденции развития угольной промышленности направлены на развитие глубокой технологической переработки углей с минимальным воздействием на окружающую среду для получения ценных химических веществ и углеродных продуктов с высокой добавленной стоимостью, таких как игольчатый кокс для производства графитированных материалов различного назначения, включая графитированные электроды электродуговых печей для выплавки стали, аноды для электролизного производства алюминия, углеродные волокна,

литиевые аккумуляторы, суперконденсаторы, сорбенты, др. стратегически важные углеродные продукты [12]. Надо отметить, что производство многих из них основано на использовании полициклических ароматических углеводородов, потребность в которых в настоящее время обеспечивается в основном каменноугольной смолой. При этом она является минорным побочным продуктом коксования углей с получением металлургического кокса, который незаменим при выплавке чугуна по доменной технологии. В последние годы перспективы развития доменной технологии сталкиваются с ограниченными ресурсами и высокой стоимостью коксующихся углей, сложностью технологии коксования и с ужесточением требований к экологической безопасности производств, включая сокращение вредных выбросов и минимизацию воздействия на изменение климата [13, 14]. Под давлением этих факторов в сталелитейной промышленности многих стран опережающее развитие получают технологии без использования кокса, такие как плавка в электродуговых печах с графитовыми электродами, восстановительное плавление и прямое твердофазное восстановление. Получает распространение также технология коксования без улавливания и переработки каменноугольной смолы, которая вместе с выделяющимися газами направляется на сжигание для получения тепла в процессе коксования [13, 14]. Вследствие этого в последнее десятилетие наблюдается непрерывный спад, видимо необратимый, мирового производства кокса и, соответственно, смолы [15, 16]. Масштабное развитие этих и других “безкоксовых” технологий приведет к резкому спаду объемов выработки каменноугольной смолы и, как следствие, каменноугольного пека, что подрывает перспективы развития как самой сталеплавильной отрасли (большая доля графитированных электродов для электродуговых печей изготавливается с использованием смолы коксования), так и в целом перспективы производства стратегически важных углеродных материалов.

Быстро растущий спрос на углеродные материалы, их высокая рыночная стоимость стимулируют поиск других источников сырья для их производства. Одно из конкурентных решений базируется на использовании остаточных фракций нефтепереработки [17–19]. Однако ресурсы качественного нефтяного сырья ограничены, для всей мировой нефтепереработки характерно устойчивое увеличение доли тяжелых высокосернистых нефтей [17–19]. При исполь-

зовании такого сырья необходимо проведение сложных процессов предварительной подготовки, включая ароматизацию, деасфальтизацию, деметаллизацию, очистку от гетероатомов и других нежелательных компонентов, что увеличивает стоимость конечного продукта.

Ключевой особенностью, которая обуславливает привлекательность каменноугольной смолы и пека для производства углеродных материалов, является поликонденсированная ароматическая природа содержащихся в них молекул, которые служат строительными элементами в структуре углеродных материалов. Важно отметить также, что как каменноугольная смола, так и нефтяные остатки, являются побочными продуктами, что исключает возможность регулирования их качества и свойств получаемой из них продукции. Для успешного развития производства углеродных материалов необходимо надежное обеспечение качественным сырьем.

Органическая масса угля изначально содержит в своем составе ароматические и полиароматические молекулы, олигомеры и мультимеры, по химическому составу близкие к компонентам каменноугольной смолы. В угольном веществе они связаны друг с другом множественными как невалентными межмолекулярными взаимодействиями, так и различными ковалентными сшивками, образуя полимероподобное твердое тело. Альтернативным способом получения ароматических веществ из угля рассматривается его низкотемпературный сольволиз вместо высокотемпературного коксования. Этому направлению уделяется пристальное внимание разработчиков и исследователей, опубликованы аналитические обзоры, значительное число статей [20–24]. Наиболее активные разработки ведутся в Японии, Китае, США. Компании Kobe Steel Co. и Mitsubishi Chemical Co. в Японии совместно разрабатывают низкотемпературный процесс выделения сольвентов из углей пекоподобного продукта HuperCoal, представляющего концентрат поликонденсированных ароматических соединений [20–22]. Показана возможность его многоцелевого применения, в том числе для получения различных углеродных материалов, высококачественного кокса, в качестве добавки в шихту коксования и др. приложений. В США одна из разрабатываемых технологий [25] предназначена для целевого получения продукта, пригодного для производства анодов, углеродных волокон, игольчатого кокса.

Для разработки нового низкотемпературного процесса переработки углей с получением по-

лиароматических продуктов, пригодных для производства высококачественных углеродных материалов различного назначения, необходимы новые знания о строении углей, различных его составляющих на молекулярном уровне. Особенно важными для создания эффективного процесса являются сведения о строении ароматических фрагментов перерабатываемого угля. Всестороннее описание структурных характеристик угля по-прежнему является непростой задачей, особенно на молекулярном уровне, что связано со сложным неоднородным составом и нерегулярным строением его органической массы. Несмотря на значительное число работ по изучению молекулярной структуры с применением различных инструментальных методов, детальные сведения о строении и природе протекающих в угле реакций еще далеки от полного понимания. Системные исследования строения российских и монгольских углей с применением метода ^{13}C ЯМР-спектроскопии в твердом состоянии с использованием техники кросс-поляризации и вращения образца под магическим углом (CP/MAS ^{13}C ЯМР), позволяющего непосредственно охарактеризовать строение углеродного скелета, изменение строения в зависимости от стадии метаморфизма, весьма ограничены [26–29].

Цель работы – определение химического состава, химико-технологических свойств и молекулярного строения по данным CP/MAS ^{13}C ЯМР-спектроскопии в твердом теле для бурых и каменных углей различных месторождений России и Монголии, установление корреляционных взаимосвязей между химико-технологическими характеристиками и показателями молекулярного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные образцы были отобраны из углей различных марок от бурого до отощенно-спекающегося, полученных на месторождениях Восточной Сибири: Канско-Ачинский и Иркутский бассейны, Кузнецкий бассейн, Улуг-Хемский бассейн (Каа-Хемское и Чаданское) и на месторождениях Монголии: Багануур, Шивээ-Овоо, Таван-Толгой и Нариин Сухайт.

Общие химико-технологические характеристики углей определяли по стандартным методикам. Элементный состав определяли на анализаторе Flash EATM 1112 (TermoQuest, Rodano, Италия). Петрографический анализ проводили в соответствии с ISO 7404-3:2009 с помощью автоматизированного комплекса SIAMS-620 (Рос-

сия) в среде масляной иммерсии. Коэффициент отражения витринита ($R_{o,r}$) измеряли в соответствии со стандартом ASTM D2798. Температуру размягчения углей определяли согласно ГОСТ 1186-2014.

Спектры CP/MAS ^{13}C ЯМР для углей регистрировали на спектрометре Avance III 300 WB (Bruker, Германия) с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением образцов под магическим углом и развязки от протонов на частоте 75 МГц. Пробу угля помещали в ротор из оксида циркония, покрытый колпачком Kel-F, и вращали с частотой 5.0 кГц. Съемку спектров осуществляли при оптимальном времени контакта 1000 мкс с накоплением до 4000 сканов с перерывом между сканами 2 с для каждого образца. Химический сдвиг измеряли относительно тетраметилсилана. Отнесение полос и расчеты количественных характеристик из ЯМР-спектров выполняли согласно методикам, описанным в [30–32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика элементного состава и технических свойств углей

Показатели элементного и технического анализа углей приведены в табл. 1. Все образцы относятся к витринитовому типу, содержание витринита превышает 70 %. Коэффициент отражения витринита ($R_{o,r}$), характеризующий свойства конденсированных ароматических структур, составляет от 0.41 до 1.47, что указывает на значительные различия в степени углефикации образцов. Соответственно, содержание углерода возрастает от 70.9 до 90.0 %, а кислорода уменьшается от 23.1 до 2 мас. %. Содержание серы варьирует в пределах 0.3–1.4 %, азота 0.7–2.7 %, минеральных веществ – в основном <11 %.

На рис. 1 представлены корреляционные взаимосвязи между различными характеристиками углей. Выведенные уравнения регрессии приведены в табл. 2. Между показателями, отражающими различные свойства углей, наблюдаются следующие корреляционные связи: содержание углерода (C^{daf}) находится в сложной нелинейной корреляции с выходом летучих веществ (V^{daf}) и с коэффициентом отражения витринита ($R_{o,r}$) (см. рис. 1, а, б, $R^2 = 0.91$). Между V^{daf} и показателем $R_{o,r}$ получена хорошая линейная связь с коэффициентом корреляции $R = -0.94$ (см. рис. 1, б). Содержание кислорода

находится в обратной линейной зависимости от содержания углерода C^{daf} ($R = -0.99$) и в экспоненциальной – от выхода летучих веществ V^{daf} ($R^2 = 0.82$) (см. рис. 1, в). Значимая корреляция между содержанием водорода и другими показателями углей не выявлена, некоторый максимум в содержании водорода наблюдается для углей низкой и средней стадии метаморфизма (см. рис. 1, г). Соотношение между содержанием водорода и кислорода показано в виде типичной диаграммы Ван Кревелена (см. рис. 1, д).

В целом, для отобранных проб углей получена достаточно полная характеристика химико-технологических свойств, установлена хорошая согласованность между показателями, в разной степени отражающими свойства углей, что свидетельствует о надежности аналитических данных.

Характеристика молекулярного строения углей по данным CP/MAS ^{13}C ЯМР-спектроскопии

На рис. 2 приведены CP/MAS ^{13}C ЯМР-спектры для углей ряда углефикации. При анализе спектров и отнесении полос мы следовали принятым в литературе рекомендациям [30–32], согласно которым были выделены спектральные подобласти, соответствующие различным типам атомов углерода, а по результатам интегрирования определены структурные параметры углеродного скелета.

Спектры CP/MAS ^{13}C ЯМР обработаны следующим образом: резонансы в области 0–23 м. д. отнесены к CH_3 в составе алифатических групп, включая заместители ароматических колец; 23–50 м. д. – к метиленовым и метиновым группам ($\text{CH}_2 + \text{CH}$); 50–70 м. д. – к алифатическому углероду в эфирных С–О-группах; 98–129.5 м. д. – к третичному протонированному ароматическому углероду ($\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$) и к четвертичному ароматическому углероду в периконденсированных циклах, принадлежащему трем ароматическим кольцам ($\text{C}_{\text{ar}3}$); 129.5–150 м. д. – к четвертичному ароматическому углероду, связанному с алифатическими атомами углерода ($\text{C}_{\text{ar}}\text{C}$ алкилированные циклы), и к углероду в катаконденсированных циклах, принадлежащему двум ароматическим кольцам ($\text{C}_{\text{ar}2}$); 150–165 м. д. – к фенолам ($\text{C}_{\text{ar}}\text{O}$); 165–187 м. д. – к COOH ; 187–230 м. д. – к C=O .

Видно, что во всех спектрах (см. рис. 2) резонансы от ароматических атомов углерода (область более 98 м. д.) хорошо отделены от резонансов от алифатического углерода. С увеличением содержания в углях углерода растет интенсивность полос в ароматической области и уменьшается

ТАБЛИЦА 1

Показатели элементного и технического анализа углей различных месторождений

Месторождение, организация	Марка угля	A ^d , мас. %	V ^{daf} , мас. %	Содержание, мас. % на daf				O*	H/C ат.	O/C ат.	Vt, %	R _{o,r} , %
				C	H	N	S					
Батануур, Монголия	2Б	5.1	44.7	70.9	5.2	1.0	0.5	22.4	0.88	0.237	73	0.41
Бородинское, КАБ	2Б	6.5	44.7	71.0	4.9	0.7	0.3	23.1	0.83	0.244	73	0.47
Латынцевское, КАБ	2Б	7.7	44.8	72.0	5.1	1.1	0.3	21.5	0.85	0.224	80	0.43
Шивээ-Овоо, Монголия	Д	18.7	44.8	73.1	4.3	1.0	0.9	20.7	0.71	0.212	71	0.46
Саяно-Партизанское, КАБ	Г	7.5	44.0	75.7	5.1	1.7	0.6	17.5	0.81	0.173	79	0.61
Головинское, ИБ	Д	18.7	45.5	76.2	5.5	1.4	0.7	16.2	0.87	0.160	81	0.56
Черногорское, МБ	Д	4.4	43.5	77.6	5.8	Σ3.0 (N + S)	Σ3.0 (N + S)	13.6	0.90	0.131	76	0.50
Каа-Хемское, Тыва	Г	8.2	45.2	78.0	6.1	1.2	0.3	14.4	0.93	0.138	82	0.66
Ленинское, КБ	Г	5.7	42.3	82.9	6.0	2.3	0.3	8.5	0.87	0.077	96	0.71
Нарин Сухайт, Монголия	ГЖ	6.8	36.1	84.4	4.8	1.6	1.0	8.2	0.68	0.073	80	0.74
Чаданское, Тыва	ГЖ	5.6	35.8	84.7	5.5	1.3	0.6	7.9	0.78	0.070	85	0.77
Ерунаковское КБ	2ГЖ	3.4	38.7	85.4	5.9	1.1	0.3	7.3	0.83	0.064	85	0.80
Ленинское, КБ	1ГЖ	3.8	40.6	85.5	6.1	1.1	0.3	7.0	0.86	0.061	93	0.68
Киселевское, КБ	ГЖО	5.9	31.1	85.8	4.9	1.0	0.4	7.8	0.70	0.068	66	0.80
Никитское, КБ	Ж	20.2	33.6	85.7	5.7	2.2	0.4	6.0	0.79	0.053	82	0.935
ЦОФ "Беловская", КБ	Ж	25.9	37.5	86.0	5.8	2.7	0.5	5.0	0.81	0.044	79	—
Распадское, КБ	2ГЖ	6.3	38.7	86.6	5.7	1.0	0.7	6.0	0.79	0.052	87	0.91
Распадское, КБ	2ГЖ	9.6	38.4	86.7	5.5	1.1	1.2	5.5	0.76	0.047	80	0.85
ЦОФ "Беловская", КБ	КЖ	10.7	33.6	87.4	5.2	Σ8.0 (N + S + O)	Σ8.0 (N + S + O)	Σ8.0 (N + S + O)	0.72	—	72	—
Ерунаковское, КБ	Ж	11.2	34.5	87.5	5.6	0.9	0.5	5.5	0.77	0.047	82	0.93
Таван-Толгой, Монголия	Ж	8.2	27.7	87.8	5.2	1.2	0.4	5.4	0.71	0.046	79	1.12
Киселевское, КБ	ОС	6.1	20.6	89.6	4.8	1.9	0.3	3.4	0.64	0.028	60	1.41
Киселевское, КБ	К	7.0	19.4	90.0	4.6	2.0	1.4	2.0	0.61	0.017	61	1.47

Примечания. 1. КАБ – Канско-Ачинский угольный бассейн; ИБ – Иркутский угольный бассейн; МБ – Минусинский угольный бассейн; КБ – Кузнецкий угольный бассейн; ЦОФ – центральная обогатительная фабрика. 2. Обозн. здесь и в табл. 2: A^d – зольность; V^{daf} – выход легучих продуктов в пересчете на сухое беззольное состояние угля (daf); Vt – содержание витринита; R_{o,r} – коэффициент отражения витринита; C, H, N, O, S – содержание соответствующих элементов в пересчете на daf. 3. Прочерк – не определяли.

* Определяли по разности.

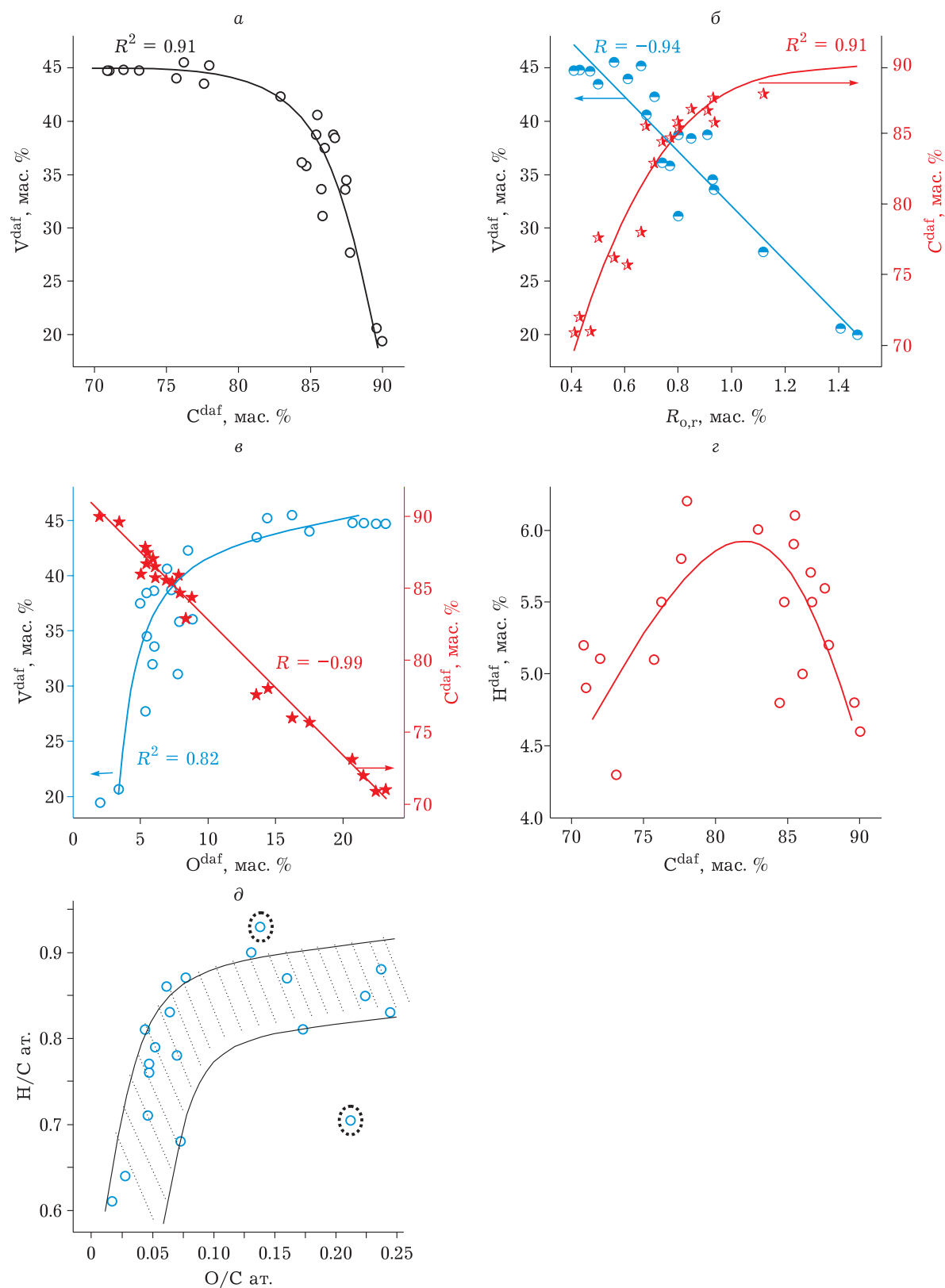


Рис. 1. Корреляционные связи между показателями химико-технологических свойств углей: содержанием углерода (C^{daf}), водорода (H^{daf}), кислорода (O^{daf}), выходом летучих веществ (V^{daf}), коэффициентом отражения витринита ($R_{o,r}$), H/C , O/C ат. (атомные соотношения H и C , O и C соответственно). daf – сухое беззольное состояние угля.

в алифатической. При этом для бурых углей в алифатической области наблюдается один широкий пик (с максимумом при 31 м. д.), относящийся к различным метильным и метиленовым группам. С повышением стадии метаморфизма каменных углей происходит постепенная дифференциация алифатических структур. Видно, что в спектрах для низкометаморфизованных каменных углей на широкой полосе появляется отчетливое плечо при 23 м. д., которое может быть отнесено к метильным заместителям ароматических колец, а также метиленовым группам, включая те, которые связаны с одним ароматическим кольцом. С повышением стадии метаморфизма углей наблюдается все более четкое выделение резонанса при 23 м. д. и одновременно формируется резонанс с максимумом при 37 м. д., относящийся к мостиковым метиленовым или метиновым группам, связывающим два ароматических кольца. Последний становится преобладающим в высокометаморфизованных углях. В области 170–190 м. д. для низкоуглефицированных углей наблюдаются очень слабые резонансы от СОО-групп. Слабые резо-

ТАБЛИЦА 2

Парные корреляции между основными характеристиками состава и свойств углей

Функция	Аргумент	Функция, порядок полинома	Коэффициент детерминации
C^{daf}	$R_{o,r}$	Полином, 3	$R^2 = 0.91$
V^{daf}	C^{daf}	Полином, 3	$R^2 = 0.91$
O^{daf}	$R_{o,r}$	Линейная	$R = -0.94$
	C^{daf}	Линейная	$R = -0.99$
	V^{daf}	Экспоненциальная	$R^2 = 0.82$

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

нансы в интервале 210–230 м. д. обусловлены С=О-группами, их интенсивность несколько возрастает со стадией метаморфизма.

В табл. 3 представлены результаты количественной обработки CP/MAS ^{13}C ЯМР-спектров по распределению атомов углерода между различными структурными группами. Показатель степени ароматичности (f_a) определяли по формуле: $f_a = (C_{ar3} + C_{arH}) + (C_{ar2} + C_{arC}) + (C_{arO})$; в зависимости от угля он изменяется от 0.58 до 0.83. Ароматические структуры во всех углях пред-

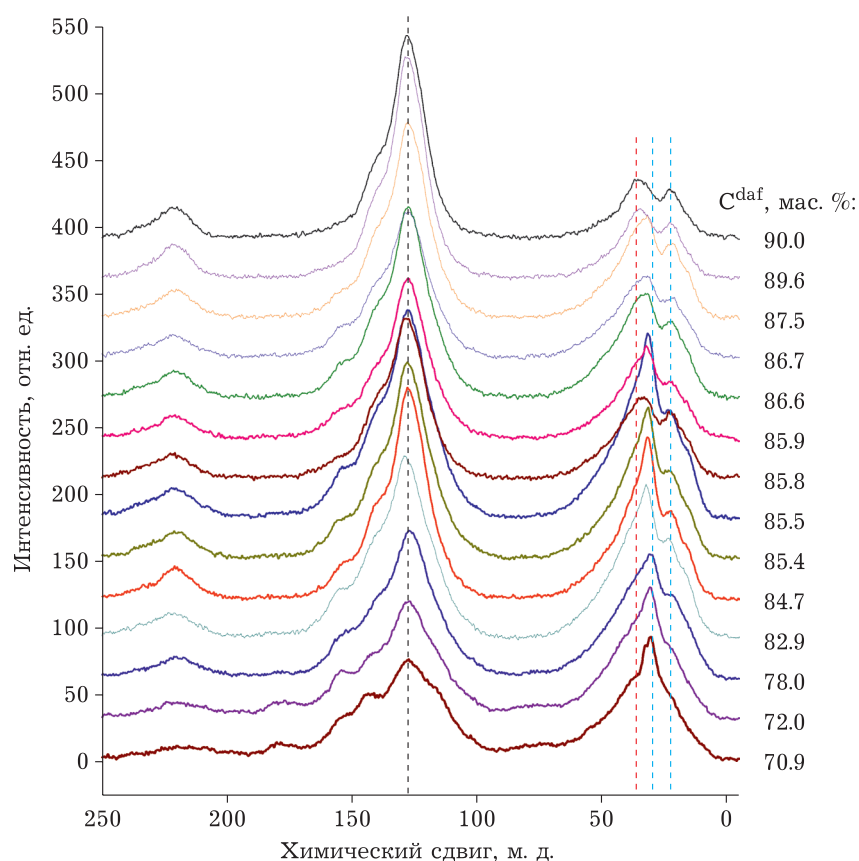


Рис. 2. Спектры CP/MAS ^{13}C ЯМР для углей ряда углефикации с различным содержанием углерода (C^{daf}).

ТАБЛИЦА 3

Показатели молекулярного строения углей по данным CP/MAS¹³СЯМР-спектроскопии в твердом теле

C ^{daf} , %	Содержание функциональных групп, доля								Структурный параметр	
	CH ₃	CH ₂ + CH	OCH ₃	C-O-C	C _{ar3} + C _{ar} H	C _{ar2} + C _{ar} C	C _{ar} O	COOH + C=O	(C _{ar3} + C _{ar} H)/ (C _{ar2} + C _{ar} C)	f _a
70.9	0.004	0.27	0.030	0.060	0.35	0.18	0.048	0.051	1.93	0.59
72.0	0.004	0.28	0.032	0.046	0.35	0.18	0.054	0.058	2.00	0.58
77.6	0.028	0.25	0.016	0.009	0.40	0.23	0.055	0.015	1.77	0.68
78.0	0.029	0.26	0.031	0.006	0.40	0.24	0.026	0.007	1.67	0.66
82.9	0.022	0.27	0.014	0.001	0.39	0.25	0.045	0.007	1.57	0.69
84.7	0.026	0.27	0.019	0.002	0.46	0.20	0.027	0.002	2.30	0.69
85.4	0.026	0.26	0.009	0.001	0.47	0.18	0.047	0.003	2.60	0.70
85.5	0.029	0.28	0.017	0.001	0.43	0.18	0.057	0.005	2.40	0.67
86.6	0.028	0.24	0.006	0.002	0.50	0.19	0.037	0.002	2.66	0.72
86.7	0.030	0.22	0.015	0.002	0.47	0.22	0.033	0.005	2.13	0.72
87.5	0.032	0.22	0.006	0.001	0.54	0.17	0.028	0.002	3.16	0.74
87.8	0.035	0.18	0.006	0.001	0.59	0.16	0.023	0.002	3.63	0.77
89.6	0.037	0.13	0.006	0.002	0.64	0.16	0.018	0.002	4.14	0.82
90.0	0.040	0.12	0.007	0.001	0.65	0.16	0.020	0.007	4.14	0.83
85.9	0.024	0.22	0.005	0.001	0.50	0.19	0.05	0.004	2.60	0.75
85.8	0.044	0.21	0.015	—	0.51	0.18	0.032	0.005	2.80	0.72

Примечание. Здесь и в табл. 4: C^{daf} – содержание углерода в пересчете на сухое беззольное состояние(daf); f_a – степень ароматичности: $f_a = (C_{ar3} + C_{ar}H) + (C_{ar2} + C_{ar}C) + (C_{ar}O)$.

ставлены в основном фрагментами (C_{ar3} + C_{ar}H), содержащими атомы углерода в периконденсированных циклах C_{ar3} и протонированные ароматические атомы углерода C_{ar}H. Существенно меньше доля фрагментов (C_{ar2} + C_{ar}C), содержащих катаконденсированные структуры C_{ar2} и алкилированные ароматические циклы C_{ar}C.

Алифатические фрагменты содержат преимущественно метиленовые и метиновые (CH₂ + CH)-группы и небольшое количество CH₃-групп. Отметим, что по нашим ранее опубликованным ИК-спектральным данным [33] и данным других авторов [34], доля СН метиновых групп в углях относительно мала, судя по низкой интенсивности полосы 2890 см⁻¹ в сравнении с полосами при 2923 и 2950 см⁻¹ для CH₂- и CH₃-групп соответственно. Поэтому можно полагать, что (CH₂ + CH)-фракция, регистрируемая в ЯМР-спектрах, представлена преимущественно метиленовыми группами. Отметим, что в ЯМР-спектрах углей с содержанием углерода менее 85 % наблюдается широкий резонанс с максимумом при 31 м. д., что свидетельствует о содержании различных CH₂-групп, включая связанные преимущественно с одним ароматическим кольцом. Для более метаморфизованных углей наблюдаются два четко разделенных максимума при 23 и 37 м. д., при этом основной максимум

при 37 м. д. может быть обусловлен метиленовыми мостиками между двумя ароматическими циклами.

Среди кислородсодержащих групп преобладают структуры фенольного ряда со связями (C_{ar}O), а также метоксильные и C=O-группы.

На рис. 3 показаны графические зависимости показателей молекулярного строения углей от их элементного состава и химико-технологических характеристик (C^{daf}, V^{daf}, R_{o,r}). Выведенные уравнения регрессии приведены в табл. 4. Анализ представленных зависимостей дает возможность проверить согласованность полученных аналитических данных и выявить корреляционные связи между показателями строения с химико-технологическими свойствами углей.

В литературе ароматичность углей часто оценивают по данным элементного состава и химических показателей [35, 36]. По диаграмме Ван Кревелена [36] ароматичность углей находится в линейной зависимости от атомного отношения Н/С. Для каменных углей эта зависимость экспериментально подтверждена данными прямого определения ароматичности методом ¹³С ЯМР-спектроскопии [31, 37, 38]. Например, согласно [37, 38], соотношения между f_a и Н/С описываются уравнениями линейной регрессии с квадратичными коэффициентами корреляции 0.90 и 0.80 соответ-

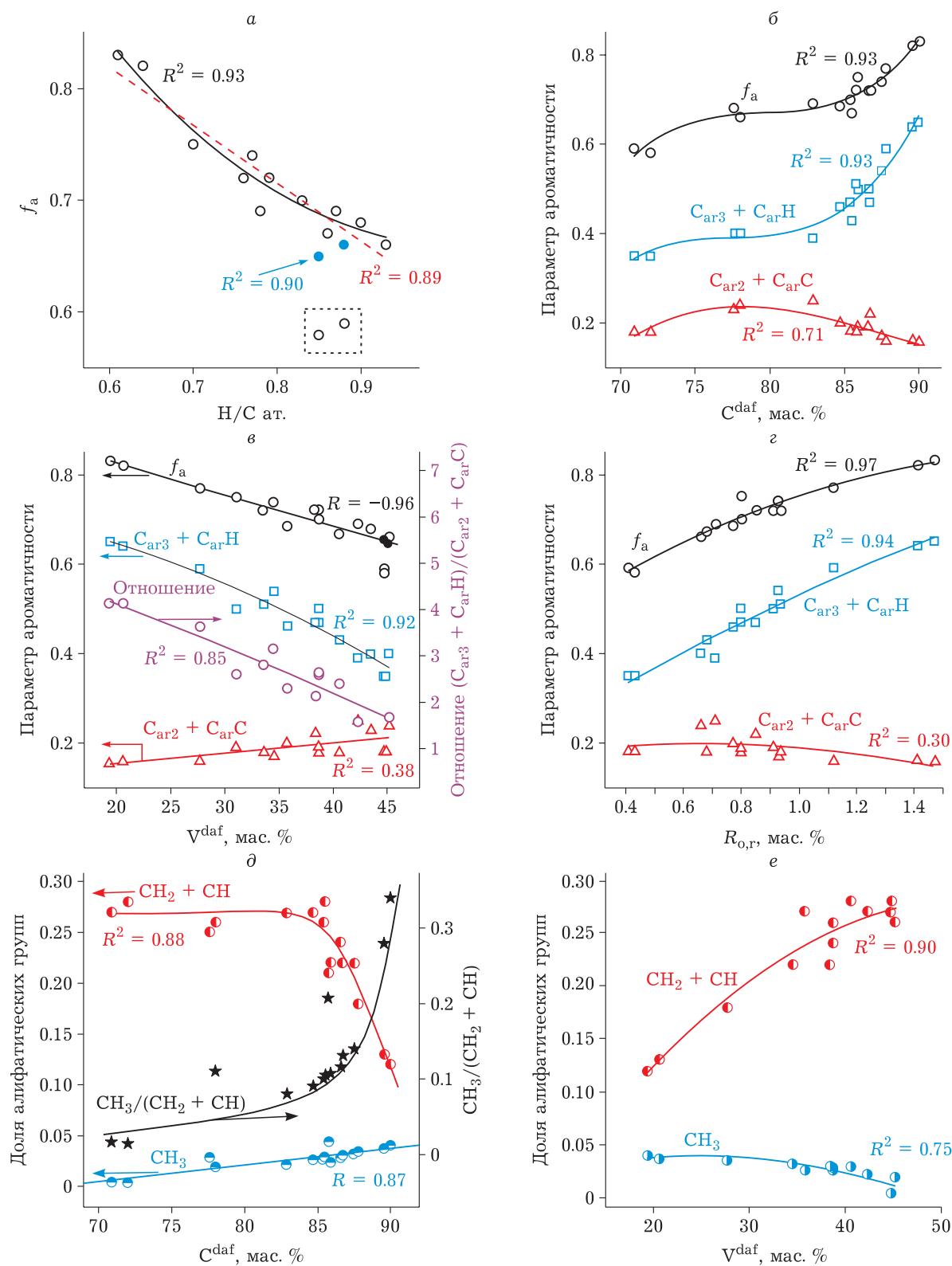


Рис. 3. (Начало).

ственно. На представленной зависимости (см. рис. 3, а) видно, что ароматичность двух образцов бурых углей (в рамке) значительно отклоняется от общей тенденции. Для выборки ка-

менных углей имеется хорошая корреляция с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.93$, немного отклоняющаяся от линейной. Уравнение линейной регрессии описывает эту зависимость с

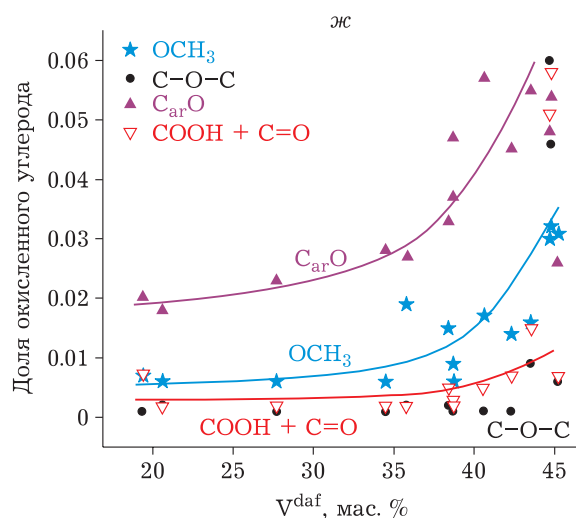


Рис. 3. (Окончание). Корреляционные связи между показателями молекулярного строения углей (параметр ароматичности, доля алифатических групп, доля окисленного углерода) и химико-технологическими характеристиками. f_a – степень ароматичности: $f_a = (C_{ar3} + C_{arH}) + (C_{ar2} + C_{arC}) + (C_{arO})$. Обозн. см. рис. 1.

несколько меньшим коэффициентом корреляции ($R^2 = 0.90$). Отметим, что ранее в нашей работе [33] ароматичность различных углей определялась по ИК-спектрам. Сопоставление данных показало, что для каменных углей значения ароматичности по ИК- и ЯМР-спектрам хорошо совпадают, а для бурых углей значения, полученные по CP/MAS ^{13}C ЯМР-спектрам, занижены на 7–9 % в сравнении со значениями, полученными из ИК-спектров. Значения ароматичности для двух образцов бурых углей, полученные из ИК-спектров (закрашенные круглые символы), вполне согласуются с общей линейной корреляцией для всей выборки углей (см. рис. 3, а). Следует отметить, что в литературе неоднократно указывалось [31, 39, 40], что для бурых углей метод CP/MAS ^{13}C ЯМР-спектроскопии дает заниженные величины ароматичности, что обусловлено высоким содержанием в них кислородных групп и парамагнитных центров, которые неблагоприятно влияют на динамику кросс-поляризации. Согласно [37], более достоверные величины ароматичности углей дает более сложный метод ^{13}C ЯМР-спектроскопии одноимпульсного возбуждения (SPE ^{13}C ЯМР).

Ароматичность углей сложным образом зависит от содержания углерода (см. рис. 3, б): мало изменяется при переходе от бурых углей к низкометаморфизованным каменным с содержанием углерода до 85 %, после чего существенно возрастает. В целом зависимость описывает-

ся полиномиальным уравнением третьей степени с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.93$. При определении корреляции с выходом летучих веществ (см. рис. 3, в) вновь наблюдается явное отклонение ароматичности бурых углей от общей зависимости, которая линейна для выборки каменных углей (коэффициент корреляции $R = -0.96$). При этом значения ароматичности для бурых углей, рассчитанные из ИК-спектров [33] (заштрихованные круглые символы), хорошо укладываются на общую линейную зависимость. Наилучшим образом ароматичность углей коррелирует с показателем R_{or} , характеризующим свойства ароматических пакетов (см. рис. 3, г, $R^2 = 0.97$). При учете поправки на ароматичность бурых углей эта зависимость может описываться уравнением линейной регрессии, что находится в соответствии с данными [26] для каменных углей. В целом полученные данные по величинам ароматичности и их изменению со стадией углефикации согласуются с данными, опубликованными в ряде работ [26, 27, 35, 41].

Аналогичный характер зависимости от химико-технологических показателей наблюдается также для ароматических ($C_{ar3} + C_{arH}$)-структур. Их доля значительно больше, чем ($C_{ar2} + C_{arC}$)-структур, при этом корреляции слабые. Повышенным содержанием ($C_{ar2} + C_{arC}$)-структур отличаются низкометаморфизованные каменные угли с $C^{daf} = 77–83$ %. Величина отношения $(C_{ar3} + C_{arH}) / (C_{ar2} + C_{arC})$ растет со стадией метаморфизма, связь с V^{daf} имеет линейный вид с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.85$ (см. рис. 3, в).

Соотношение между пери- и катаконденсированными ароматическими структурами является важной характеристикой строения ароматических ядер. Количественно определить соотношение между ними не представляется возможным, поскольку сигналы от атомов углерода в этих структурах перекрываются сигналами от периферийных ароматических атомов углерода (протонированными и алкилированными). Качественные оценки можно сделать с учетом того, что ($C_{ar3} + C_{arH}$)-структуры преобладают над ($C_{ar2} + C_{arC}$)-структурами, доля алифатического углерода уменьшается со стадией метаморфизма, а содержание водорода невелико и существенно уменьшается в углях с $C^{daf} > 85$ %. Из сопоставления следует, что в ароматических структурах всех углей преобладают периконденсированные кластеры (а не катаконденсированные цепочки) и их доля растет со стадией углефикации.

ТАБЛИЦА 4

Парные корреляции между параметрами молекулярной структуры углей и химико-технологическими свойствами

Параметр структуры	Технический показатель	Функция, порядок полинома	Коэффициент детерминации
f_a	C^{daf}	Полином, 3	$R^2 = 0.93$
	V^{daf}	Линейная	$R = -0.96$
	$R_{o,r}$	Полином, 2	$R^2 = 0.97$
	H/C ат.	Полином, 2	$R^2 = 0.93$
$C_{ar3} + C_{ar}H$	C^{daf}	Полином, 3	$R^2 = 0.93$
	V^{daf}	Полином, 2	$R^2 = 0.92$
	$R_{o,r}$	Полином	$R^2 = 0.94$
$C_{ar2} + C_{ar}C$	C^{daf}	Полином, 3	$R^2 = 0.71$
$(C_{ar3} + C_{ar}H)/(C_{ar2} + C_{ar}C)$	V^{daf}	Полином, 2	$R^2 = 0.85$
$CH_2 + CH$	C^{daf}	Полином, 3	$R^2 = 0.88$
$CH_2 + CH$	V^{daf}	Полином, 2	$R^2 = 0.90$
CH_3	C^{daf}	Линейная	$R = 0.87$
CH_3	V^{daf}	Полином, 2	$R^2 = 0.75$

Примечание. Обозн. см. табл. 1, 3.

Полученные данные по особенностям строения ароматических ядер представляются весьма важными при выборе типа угля для получения углеродных продуктов. В частности, можно отметить, что битуминозные каменные угли повышенной стадии метаморфизма, такие как коксующиеся каменные угли с выходом летучих веществ 30–35 %, содержащие преимущественно развитые периконденсированные ароматические структуры, могут представлять интерес для переработки с получением сырья для игольчатого кокса. Менее метаморфизованные угли с преимущественно катаконденсированными ароматическими цепями перспективны для получения углеродных волокон.

Содержание алифатических ($CH_2 + CH$)-групп почти одинаково в углях с $C^{daf} < 85$ %, а в более метаморфизованных резко падает (см. рис. 3, д). Отметим, что согласно нашим данным [33], полученным из ИК-спектров, интенсивность полосы при 2890 см^{-1} , обусловленной колебаниями метиновых групп, много слабее, чем полос для CH_2 - и CH_3 -групп. Поэтому можно полагать, что ($CH_2 + CH$)-группа, регистрируемая в ЯМР-спектрах, представлена преимущественно метиленовыми группами. Доля метильных CH_3 -групп невелика для всех углей. Доля алифатических ($CH_2 + CH$)-групп лучше коррелирует с V^{daf} , чем с C^{daf} (см. табл. 4). В зависимости от величины V^{daf} наблюдаются разнонаправленные изменения в содержании ($CH_2 + CH$)- и CH_3 -групп (см. рис. 3, е): с ростом V^{daf} доля ($CH_2 + CH$)-групп растет, а доля CH_3 -групп падает.

Доля молекулярных фрагментов, содержащих кислород, относительно мала, существенный прирост всех кислородсодержащих групп наблюдается при переходе к низкометаморфизованным каменным углям и к бурым углям (см. рис. 3, ж).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных технического, элементного анализа витринитовых углей различных месторождений России и Монголии выявлены общие корреляционные взаимосвязи между химико-технологическими показателями – содержанием углерода, водорода, кислорода, выходом летучих веществ и коэффициентом отражения витринита. В ряду исследованной серии углей ряда углефикации наиболее тесная связь установлена между содержанием кислорода и углерода, и между выходом летучих веществ и коэффициентом отражения витринита.

По данным CP/MAS ^{13}C ЯМР-спектроскопии в твердой фазе определены параметры молекулярного строения ароматических и алифатических фрагментов структуры различных углей. Наиболее значимые корреляции установлены между фактором ароматичности, выходом летучих веществ и коэффициентом отражения витринита. Отмечены отклонения фактора ароматичности, определенного по CP/MAS ^{13}C ЯМР-спектрам для бурых углей, от общих тенденций изменения этого показателя в ряду углефикации.

Выявлены особенности строения ароматических фрагментов в ряду углефикации. Во всех

углях преобладают периконденсированные ароматические ядра, их доля увеличивается со стадией углефикации. Полученные данные по особенностям строения ароматических ядер представляются весьма важными при выборе типа угля для получения углеродных продуктов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-43-03001) и Фонда науки и технологии Монголии. Технический анализ углей выполнен в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН по проекту № FWES-2021-0014.

Авторы благодарят к. х. н. С. Ю. Лырщикова за интерпретацию ^{13}C ЯМР-спектров и к. т. н. А. Н. Заостровского за определение петрографического состава углей.

В работе использовано оборудование Красноярского регионального Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и Центра коллективного пользования Института углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kuznetsov P. N., Ilyushetchkin A., Chupin D., Sukhorukova M. Coal industry and the use of coal in the Russian Federation // *The Coal Handbook: Towards Cleaner Coal Utilization* / D. Osborne (Ed.). 2nd ed. Vol. 2. Cambridge: Woodhead Publishing, 2023. P. 301–320.
- Wang X., Tang Y., Wang S., Schobert H. H. Clean coal geology in China: research advance and its future // *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2020. Vol. 7, No. 2. P. 299–310.
- Erdenetsogt B.-O., Lee I., Bat-Erdene D., Jargal L. Mongolian coal-bearing basins: geological settings, coal characteristics, distribution, and resources // *Int. J. Coal Geol.* 2009. Vol. 80, No. 2. P. 87–104.
- Avid B., Purevsuren B., Temuujin J. Bituminous coals of Mongolia: occurrence and characteristics // *Advances in Energy Sci. Research* / M. J. Acosta (Ed.). Vol. 22. New York: Nova, 2016. P. 159–178.
- Ye M., Zhu W., Xu S., Liu Z. Coordinated development of coal chemical and petrochemical industries in China // *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences.* 2019. Vol. 34. P. 417–425.
- Statistical review of world energy / Energy Institute. 73rd ed. 2024. URL: https://www.energyinst.org/__data/assets/pdf_file/0006/1542714/684_EI_Stat_Review_V16_DIGITAL.pdf (accessed 14.04.2024).
- Ma Z.-H., Li S., Dong X.-Q., Li M., Liu G.-H., Liu Z.-Q., Liu F.-J., Zong Z.-M., Cong X.-S., Wei X.-Y. Recent advances in characterization technology for value-added utilization of coal tars // *Fuel.* 2023. Vol. 334, Part 1. Art. 126637.
- Global and China Needle Coke Industry Report, 2022–2027. China, 2022. 124 p.
- Петренко И. Е. Итоги работы угольной промышленности России за 2022 год // *Уголь.* 2023. № 3. С. 21–33.
- Coal 2023. Analysis and forecast to 2026 / International Energy Agency. 2023. URL: https://iea.blob.core.windows.net/assets/a72a7ffa-c5f2-4ed8-a2bf-eb035931d95c/Coal_2023.pdf (accessed 10.04.2024).
- Зеньков И. В., Хунг Ч. Л., Логинова Е. В., Вокин В. Н., Киришина Е. В., Скорнякова С. Н., Маглинец Ю. А., Раевич К. В., Латынцев А. А., Павлова П. Л., Лунев А. С. Исследование показателей угольных карьеров в топливно-энергетическом комплексе Республики Монголия с использованием ресурсов дистанционного зондирования // *Уголь.* 2023. № 1. С. 76–79.
- Coal Production and Processing Technology / M. R. Riazi, R. Gupta (Eds.). Boca Raton: CRC Press, 2016. P. 383–412.
- New Trends in Coal Conversion / I. Suárez-Ruiz, M. A. Diez, F. Rubiera (Eds.). Cambridge: Woodhead Publishing, 2019. P. 203–246.
- Babich A. Blast furnace injection for minimizing the coke rate and CO₂ emissions // *Iron making Steelmaking.* 2021. Vol. 48, No. 6. P. 728–741.
- Козлов А. П., Черкасова Т. Г., Фролов С. В., Субботин С. П., Солодов В. С. Перспективы получения инновационных продуктов из каменноугольной смолы ПАО «Кокс» // *Кокс и химия.* 2020. № 7. С. 35–41.
- Кузнецов П. Н., Исмагилов З. Р., Кузьмин В. И. Развитие способов получения ароматического сырья для производства углеродных материалов различного назначения // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2022. Т. 30, № 3. С. 300–308.
- Sawarkar A. N., Pandit A. B., Samant S. D., Joshi J. B. Petroleum residue upgrading via delayed coking: a review // *Can. J. Chem. Eng.* 2007. Vol. 85, No. 1. P. 1–24.
- Chen P., Metz J. N., Mennito A. S., Merchant S., Smith S. E., Siskin M., Rucker S. P., Dankworth D. C., Kushnerick J. D., Yao N., Zhang Y. Petroleum pitch: exploring a 50-year structure puzzle with real-space molecular imaging // *Carbon.* 2020. Vol. 161. P. 456–465.
- Gabdulkhakov R. R., Rudko V. A., Pyagay I. N. Methods for modifying needle coke raw materials by introducing additives of various origin (review) // *Fuel.* 2022. Vol. 310, Part A. Art. 122265.
- Light Metals, 2012 / C. E. Suarez (Ed.). Cham: Wiley Sons, 2012. P. 1219–1221.
- Yoshida T., Li C., Takanohashi T., Matsumura A., Sato S., Saito I. Effect of extraction condition on “HyperCoal” production (2) – Effect of polar solvents under hot filtration // *Fuel Process. Technol.* 2004. Vol. 86, No. 1. P. 61–72.
- Koyano K., Takanohashi T., Saito I. Estimation of the extraction yield of coals by a simple analysis // *Energy Fuels.* 2011. Vol. 25, No. 6. P. 2565–2571.
- Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Бурюкин Ф. А., Маракушина Е. Н., Фризоргер В. К. Методы получения угольных пеков // *Химия твердого топлива.* 2015. Т. 49, № 4. С. 16–29.
- Rahman M., Pudasainee D., Gupta R. Review on chemical upgrading of coal: production processes, potential applications and recent developments // *Fuel Process. Technol.* 2017. Vol. 158. P. 35–56.
- Andrews R. J., Rantell T., Jacques D., Hower J. C., Gardner J. S., Amick M. Mild coal extraction for the production of anode coke from Blue Gem coal // *Fuel.* 2010. Vol. 89, No. 9. P. 2640–2647.
- Федорова Н. И., Лырщиков С. Ю., Исмагилов З. Р. ЯМР-спектроскопия каменных углей Кузбасса // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2016. Т. 24, № 3. С. 393–397.
- Федорова Н. И., Хицова Л. М., Исмагилов З. Р. Термостойкость бурых углей различных месторождений России и Монголии // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2019. Т. 27, № 6. С. 669–676.
- Safin V. A., Kuznetsov P. N., Avid B., Kuznetsova L. I., Fan X., Ismagilov Z. R. The relationship between the molecular composition of coal and the conversion of its organic matter during thermal dissolution // *Carbon Lett.* 2022. Vol. 32, No. 4. P. 1101–1109.

- 29 Erdenetsogt B.-O., Lee I., Lee S. K., Ko Y.-J., Bat-Erdene D. Solid-state C-13 CP/MAS NMR study of Baganuur coal, Mongolia: oxygen-loss during coalification from lignite to subbituminous rank // *Int. J. Coal Geol.* 2010. Vol. 82, No. 1. P. 37–44.
- 30 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 407 с.
- 31 Love G. D., Law R. V., Snape C. E. Determination of non-protonated aromatic carbon concentrations in coals by single pulse excitation ^{13}C NMR // *Energy Fuels.* 1993. Vol. 7, No. 5. P. 639–644.
- 32 Díaz C., Blanco C. G. A powerful tool in the characterization of coal tar pitch // *Energy Fuels.* 2003. Vol. 17, No. 4. P. 907–913.
- 33 Кузнецов П. Н., Обухова А. В., Косицына С. С., Кузнецова Л. И., Каменский Е. С., Авид Б. Особенности надмолекулярного строения углей ряда метаморфизма // *Химия твердого топлива.* 2023. № 4. С. 5–15.
- 34 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.
- 35 Speight J. G. *Handbook of Coal Analysis.* 2nd ed. Cham: Wiley Sons, 2015. P. 1–21.
- 36 Van Krevelen D. W. *Properties of Polymers: Correlations with Chemical Structure.* Amsterdam: Elsevier, 1972. 427 p.
- 37 Maroto-Valer M. M., Love G. D., Snape C. E. Relationship between carbon aromaticities and HC ratios for bituminous coals // *Fuel.* 1994. Vol. 73, No. 12. P. 1926–1928.
- 38 Dela Rosa L., Pruski M., Lang D., Gerstein B., Solomon P. Characterization of the Argonne premium coals by using ^1H and ^{13}C NMR and FT-IR spectroscopies // *Energy Fuels.* 1992. Vol. 6, No. 4. P. 460–468.
- 39 Li K., Khanna R., Zhang J., Barati M., Liu Z., Xu T., Yang T., Sahajwalla V. A comprehensive investigation on various structural features of bituminous coals using advanced analytical techniques // *Energy Fuels.* 2015. Vol. 29, No. 11. P. 7178–7189.
- 40 Genetti D., Fletcher T. H., Pugmire R. J. Development and application of a correlation of ^{13}C NMR chemical structure analyses of coal based on elemental composition and volatile matter content // *Energy Fuels.* 1999. Vol. 13, No. 1. P. 60–68.
- 41 Журавлева Н. В., Хабибулина Е. Р., Исмаилов З. Р., Потокина Р. Р., Созинов С. А. Изучение взаимосвязи строения ископаемых углей и содержания в них полициклических ароматических углеводородов // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2016. Т. 24, № 3. С. 355–361.