

УДК: 539.2:552.122.08

**Бурчак О.В.**, канд, техн. наук, ст. наук. співр.  
(ІГТМ НАН України),

**Трачевський В.В.**, канд. хім. наук,  
(ТЦ НАН України),

**Балалаєв О.К.**, канд. біол. наук, ст. наук. співр.  
(ІГТМ НАН України)

### **ПОРІВНЯННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ АРОМАТИЧНОСТІ ВУГІЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ В ПРОЦЕСІ ВУГЛЕФІКАЦІЇ**

**Бурчак А.В.**, канд, техн. наук, ст. науч. сотр.  
(ИГТМ НАН Украины)

**Трачевский В.В.**, канд. хим. наук  
(ТЦ НАН Украины)

**Балалаев А.К.**, канд. биол. наук, ст. науч. сотр.  
(ИГТМ НАН Украины)

### **СРАВНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АРОМАТИЧНОСТИ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА В ПРОЦЕССЕ УГЛЕФИКАЦИИ**

**Burchak O.V.**, Ph.D. (Tech.), Senior Researcher  
(IGTM NAS of Ukraine)

**Trachevsky V.V.**, Ph.D. (Chem.)  
(TC NAS of Ukraine)

**Balalaev O.K.**, Ph.D. (Biol.), Senior Researcher  
(IGTM NAS of Ukraine)

### **THE COAL AROMATICITY COEFFICIENT COMPARISON DURING CARBONIZATION**

**Анотація.** Стаття направлена на розробку нових підходів у дослідженнях молекулярної будови вугільної речовини.

Підхід заснований на обчисленні коефіцієнта ароматичності вугільної речовини трьома паралельними незалежними фізичними методами: методом ядерного магнітного резонансу на ізотопі вуглецю  $^{13}\text{C}$ , електронного спінового резонансу парамагнітних центрів та інфрачервоної спектроскопії валентних коливань атомів водню в структурі вугілля різного ступеня метаморфізму.

Перехресний аналіз отриманих даних показав, що зміни в молекулярній структурі вугільної речовини обумовлені глобальними вуглефікаційними процесами. Всі три структурні методи, прямо або опосередковано, розрізняють атоми вуглецю в системах спряження ( $sp^2$ -гібридизація) та в  $sp^3$ -гібридизації. Незалежні фізичні методи дослідження показали, що під впливом геодинамічних чинників (тиск і температура) зміни в молекулярній структурі вугільної речовини відбуваються в одному напрямі.

**Ключові слова:** молекулярна структура, ароматичність, вуглефікація, фізичні методи.

Вугілля це надскладне природне утворення яке необхідно досліджувати з урахуванням процесів вуглефікації: еволюція його будови і хімічного складу в часі відбуваються внаслідок зміни зовнішніх умов. Полікомпонентність складу, гетерогенність та метастабільність вуглефікованої викопної органічної речовини визначає неможливість побудови структурної формули навіть одного зразка вугілля [1, 2]. Тому дослідження процесів перетворення вугільної речовини на атомно-молекулярному рівні можуть бути ефективно реалізовані тільки на підґрунті фундаментальних уявлень щодо структури і властивостей кам'яного вугілля. У зв'язку з цим основним завданням експериментальних та теоретичних досліджень вугільної речовини є встановлення взаємозв'язку між структурою та властивостями вугілля і виявлення закономірностей зміни його характеристик в процесі вуглефікації.

Вуглефікацію викопної органічної речовини, за великим рахунком, можна звести до структуризації і поліконденсації з нарощуванням ступеню ароматизації твердої фази з паралельним виділенням флюїдів. Дослідження процесів вуглефікації важливі для формулювання конкретних уявлень щодо структурних трансформацій вугільної речовини, які сприяють метаногенерації.

Ступінь ароматичності ( $f_a$ ) є однією з основних характеристик вугілля, як сукупності структурних та енергетичних властивостей, а також реакційної здатності циклічних структур в поєднанні з системою спряжених зв'язків.

**Мета роботи:** побудова коректних уявлень щодо взаємозв'язку структури і властивостей вугілля та оцінки динаміки стану вуглецю в складі сполук викопної органічної компоненти в процесі фізико-хімічних перетворень шляхом зіставлення результатів системно відібраних зразків трьома фізичними методами.

**Об'єкти та методи досліджень.** Вивчалось вугілля усіх стадій метаморфізму, тому що вуглефікація це безперервна зміна станів метастабільної вугільної речовини, перетворення якої мають єдиний напрямок, закономірні та еквіфінальні.

Дослідження ароматичності вугілля методами, що ґрунтуються на різних фізичних ефектах, дозволяє за рахунок подальшого аналізу та співставлення результатів, отриманих незалежними фізичними методами, робити логічно обґрунтовані висновки щодо атомно-молекулярної будови речовини та її властивостей.

Ван Кревелен в 1961 р. увів показник характеристики молекулярної структури вугілля – коефіцієнт ароматичності як відношення кількості вуглецю, що входить до складу ароматичних кілець, до сумарної кількості вуглецю ( $f_a = C_{ар}/C_{заг}$ ) [3]. Таким чином до ароматичних відносяться всі структурні одиниці з  $sp^2$ -гібридизацією електронної оболонки атомів вуглецю.

Зазвичай ступінь ароматичності вуглецю, визначається методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР  $^{13}C$ ) як відношення вмісту вуглецю з  $sp^2$ -гібридизацією атомних орбіталей до сумарного вмісту атомів в  $sp^2$ - та  $sp^3$ -гібридизацією.

$$f_a^{ЯМР} = C_{sp^2}/(C_{sp^2}+C_{sp^3})$$

Показник, отриманий методом ЯМР, найбільш точно відповідає самому поняттю ароматичності, оскільки базується на параметрах спектру ізотопу вуглецю, зв'язки якого і визначають характер сполучення. Але треба зауважити, що на ранніх стадіях вуглефікації можливе формування аліфатичних олефінових фрагментів. Поліспряжені олефінові структури характеризуються хімічним зсувом у тій самій області, що і ароматичні, тобто інтервали значень хімічних зсувів вуглецю ароматичних і лінійних поліспряжених структур за спектрами ЯМР  $^{13}\text{C}$  перекриваються [2, 4].

Аналогічний підхід до визначення коефіцієнта ароматичності збережено і в методології застосування інших фізичних методів дослідження. Зокрема, при співставленні показників пропонується модифікований, по відношенню до традиційного, зазначеного в роботі [1], коефіцієнт ароматичності, що визначається за даними методу інфрачервоної спектроскопії (ІЧС) у вигляді співвідношення оптичної густини смуг валентних коливань СН-зв'язків у складі ароматичних фрагментів до суми інтенсивності коливань ароматичних і аліфатичних СН-зв'язків [5].

$$f_a^{^{13}\text{C}} = D_{3040} / (D_{3040} + D_{2920})$$

За такою логікою може бути введений і показник ароматичності за даними методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР): у вигляді відношення кількості парамагнітних центрів (ПМЦ) локалізованих на фрагментах зі системами спряження ( $N_{\text{sc}}$ ) ароматичних і лінійних структур, до загального вмісту кількості парамагнітних центрів у зразку, що досліджується, тобто до суми ПМЦ систем спряження і ПМЦ вільнорадикальної природи ( $N_R$ ), у складі аліфатичної складової вугільної речовини [6].

$$f_a^{\text{ЕПР}} = N_{\text{sc}} / (N_{\text{sc}} + N_R)$$

Парамагнітні центри систем спряження ( $N_{\text{sc}}$ ) ідентифікуються при зміні парціального тиску кисню в системі вугілля-газ, як центри відповідальні за ефекти при взаємодії з молекулами  $\text{O}_2$  [7]. Відповідно спряжені зв'язки відповідальні за сорбційні властивості вугільної речовини.

Відхилення значень показників  $f_a^{\text{ЕПР}}$  и  $f_a^{^{13}\text{C}}$  від реперного, отриманого методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ , може бути використано для оцінки функціональної належності та вмісту відповідних фрагментів у складі речовини і визначення особливостей її будови.

**Результати експериментів та їх обговорення.** За результатами експериментальних досліджень структурних характеристик зразків вугілля генетичного ряду побудовано залежність показників ароматичності (за даними різних фізичних методів) від виходу летких речовин, що корелює з походженням зразків (рис. 1).

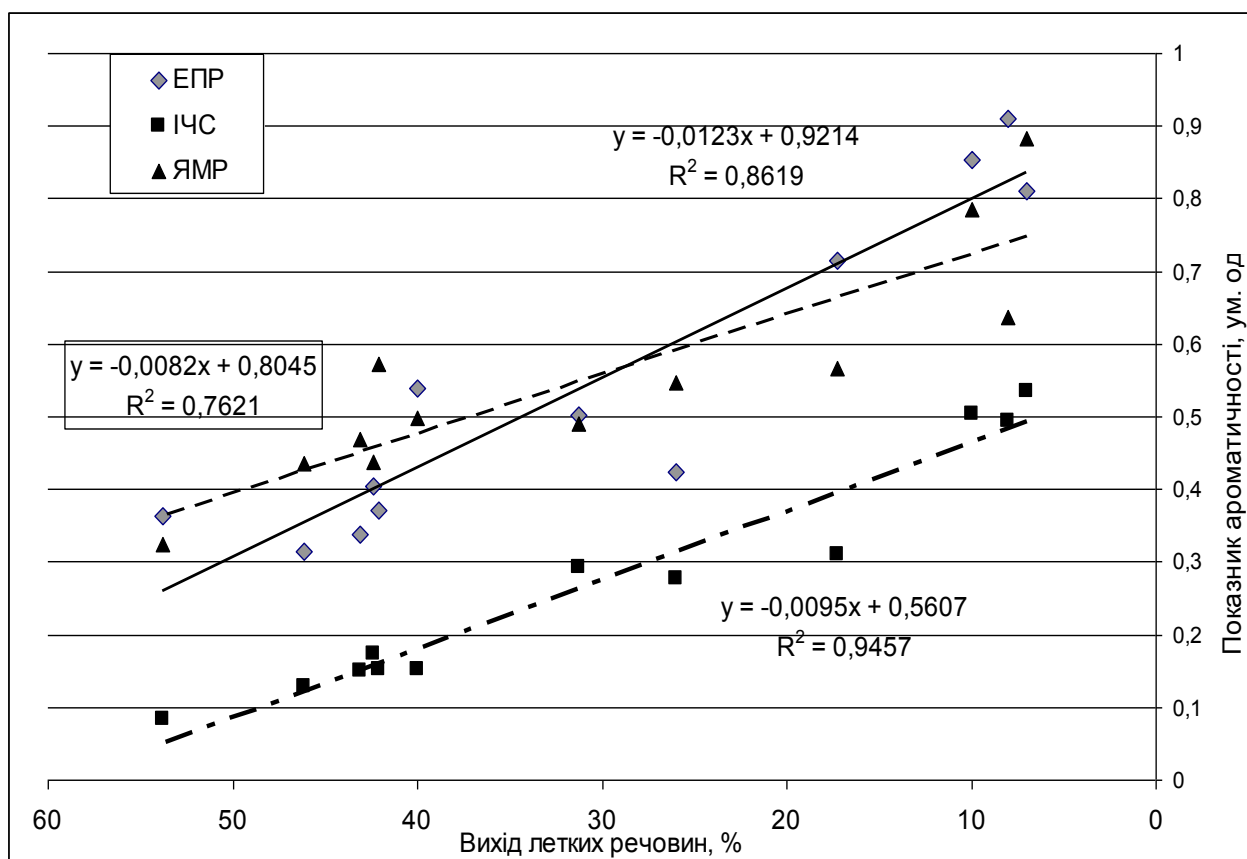


Рисунок 1 – Залежність показників ароматичності від виходу летких речовин

Аналіз графічної інформації на рис.1 дозволяє стверджувати: що на ранніх стадіях вуглефікації через екранування від фізичної взаємодії з киснем частини фрагментів з С=С зв'язками маємо співвідношення  $f_a^{\text{ЕПР}} < f_a^{\text{ЯМР}}$ .

Вважається, що із зростанням ступеню вуглефікації розмір ароматичних кластерів зростає, але сорбційна ємність не пропорційна кількості подвійних зв'язків (за оцінкою методом ЯМР). Кут нахилу лінії тренда ЕПР більше ніж кут нахилу залежності за ЯМР-моделлю, тобто сорбційна здатність відповідних матриць зростає швидше ніж кількість вуглецю з  $sp^2$ -гібридизацією (в тому числі зв'язаних з атомами водню). На підставі цього, можна зробити висновок щодо наявності ефекту «суперспряження»: сорбційна взаємодія з молекулярним киснем зумовлена участю сукупної системи спряжених зв'язків у протяжних кластерах. Тобто слід враховувати міжмолекулярну взаємодію, що реалізується усупільненими рухливими електронами та забезпечує зв'язок між ароматичними фрагментами структур.

Одночасно перетин ліній трендів можна вважати ще одним підтвердженням наявності зазначених кластерів у вугільній речовині. Русьянова Н.Д. [1] дійшла до висновку щодо переважного розвинення в процесі вуглефікації саме ланцюгових спряжених фрагментів аналогічних карбіну. Хоча цей висновок ставиться під сумнів через зростання ароматичних кластерів, яке надійно визначається до стадії пісного вугілля. Більший кут нахилу лінії апроксимації даних отриманих

методом ЕПР ніж тренда за ЯМР-моделлю (рис. 1) передбачає зростання не тільки кількості спряжених зв'язків, але і розмірів кластерів, тобто формування системи «суперспряження», яке визначає підвищену сорбційну здатність вугільної речовини на заключних стадіях вуглефікації (включно з антрацитовою).

За Н.Д. Русьянковою можна припустити, що макромолекули вугілля є пучком лінійних ланцюжків олефінових фрагментів, які в процесі вуглефікації «зшиваються» між собою, утворюючи спочатку замкнені структури, що впорядковуються наближаючись до енергетично найбільш вигідного стану – гексагональної вуглецевої ґратки подібної графену. Подібний механізм може бути ефективним, як при утворенні ароматичних структур, так і у її подальшій трансформації до графітоподібного стану.

Об'єктивні дані щодо перебігу процесу вуглефікації за участю циклічних структур відсутні. Тому, відзначене вище є підставою вважати, що в процесі вуглефікації первинної рослинної речовини відбувається формування саме лінійних ланцюгових структурних фрагментів, а циклізація, утворення гексагональних структур є наслідком їх подальшої поліконденсації і логічно пояснює підвищену невпорядкованість, тобто турбостратність кінцевого продукту фізико-хімічної еволюції – графіту.

В рамках лінійної регресійної моделі значення показників детермінації ( $R_y^2$ ) узгоджуються з результатами методу ІЧС. Адекватність моделі демонструється кореляцією між зниженням вмісту водню і змінами в структурі вугілля під час вуглефікації. Проте, зростання показника  $f_a^{ІЧС}$  в процесі вуглефікації може означати домінуючу втрату молекулярною структурою вугілля аліфатичних воденьвміщуючих фрагментів.

Відомо, що сорбційна здатність вугілля сімбатно збільшується із наближенням ступеня вуглефікації до кінцевої форми – антрацитів, а значення показника  $f_a^{ЯМР}$  при цьому монотонно зростають. Одночасно газоносність антрацитів падає практично до нуля і супроводжується зміною параметрів спектру ЕПР вугілля: з'являється вузька складова, яка не реагує на зміну парціального тиску кисню, що робить оцінку ароматичності високометаморфізованих антрацитів методом ЕПР неможливою. Крім того, через відсутність водню у складі зв'язків оцінка ароматичності методом ІЧС також стає неефективною.

За результатами оцінки коефіцієнту ароматичності залученими фізичними методами проведено статистичний аналіз отриманих даних (табл. 1). Показник  $V^{daf}$  використовується як стандартний для оцінки ступеня перетворень органічної речовини в процесі вуглефікації. Одним з можливих пояснень факту щодо найменшого з трьох розрахованих значень квадрату коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ) пари  $f_a^{ЯМР} - V^{daf}$  може бути те, що на величину показника «вихід летких» впливають різноманітні процеси в гетерогенних структурах, на відміну від показника ароматичності визначеного методом ЯМР пов'язаного з особливостями будови вуглецевого скелету. Тобто низьке значення квадрату коефіцієнту кореляції пари  $f_a^{ЯМР} - f_a^{ЕПР}$  можна пояснити нелінійністю їх взаємозв'язку.

Таблиця 1 – Коефіцієнти кореляції (верхній правий кут) і їх квадрат (нижній лівий кут) між показниками ароматичності та виходом летких речовин

	$V^{daf}$	$f_a^{EPP}$	$f_a^{IHC}$	$f_a^{YMP}$
$V^{daf}$	1	-0,928	-0,972	-0,873
$f_a^{EPP}$	0,862	1	0,922	0,793
$f_a^{IHC}$	0,946	0,851	1	0,893
$f_a^{YMP}$	0,762	0,630	0,798	1

Відомо, що графітізовані структури найбільш стійкі, але квадрат кореляції пари  $f_a^{YMP} - V^{daf}$  менше, ніж квадрат кореляції  $f_a^{IHC} - V^{daf}$ , де аналіз ґрунтується на динаміці параметрів коливань С-Н зв'язків, які є менш стійкими у порівнянні з зв'язками в ароматичних фрагментах. Можна припустити, що на значення показника  $f_a^{IHC}$  впливає наявність в молекулярній структурі вугілля гетероатомних фрагментів, які, відповідно, утворюють леткі сполуки.

**Висновки.** Дослідження показали, що використані в роботі методи вивчають різні фізичні явища, але не зважаючи на це характеризують єдині зміни в молекулярній структурі вугільної речовини, обумовлені глобальними вуглефікаційними процесами. Усі три структурних метода, прямо чи опосередковано, розрізняють вуглець в системах спряження ( $sp^2$ -гібридизація) від вуглецю в  $sp^3$ -гібридизації.

Узагальнення інформації дозволяє стверджувати, що в процесі вуглефікації первинної рослинної речовини відбувається формування саме лінійних ланцюгових структурних фрагментів, а циклізація, утворення гексагональних структур є наслідком їх подальшої поліконденсації.

Наявна інформація отримана з використанням фізичних методів дослідження дозволяє також об'єктивно оцінити і візуалізувати еволюцію структурно-функціональних характеристик вугілля генетичного ряду на підставі різнобічної оцінки зміни розподілу атомів вуглецю між складовими з  $sp^2$ -,  $sp^3$ -гібридизацією.

Зіставлення результатів оцінки особливостей перебігу процесів, що вивчаються трьома незалежними методами досліджень, дозволяє розширити межі сучасних уявлень про склад та структуру вугілля і, отже, одержати більш повну та об'єктивну інформацію щодо перетворень у вугільній речовині. Незалежні методи показали, що під впливом геодинамічних чинників вуглефікації (тиску та температури) зміни в молекулярній структурі вугільної речовини відбуваються в одному напрямку. В першому наближенні оцінювання ступеня ароматичності вугільної речовини можна проводити одним з цих методів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Русьянова, Н.Д. Углехимия / Н.Д. Русьянова . – М.: Наука, 2003. – 316 с.
2. Гюльмалиев, А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. – М.: Изд-во МГГУ, 2003. – 556 с.
3. Van Krevelen D.W. Coal. - Amsierdam: Elsevser, 1961. - 361 p.
4. Природа метаногенерации в угольных пластах / А.П. Шпак, А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова [и др.].– Доповіді НАН України, 2012.– №6.– С.105–110.
5. Балалаев, А.К. Применение современной ИК-Фурье спектроскопии для анализа структуры твердых горючих ископаемых (на примере углей Донбасса) / А. К. Балалаев, С. С. Тхоренко.– Геолог Украины, 2010.– №3.– С.85–90.
6. Лукинов, В.В. Перспективы определения сорбционных свойств угля методом электронного парамагнитного резонанса / В.В. Лукинов, В.А. Гончаренко, А.В. Бурчак // Уголь Украины.– 2001. – № 6.– С. 44 – 46.
7. Радиопизика в угольной промышленности / А.Д. Алексеев, В.Е. Зайдерванг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова.– М.: Недра, 1992.– 184 с.

## REFERENCES

1. Rusyanova, N.D. (2003), *Uglekhimiya* [Coal fuel chemistry], Nauka, Moscow, Russia.
2. Gyulmaliev, A.M., Golovin, G.S. and Gladun, T.G. (2003), *Teoreticheskie osnovy khimii uglya* [Teoretikal grounds of chemistry coal], Publishing house of Moscow state mining university, Moscow, Russia.
3. Van Krevelen D.W. (1961), *Coal*, Elsevser, Amsierdam, Holland.
4. Shpak, A.P., Alexeev, A.D., Ulyanova, E.V., Trachevsky, V.V. and Chistokletov, V.N. (2012), “Nature of methane generation in coal beds” *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, vol. 6. pp. 105-110.
5. Balalayev, O. K. and Tkhorenko, S. S. (2010), Application of present FTIR spectroscopy for the analysis of structure of solid combustible minerals (by example of Donets Basin’s coals), *Geolog Ukrainy*, no.3, pp.85-90
6. Lukinov, V.V., Goncharenko, V.A. and Burchak, A.V. (2001), “Prospects of determination of sorption properties of coal by the method of electronic paramagnetic resonance”, *Coal of Ukraine*, vol.6, pp. 44-46.
7. Alekseev, A.D., Zaydervang, V.E., Sinolitskiy, V.V. and Ulyanova, E.V. (1992), *Radiofizika v ugolnoy promyshlennosti* [Radio physic in coal industry], Nedra, Moscow, Russia.

## Об авторах

**Бурчак Олександр Васильович**, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, старший науковий співробітник відділу Геології вугільних родовищ на великих глибинах, Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова Національної академії наук України (ИГТМ НАНУ), Дніпропетровськ, Україна, [balak@bk.ru](mailto:balak@bk.ru).

**Трачевський Володимир Васильович**, кандидат хімічних наук, завідуючий лабораторією Синтеза та діагностики наносистем і наноматеріалів у Технічному центрі Національної академії наук України (ТЦ НАНУ), Київ, Україна, [trachev@imp.kiev.ua](mailto:trachev@imp.kiev.ua).

**Балалаєв Олександр Костянтинівич**, кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник, старший науковий співробітник відділу Геології вугільних родовищ на великих глибинах, Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова Національної академії наук України (ИГТМ НАНУ), Дніпропетровськ, Україна, [balak@bk.ru](mailto:balak@bk.ru).

## About the authors

**Burchak Olexander Vasilovich**, Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Senior Researcher, Senior Researcher in Department of Geology of Coal Beds at Great Depths, M.S. Polyakov Institute of Geotechnical Mechanics under the National Academy of Science of Ukraine (IGTM, NASU), [balak@bk.ru](mailto:balak@bk.ru).

**Trachevsky Vladimir Vasilovich**, Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Head of Laboratory of synthesis and diagnostics of nanosystems and nanomaterials in Technical center of the National Academy of Science of Ukraine (TC, NASU), Kiev, Ukraine, [trachev@imp.kiev.ua](mailto:trachev@imp.kiev.ua).

**Balalayev Olexander Kostyantynovich**, Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Senior Researcher, Senior Researcher in Department of Mineral Mining at Great Depths, M.S. Polyakov Institute of Geotech-

nical Mechanics under the National Academy of Science of Ukraine (IGTM, NASU), Dnepropetrovsk, Ukraine, [balak@bk.ru](mailto:balak@bk.ru).

**Аннотация.** Статья направлена на разработку новых подходов в исследованиях молекулярного строения угольного вещества.

Подход основан на вычислении коэффициента ароматичности угольного вещества тремя параллельными независимыми физическими методами: методом ядерного магнитного резонанса на изотопе углерода  $^{13}\text{C}$ , электронного спинового резонанса парамагнитных центров и инфракрасной спектроскопии валентных колебаний атомов водорода в структуре углей разной степени метаморфизма.

Перекрестный анализ полученных данных показал, что изменения в молекулярной структуре угольного вещества обусловлены глобальными углефикационными процессами. Все три структурных метода, прямо или опосредованно, разделяют углерод в системах сопряжения ( $sp^2$ -гибридизация) от углерода в  $sp^3$ -гибридизации. Независимые физические методы исследования показали, что под влиянием геодинамических факторов (давления и температуры) изменения в молекулярной структуре угольного вещества происходят в одном направлении.

**Ключевые слова:** молекулярная структура, ароматичность, углефикация, физические методы.

**Abstract.** The article focused on the development of new approaches in the study of the molecular structure of coal.

The approach is based on the calculation of the coefficient of coal substance aromaticity with three parallel independent physical methods: the method of nuclear magnetic resonance in the carbon isotope  $^{13}\text{C}$ , electron spin resonance of paramagnetic centers and infrared spectroscopy stretching vibrations of hydrogen atoms in the structure of coals of different metamorphic grade.

Cross-analysis of the data showed that the changes in the molecular structure of coal substance caused by global carbonization processes. All three of the structural method, directly or indirectly, share the carbon in the conjugated system ( $sp^2$ -hybridization) of carbon  $sp^3$ -hybridization. Independent physical studies have shown that under the influence of geodynamic factors (pressure and temperature), changes in the molecular structure of the carbon material go in the same direction.

**Keywords:** molecular structure, aromatic, carbonization, physical methods.

*Статья поступила в редакцию 10.11.2015*

*Рекомендовано к публикации д-ром геологических наук Безручко К.А.*