

УДК 662.742.2:550.4

СОСТАВ УГЛЕЙ ТУВЫ И ИХ ЭКСТРАКТОВ ПО ДАННЫМ ПИРОЛИЗА И ТГА

© 2024 г. Н. С. Бурдельная^{1,*}, Д. А. Бушнеv^{1,2,**}, С. А. Ондар^{2,3,***}, Д. В. Кузьмин^{1,****},
В. А. Белый^{1,*****}

¹ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 167982 Россия

²ТувИКОПР СО РАН, Кызыл, 667007 Россия

³ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 630128 Россия

*e-mail: burdelnaya@geo.komisc.ru

**e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

***e-mail: ondarsa@tikopr.sbras.ru

****e-mail: dr.dm.kuzmin@gmail.com

*****e-mail: skeyling@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.08.2023 г.

После доработки 11.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Из тувинских углей Улуг-Хемского бассейна растворением в *N*-метилпирролидоне получены экстракты – гиперугли. Выход экстрактов составляет 27.3–79.4%, а их зольность равна 0.5–0.8%. Изучен состав продуктов пиролиза, проведенного при 420°C, исходных углей и полученных из них гиперуглей. Показано, что эффективнее всего поддается экстракции уголь марки Ж (уголь Элегестского месторождения). Качественный и количественный составы продуктов пиролиза принципиально отличаются в исходных углях и соответствующих им экстрактов. По данным ТГА, разложение экстрактов (гиперуглей) протекает при более низких температурах относительно исходных углей с большим выходом летучих компонентов.

Ключевые слова: *каменный уголь, гиперуголь, экстракция N-метилпирролидоном, термогравиметрия, пиролиз в off-line режиме, элементный состав, продукты пиролиза*

DOI: 10.31857/S0023117724010035 EDN: OQFIZQ

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений в развитии технологий превращения органической массы угля является использование экстракционных методов с вариацией различного рода методических аспектов – увеличение температуры (например, экстракция в сверхкритических условиях) и/или давления, использование различных по полярности растворителей, предварительное окисление углей и т.д. [1–6]. С одной стороны, они позволяют получить необходимые продукты углехимической промышленности, в том числе и топлива, с другой, дают ценную информацию о строении и составе органической массы углей. Такие варианты экстракции позволяют наиболее эффективно трансформировать нерастворимую часть угля в жидкие продукты переработки, а также способствуют получению низкозольных органических концентратов типа гиперуглей (ГПУ) [1, 3, 5, 7–9]. Подобные концентраты являются ценным продуктом для сжигания, газификации, а также изготовления угле-

родных материалов, способствуя повышению прочности последних [10].

Различные варианты экстракции – использование полярных растворителей уже при комнатной температуре или при температуре кипения растворителя дают высокие выходы гиперуглей [1]. Высокая степень извлечения органического вещества углей, доступность, термическая устойчивость, а также относительно низкая токсичность *N*-метилпирролидона (NMP) позволяют использовать его как наиболее эффективный растворитель в получении ГПУ. Экспериментальные данные по получению ГПУ из высокозольных пермских углей Печорского угольного бассейна свидетельствуют об эффективности данного процесса [7–9]. Исследования показали, что максимальное извлечение органической массы угля достигается в более зрелых углях [11].

Улуг-Хемский бассейн является важным топливно-энергетическим ресурсом Республики Тыва. В нем сосредоточены низко- и среднезоль-

ные, низкосернистые угли преимущественно марок Г, ГЖ и Ж, что создает высокие предпосылки к получению “чистых”, полностью обеззоленных экстрактов [1]. Для экстракции были отобраны угли пласта Улуг из трех разных участков Улуг-Хемского бассейна – Каа-Хемского и Элегестского месторождений и обнажения на горе Бегреда. Угли характеризуются высокой спекающей способностью и выходом летучих компонентов [12], органическое вещество углей низких стадий метаморфизма отличается значительным углеводородным потенциалом [13].

Цель работы – получение низкозольных экстрактов из юрских углей Тувы и изучение их структурных особенностей, включающее сравнительный анализ молекулярной структуры исходных углей и полученных на их основе гиперуглей по данным термической обработки.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экстракция угля N-метилпирролидоном. Воздушно-сухая навеска угля массой 30 г измельчалась и просеивалась через сито (0.16 мм), затем заливалась 300 мл NMP, выдерживалась сутки и после этого кипятилась с обратным холодильником в течение 2 ч. Экстракция проводилась при температуре кипения растворителя (202°C). Далее полученный раствор фильтровался, остаток на фильтре промывался растворителем. После отгонки растворителя полученный экстракт высушивался при температуре 230 °C.

Пиролиз в режиме Off-line. Пиролиз исходных углей и экстрактов (80–120 мг) осуществлялся в кварцевой трубке с отводным концом в потоке аргона в течение 1 ч при 420°C. Продукты термического разложения улавливались хлороформом при 0°C. Для подготовки к анализу молекулярного состава сырой пиролизат после упаривания растворителя пропускался через колонку с силикагелем (0.6 × 6 см) при элюировании 20%-ным хлористым метилом в н-гексане. Количественный расчет компонентов проводился в режиме SIM путем сравнения площадей пиков идентифицированных соединений с площадью пиков внутренних стандартов, введенных непосредственно в хлороформенный раствор. В качестве стандартов были использованы 3-метил-6-(1,1'-дидейтерио)октадекан и 2,3-диметил-5-(1',1'-дидейтерио)октадецилтиофен.

Хромато-масс-спектральный анализ – ХМС. Состав продуктов пиролиза изучался на приборе

Shimadzu 2010 Ultra. Для хроматографического разделения использовалась колонка HP-5, 30 м × 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.1 мкм. Температура программировалась от 110 до 300°C, со скоростью 5°C/мин. Температура инжектора 300°C, ионного источника 200°C. Ввод пробы осуществлялся в режиме деления потока (1 : 30), объем пробы составлял 2 мкл. Масс-спектрометр – квадрупольный с энергией ионизации 70 эВ.

Элементный анализ. Для анализа содержания CHNS использовался элементный анализатор CHNS Vario MICRO cube (Elementar, Германия). Температура трубки окисления составляла 1150°C, температура трубки восстановления – 850°C. В качестве газа-носителя использовался гелий. Поток газа носителя – 200 мл/мин. Газ-окислитель – кислород, поток газа-окислителя – 30 мл/мин, длительность подачи кислорода – 70 с.

Термогравиметрический анализ – ТГА. Синхронный термический анализ (термогравиметрия – дифференциальная сканирующая калориметрия) был выполнен на приборе STA 409 PCLuxx (“NETZSCH”, Германия) в динамическом температурном режиме. Навеска образца (около 20 мг) помещалась в тигель из Pt-Rh-сплава диаметром 6 мм с перфорированной крышечкой, в качестве образца сравнения служил аналогичный пустой тигель. Термограммы были получены в атмосфере азота (20 мл/мин) в диапазоне температур 25–1000°C при скорости нагрева 5 град/мин. Анализ термограмм проводился с использованием программного пакета NETZSCHProteus-ThermalAnalysis (Version 4.8.5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выход и элементный состав экстракта. Основная характеристика исследуемых проб углей представлена в табл. 1. Зольность исходных углей изменяется от 4.7 до 13.8 %. В результате обработки улей N-метилпирролидоном были получены экстракты, зольность которых составила менее 1 %, выход экстрактов – от 27 до 79 % (табл. 1). Наибольший выход экстракта характерен для угля из Элегестского месторождения. Ранее из углей Печорского угольного бассейна марки ГЖ, отличающихся высокой зрелостью органического вещества и обладающих высокой зольностью, удавалось получить до 30 % растворимых в N-метилпирролидоне компонентов [11].

Элементный состав углей, представленный в табл. 2, отличается от элементного состава

Таблица 1. Характеристика углей Улуг-Хемского бассейна

Месторождение	$C_{\text{орг}}, \%$	$A^d, \%$ исходных углей	Данные Rock-Eval пиролиза			$R_c, \%$	Выход экстракта, %	$A^d, \%$ экстракта
			$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	HI, мг УВ/г $C_{\text{орг}}$	OI, мг $\text{CO}_2/\text{г}$ $C_{\text{орг}}$			
Каа-Хемское (образец 4-14)	61.8	13.8	427	296	4	0.58	32.8	0.8
Бегреда (образец 229-5)	63.1	7.5	429	106	42	0.50	27.3	0.8
Элегестское (образец Э-17)	72.9	4.7	447	116	21	1.02	79.4	0.5

Таблица 2. Элементный состав углей и полученных из них экстрактов

Образец	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	H/C	O/C
Уголь исходный, образец 4-14	67.5	4.5	1.3	0.4	12.4	0.81	0.14
Уголь исходный, образец 229-5	68.6	4.0	1.1	0.2	18.6	0.70	0.20
Уголь исходный, образец Э-17	77.1	4.6	2.4	0.7	10.5	0.72	0.10
Экстракт, образец 4-14	63.6	5.1	5.1	0.1	25.4	0.96	0.30
Экстракт, образец 229-5	67.0	5.1	4.9	0.2	22.1	0.91	0.25
Экстракт, образец Э-17	73.8	4.8	5.1	0.2	15.6	0.75	0.16

Таблица 3. Суммарная концентрация отдельных классов соединений по результатам *off-line* пиролиза углей и экстрактов

Образец	Концентрация компонентов, мг/г $C_{\text{орг}}$				Отношение $\Sigma(n\text{-алканов})/\Sigma(\text{ароматических соединений})$	Нафталины/фенантрены
	<i>n</i> -алканы	нафталины	фенантрены	бензофураны		
Уголь исходный, образец 4-14	1.524	0.097	0.030	0.011	11.1	3.2
Уголь исходный, образец 229-5	0.677	0.029	0.026	0.007	11.0	1.1
Уголь исходный, образец Э-17	0.197	0.040	0.019	0.007	3.0	2.1
Экстракт, образец 4-14	1.141	0.195	0.044	0.015	4.5	4.4
Экстракт, образец 229-5	0.569	0.158	0.074	0.024	2.2	2.1
Экстракт, образец Э-17	0.089	0.107	0.040	0.010	0.6	2.7

экстрактов. Основные отличия состоят в повышенном содержании углерода и серы и более низком содержании водорода, кислорода и азота в исходных углях. Более высокие концентрации кислорода и азота в составе экстрактов могут являться признаком остаточного растворителя [7–9].

Экстракты отличаются от исходного угля меньшим содержанием серы и более высоким значением атомного отношения H/C. Следует отметить, что обогащенность исходного угля водородом не повлияла на выход экстракта. При низком атомном отношении H/C (0.72), характерном для угля Элегестского месторождения, из него извлекается максимальное количество экстрагируемых веществ. Высокий выход экстракта

может быть связан с более высокой зрелостью угля, которая диагностируется по данным Rock-Eval пиролиза и значением отражательной способности витринита.

Состав продуктов off-line пиролиза при 420 °С. Для изучения органической массы (ОМ) углей, которая представляет собой многофазную систему, состоящую из полимерной сетчатой структуры и удерживаемых за счет нековалентных взаимодействий макромолекулярных компонентов [14], чаще всего используется метод пиролиза. Данный метод позволяет разрушить высокомолекулярную структуру ОМ угля в соответствии с термической устойчивостью химических связей между ее структурными фрагментами.

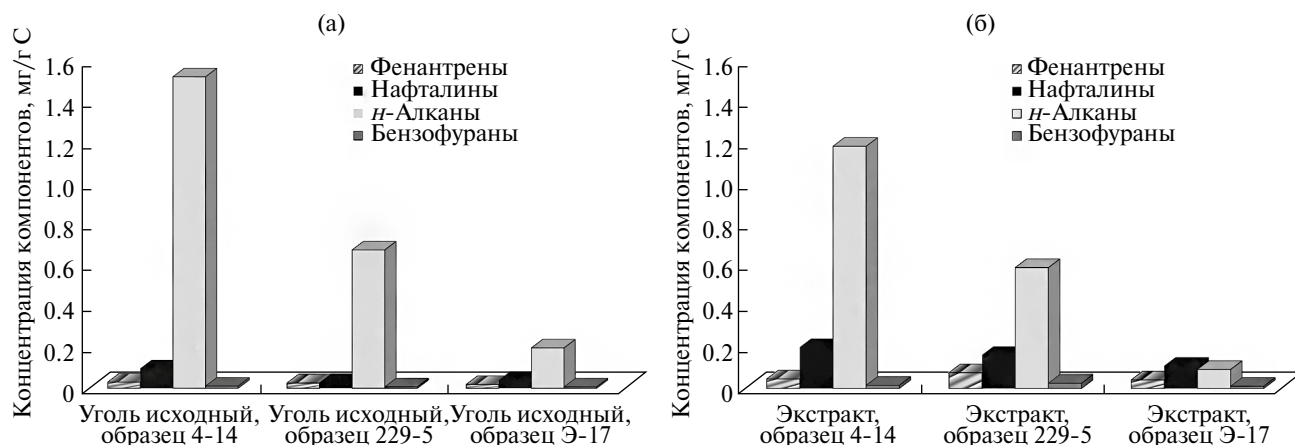


Рис. 1. Содержание основных компонентов продуктов пиролиза углей (а) и экстрактов (б).

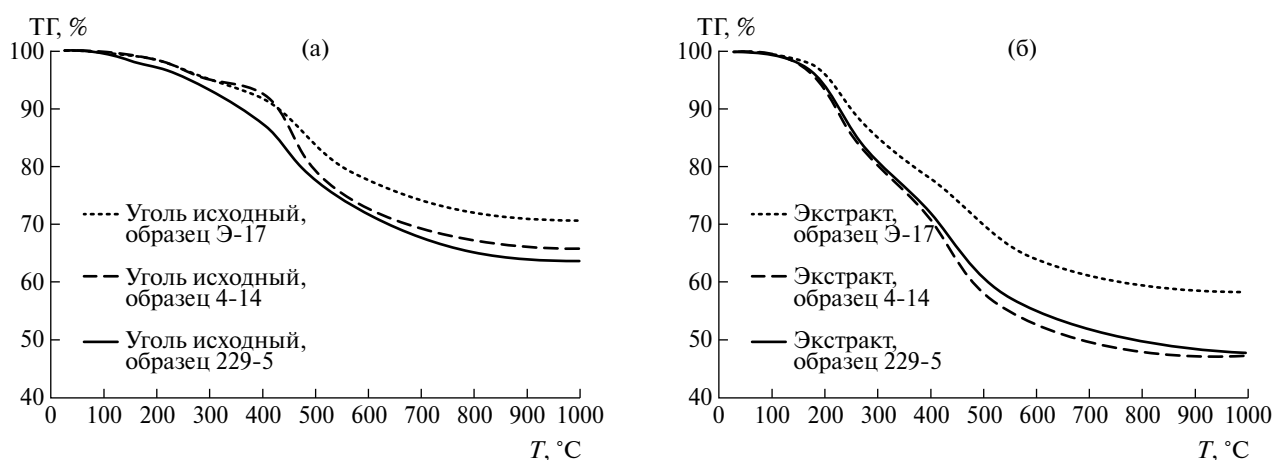


Рис. 2. Кривые ТГА, полученные для исходных углей (а) и экстрактов (б).

Основными компонентами продуктов пиролиза углей и экстрактов явились гомологический ряд *n*-алканов и *n*-алкенов состава от C_{13} до C_{32} , C_1 – C_3 метилнафталины и C_1 – C_2 метилфенантрены. Среди кислородсодержащих компонентов обнаруживаются метилбензофураны, метилдибензофураны и нафтобензофураны. Расчет концентрации кислородсодержащих соединений производился по сумме всех указанных компонентов. Построение графика распределения суммарных содержаний, рассчитанных по основным классам соединений продуктов пиролиза углей и экстракта, позволило оценить вклад углеводородных фрагментов в их структуру (рис. 1, табл. 3).

Наибольшее содержание в продуктах пиролиза углей и экстракта характерно для *n*-алканов, содержание ароматических компонентов значительно ниже. В пиролизате углей концентрация *n*-алканов незначительно выше по сравнению с экстрактом.

Отношение суммы *n*-алканов к суммарному содержанию ароматических компонентов (C_1 – C_3 метилнафталинов, C_1 – C_2 метилфенантронов, бензофуранов, дибензофуранов и нафтобензофуранов) в продуктах пиролиза углей в несколько раз превышает его значение для пиролизата экстрактов. Это подтверждает ранее полученные результаты по *N*-метилпироллидоновым экстрактам воркутских углей Печорского угольного бассейна [9] о преимущественном переходе в экстракт ароматических компонентов исходного угля. Для продуктов пиролиза экстрактов характерны более высокие концентрации суммы нафталинов по отношению к сумме феноантронов, чем для соответствующих углей. Это может указывать на то, что предшественники метилнафталинов менее прочно связаны с органическим веществом угля, нежели предшественники метилфенантронов в условиях экстракции *N*-метилпироллидоном.

Термогравиметрический анализ углей и полученных на их основе обеззоленных концентратов.

Термогравиметрический анализ углей находит широкое применение для получения основных параметров (влажность, выход летучих компонентов, зольность и т.д.) и изучения их качества. Данные ТГА позволяют изучать поведения органической массы угля при его термическом разложении для выяснения особенностей его строения.

Сравнительный анализ ТГ-кривых исходных углей показал (рис. 2, а), что для всех трех образцов наблюдаются интервалы температур, связанные с потерей остаточной воды и сорбированных компонентов (до 200–230°C), выделением летучих компонентов (400–420°C) и разложением органического вещества углей за счет разрушения углерод-углеродных связей (420°C и выше). Для угля (образец 4–14) из Каа-Хемского месторождения характерны большие потери массы в температурном интервале 400–600°C, что вызвано интенсивным разложением ОВ, отличающимся более высоким содержанием однородных (например, *n*-алкильных) фрагментов в его химической структуре. Далее скорость разложения данного угля, как и для двух других углей снижается, что может быть вызвано равномерным распределением структурных элементов, связанных друг с другом ковалентными связями с различной термической устойчивостью. Характер полученных ТГ-кривых исходных образцов идентичен ранее описанным кривым разложения тувинских углей [6, 15].

ТГ-кривые экстрактов отличаются более широким температурным интервалом интенсивного разложения. На представленных кривых четко выделяются две ступени – первая в интервале от 180 до 300–330°C, вторая – выше 330°C (рис. 2, б). Первая ступень может быть связана с деструкцией гетероатомных структурных фрагментов, полученных в процессе экстракции NMP, о чем свидетельствует элементный состав экстрактов с высокими значениями содержания азота и кислорода (табл. 2). Вероятно, исходный уголь химически взаимодействует с *N*-метилпирролидоном либо окисляется в процессе экстракции [16], на что указывают ранее полученные данные ¹³C ЯМР в твердом теле по исследованию химической структуры гиперуглей, полученных после экстракции пермских углей Печорского угольного бассейна [7]. Хотя ряд работ указывает на химическую инертность *N*-метилпирролидона по отношению к углю [17, 18], другие экспериментальные данные свидетельствуют о возможном влиянии *N*-метилпирролидона на разрыв С–О-связей, что приводит к распаду полимер-

ной структуры матрицы угля на многочисленные кластеры, содержащие углеводородные цепи [19]. Возможное взаимодействие NMP с углем подтверждает работа Т. Таканахаши и др. [1], результатом которого является образование гелевой структуры экстракта. Также известно, что при 200°C возможно окисление самого растворителя, приводящее к новообразованию кислородсодержащих группировок в структуре угля, какие, например, наблюдались в экстрактах из интинских углей Печорского угольного бассейна [7].

Считается, что сам NMP обладает относительно высокой термической стабильностью (температура начала его термического разложения соответствует 320°C) [20], поэтому незначительная потеря массы в этой области может быть связана с разложением остаточного растворителя. Сама потеря массы для экстрактов составляет более 50%, тогда как для исходных углей менее 40%. В целом, полученные кривые могут говорить о схожих структурных особенностях углей и экстрактов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом экстракции *N*-метилпирролидоном при температуре кипения растворителя впервые получены низкозольные концентраты из углей трех месторождений Республики Тыва (Элегестского, Каа-Хемского и разреза г. Бегреда). Наибольший выход (до 79 %) экстракта был получен из угля из Элегестского месторождения. Данный уголь отличается более высокой зрелостью органического вещества.

Был проведен пиролиз углей и экстрактов при температуре 420°C с последующим хромато-масс-спектральным анализом и расчетом основных компонентов в пиролизате. Исследования показали, что при экстракции извлекаются фрагменты угля, дающие при пиролизе и *n*-алкильные, и ароматические продукты. Для экстрактов характерен более высокий выход ароматических компонентов по сравнению с исходным углем. Среди ароматических компонентов пиролизата метилнафталины доминируют над фенантренами в экстракте.

Исходные угли и экстракты изучены термогравиметрически. Термическое разложение экстрактов начинается при более низкой температуре и свидетельствует о большем выходе летучих компонентов. Сравнительный анализ ТГ-кривых, а также соотношение суммарного содержа-

ния основных компонентов продуктов пиролиза для пары уголь-экстракт указывает на сходство структуры угля и извлекаемой при экстракции полярным растворителем его органической массы. Таким образом, получены результаты об особенностях термической деструкции тувинских углей, которые могут быть использованы для получения нового энергетического продукта, обладающего более высоким выходом летучих компонентов и в целом, по химической структуре мало чем отличающегося от органической массы исходного угля, но при этом характеризуется низкой зольностью и низкой температурой начала разложения.

Работа выполнялась с использованием оборудования ЦКП “Геонаука” и “Химия”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D.E.* // *Energy & Fuels*. 1996. V. 10. P. 1128. <https://doi.org/10.1021/ef960033t>
2. *Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И.* // ХТТ. 2004. № 1. С. 50. [*Solid Fuel Chemistry*, 2004, vol. 38, no. 1, p. 43].
3. *Koyano K., Takanohashi T., Saito I.* // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. P. 2565. <https://doi.org/10.1021/ef200151u>
4. *Лифшиц С.Х., Чалая О.Н., Каширцев В.А.* // ХТТ. 2012. № 2. С. 17. [*Solid Fuel Chemistry*, 2012, vol. 46, no. 2, p. 85].
5. *Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z. Lei Z., Ren S., Pan C. Wang W.* // *Fuel*. 2013. V. 108. P. 385. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.005>
6. *Ондар С.А., Михайленко М.А., Толочко Б.П., Брызгин А.А., Котельников В.И., Коробейников М.В.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2019. Т. 27. № 5. С. 499. <https://doi.org/10.15372/KhUR2019165>
7. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Кузьмин Д.В., Мокеев М.В., Бурцев И.Н.* // *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2016. № 263. С. 23. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2016-11-23-30>
8. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Кузьмин Д.В., Рябинкин С.В., Мокеев М.В.* // *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2017. № 273. С. 3. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2017-9-3-11>
9. *Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С., Кузьмин Д.В., Валаева О.В., Деревесникова А.А., Белый В.А.* // *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2018. № 284. С. 8. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2018-8-8-12>
10. *Бурцев И.Н., Бушнев Д.А., Котик О.С., Кузьмин Д.В., Машин Д.О., Бурцева И.Г.* // *Изв. Коми НЦ УрО РАН*. 2015. Вып. 3(23). С. 71.
11. *Burdelnaya N.S., Bushnev D.A., Valyaeva O.V., Burtsev I.N., Kuzmin D.V., Derevesnikova A.A.* // *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2019. № 10 (298). С. 5. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2019-10-5-11>
12. *Угольная база России. М.: ООО Геоинформцентр, 2002. Т. III. 488 с.*
13. *Бушнев Д.А., Ондар С.А., Бурдельная Н.С.* // *Геология и геофизика*. 2021. Т. 62. № 11. С. 1499. <https://doi.org/10.15372/GiG2020156> [*Russian Geology and Geophysics*, 2021, vol. 62, no. 11, p. 1229. <https://doi.org/10.2113/RGG20194159>].
14. *Федяева О.Н., Патраков Ю.Ф.* // ХТТ. 2004. № 5. С. 24. [*Solid Fuel Chemistry*, 2004, vol. 38, no. 5, p. 21].
15. *Монгуш Г.Р., Баранова М.П., Чульдун К.К.* // *Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии*. 2022. Т. 15. № 3. С. 346. <https://doi.org/10.17516/1999-494X-0401>
16. *White C.M., Rohar P.C., Veloski G.A., Anderson R.R.* // *Energy & Fuels*. 1997. V. 11. P. 1105.
17. *Seehra M.S., Ghosh B., Zondlo J.W., Mintz E.A.* // *Fuel Proc. Technol.* 1988. V. 18. P. 279.
18. *Cagniant D., Gruber R., Lacordaire C., Jasienko S., Machnikowska H., Salbut P.D., Bimer J., Puttmann W.* // *Fuel*. 1990. V. 69. P. 902.
19. *Cai M.F., Smart R.B.* // *Energy & Fuels*. 1993. V. 7. No. 1. P. 52.
20. *Блудилина В.И., Баев А.К., Матвеев В.К., Гайдым И.Л., Щербина Е.И.* // *Журн. физ. химии*. 1979. Т. 53. № 4. С. 1052.

Composition of Tuva Coals and their Extracts According to Pyrolysis and Tga Data

N. S. Burdelnaya^{1,*}, D. A. Bushnev^{1,2,**}, S. A. Ondar^{2,3,***}, D. V. Kuzmin^{1,****},
V. A. Belyi^{1,*****}

¹IG FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, 167982 Russia

²TuvIENR SB RAS, Kyzyl, 667007 Russia

³ISSCM SB RAS, Novosibirsk, 630128 Russia

*e-mail: burdelnaya@geo.komisc.ru

**e-mail: boushnev@geo.komisc.ru

***e-mail: ondarsa@tikopr.sbras.ru

****e-mail: dr.dm.kuzmin@gmail.com

***** e-mail: skeyling@yandex.ru

Extracts – hypercoals, were obtained from Tuvian coals of the Ulug-Khem basin by dissolving them in *N*-methylpyrrolidone. The yield of extracts is 27.3–79.4%, and their ash content is 0.5–0.8%. The composition of the products of pyrolysis, carried out at 420°C, of the initial coals and the extracts obtained from them was studied. It has been shown that rank “Zh” hard coal (coal from the Elegend deposit) can be extracted most effectively. The qualitative and quantitative compositions of pyrolysis products are not fundamentally different in the initial coals and the corresponding extracts. According to TGA data, the decomposition of extracts (hypercoals) occurs at lower temperatures relative to the original coals with a high yield of volatile components.

Keywords: hard coal, hypercoal, extraction with *N*-methylpyrrolidone, thermogravimetry, off-line pyrolysis, elemental composition, pyrolysis products