

УДК 662.742.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ ЧАДАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕТОДАМИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ<sup>1</sup>

© 2019 г. С. А. Ондар<sup>1,2,\*</sup>, Ш. Н. Солдуп<sup>1,\*\*</sup>, М. А. Михайленко<sup>2,\*\*\*</sup>, Л. Х. Тас-оол<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, 667007 Кызыл, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, Россия

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

\*\*e-mail: sholkaka85@mail.ru

\*\*\*e-mail: mikhailenko@solid.nsc.ru

\*\*\*\*e-mail: tasool51@mail.ru

Поступила в редакцию 09.07.2018 г.

После доработки 10.08.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

Изучены термические свойства твердых продуктов сверхкритической экстракции каменного угля Чаданского месторождения в среде бензола и состав битумов, выделенных в разных температурных интервалах (до 120, 120–200, 200–285, 285–400°C). Термическая деструкция нерастворимого твердого угольного остатка от экстракции в отличие от исходного угля начинается при более высокой температуре и сопровождается меньшим выходом летучих. Сравнительный анализ характеристических параметров ИК-спектров и хроматограмм показывает изменение состава битумов от температуры экстракции: при низких температурах из угля экстрагируются масляные компоненты, а по мере ее повышения в экстрактах увеличивается содержание смол и асфальтенов.

Ключевые слова: *сверхкритическая экстракция каменного угля, СКФЭ, каменный уголь, неэкстрагируемый твердый остаток, угольный битум, термический анализ, ИК-спектры*

DOI: 10.1134/S0023117719020099

### ВВЕДЕНИЕ

Один из перспективных методов переработки твердых горючих ископаемых — это сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ), позволяющая превратить нерастворимые в стандартных условиях органические компоненты исходного сырья в растворимые жидкие и газообразные продукты [1, 2]. При этом за счет более высокой растворимости углеводородов при сверхкритических условиях удается значительно повысить конверсию углей.

Технология СКФЭ имеет апробацию на углях различного генезиса: низкосортных гумитах (особенно буроугольной стадии), липтобиолитах, сапропелитах [3, 4]. Термическое растворение каменных углей при сверхкритических условиях рассмотрено в [5, 6]. Применение метода СКФЭ на примере углей России, Канады, Бразилии, Ки-

тая и ряда других стран свидетельствует об актуальности исследований в данном направлении.

Чаданское месторождение каменного угля находится в Дзун-Хемчикском районе Республики Тыва. Общая мощность пласта Чаданский варьирует от 3.20 до 16.15 м и в среднем составляет 7.92 м. Балансовые запасы угля оцениваются в 10.1 млн т. Угли характеризуются высоким выходом летучих веществ (35%), низким содержанием серы (0.34%), малой зольностью (6.9%), высоким содержанием витринита, что позволяет их считать перспективным источником энергетического и химического сырья [7].

Цель данной работы — исследование влияния сверхкритической флюидной экстракции каменного угля Чаданского месторождения в среде бензола на физико-химические характеристики продуктов термического растворения органической массы угля.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках государственного задания ТувИКОПР СО РАН № АААА-А17-117072710020-4 и государственного задания ИХТТМ СО РАН № АААА-А17-117030310280-6.

**Таблица 1.** Параметры экстракции и отбора фракций битумоида

Фракция	Температура отбора фракции, °С	Давление, МПа	Продолжительность экстракции, мин
1	24–120	12	240
2	120–200	12	400
3	200–285	12	210
4	285–400	12	220

**Таблица 2.** Характеристика исходного образца угля и НТО в сухом беззольном состоянии

Образец	Элементный состав, % на <i>daf</i>					Атомное отношение	
	С	Н	N	S	О	Н/С	О/С
Исходный уголь	80.67	5.07	1.37	1.52	11.38	0.75	0.11
НТО	63.73	3.12	1.00	1.09	31.07	0.59	0.37

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования был рядовой каменный уголь Чаданского месторождения марки 1ГЖ, высушенный при 105°С.

Термическое растворение каменного угля выполнено на высокотемпературной лабораторной полупроточной установке для сверхкритической флюидной экстракции на базе ТувИКОПР СО РАН [8]. В реактор установки, выполненный из нержавеющей стали, загрузили пробу угля с размерами частиц менее 0.2 мм и массой около 15 г. Параметры эксперимента приведены в табл. 1.

Нагрев реактора проводили в термопрограммируемых условиях – с комнатной температуры до 400°С со скоростью 2.5°С/мин, рабочее давление в реакторе 12 МПа. В качестве экстрагирующего растворителя использовали бензол марки ЧДА (критические характеристики: 288.9°С; 4.83 МПа), расход растворителя в процессе экстракции в полупроточной установке составлял 1.5–2 мл/мин. Выделяли неэкстрагируемый твердый остаток (НТО) угля и четыре фракции экстракта: 1, 2, 3 и 4. Отбор фракций проводился в температурных интервалах от комнатной до 120, 120–200, 200–285, 285–400°С соответственно. Продолжительность экстракции в каждом температурном интервале варьировалась в пределах 210–400 мин и контролировалась изменением цвета экстракта с фиксацией времени завершения выхода продуктов экстракции и начала отгонки бесцветного растворителя.

Элементный состав органической массы образца исходного угля и НТО исследован методом сжигания. Термический анализ исходного угля и НТО проведен на дифференциальном термоанализаторе *Netzsch STA 409* при следующих условиях: скорость потока азота (2 мл/мин), тигель платиново-родиевый, нагрев до 1000°С со скоростью

10°/мин. ИК-спектры сняты на *Инфралюм ФТ-801* в интервале 4000–400 см<sup>-1</sup>, разрешение 4 см<sup>-1</sup>. Образцы фракций битума прессовали в таблетки КВг (1:300). Жидкостная хроматография фракций экстракта выполнена на хроматографе *Милихром-А02*, система растворителей – вода–ацетонитрил.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Суммарный выход пиролизата (масляные и смолисто-асфальтеновые фракции, отходящие газы) из чаданского угля при сверхкритической экстракции в среде бензола составил 17.6%, НТО – 82.4%. Конверсия органической массы угля при СКФЭ практически в 2 раза выше максимального выхода первичной смолы (9.52%) в процессе полукоксования при 510°С; в последней, согласно [9], определены асфальтены (28%), фенолы (3.40%) и основания (1.60%).

Изменение элементного состава органической массы исходного образца угля после СКФЭ характеризуется уменьшением содержания углерода, водорода, азота и серы и сопровождается увеличением доли кислорода в органической массе угля (табл. 2).

*Термический анализ угля и его неэкстрагируемого твердого остатка.* На кривых потери массы исследуемых образцов (рис. 1) можно выделить четыре участка для исходного угля – до 420, 420–520, 520–740 и выше 740°С, и три участка для образца НТО – до 460, 460–740 и выше 740°С.

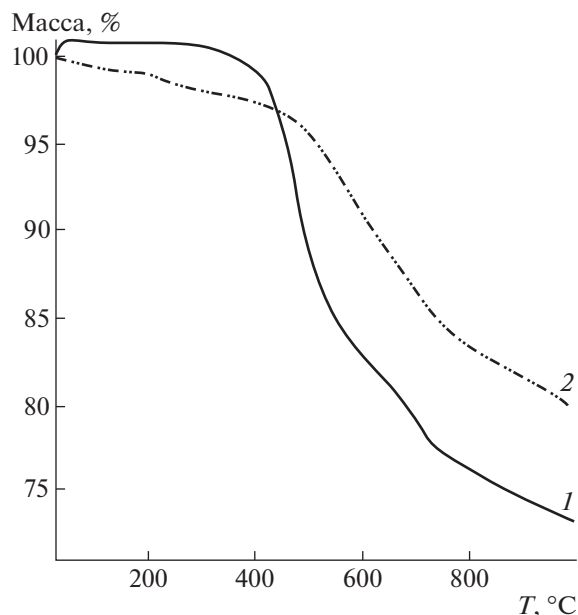
Наблюдаемый на калориметрической кривой угля в интервале 20–420°С слабый эндотермический эффект связан с выделением сорбированной и химически связанной воды (1.5%). В случае НТО начальная стадия потери массы образца (3.5%) характеризуется плавным снижением кривой в более широком интервале температур в об-

ласти 20–460°C и обусловлена удалением остатков интеркалированного растворителя. Деструкция органического вещества НТО начинается при 460°C, исходного угля – при 420°C. Потери массы в интервале 420(460)–740°C для исходного и экстрагированного образцов составляли 21 и 11% соответственно. НТО теряет массу с максимальной скоростью в интервале температур 460–740°C. Скорость потери массы у образца угля максимальна при нагреве в области 420–520°C, при дальнейшем росте температуры до 740°C она снижается до величины, близкой к скорости потери массы НТО.

В интервале 740–1000°C скорости деструкции органического вещества и угля и НТО замедляются одинаково и потери их масс составляют 4.5–5.0%. На основании представленных результатов можно сделать вывод, что не подвергающиеся экстракции фрагменты ОВ угля начинают разрушаться при температурах выше 740°C.

Сравнительный анализ термограмм в инертной среде показывает, что деструкция экстрагированного угля в отличие от исходного начинается при более высокой температуре (460°C против 420°C) и сопровождается меньшим выходом летучих компонентов. В соответствии с [10] в окислительной среде (атмосферный воздух) органическое вещество угля начинает разрушаться при еще более низких температурах (400–420°C). Таким образом, неэкстрагируемый твердый остаток угля можно использовать в качестве экологичного топлива в населенных пунктах и/или урбанизированных территориях, где существует проблема загрязнения атмосферы дымовыми выбросами недожога угля (сажа).

**ИК-спектральный анализ битумов.** По данным ИК-спектров проведен сопоставительный анализ характеристических частот функциональных групп в четырех выделенных фракциях битума (рис. 2). В ИК-спектрах изученных фракций видны характеристические полосы поглощения при 2923, 2854 см<sup>-1</sup> и 1450, 1376 см<sup>-1</sup>, обусловленные соответственно валентными и деформационными колебаниями СН<sub>3</sub>-, СН<sub>2</sub>-групп в насыщенных алифатических соединениях. При росте температуры экстракции в докритическом интервале температур (120–285°C) у фракций 1, 2, 3 наблюдается уменьшение интенсивностей валентных колебаний С–Н-связей при 2923, 2854 см<sup>-1</sup>, а интенсивности линий деформационных колебаний при 1450 см<sup>-1</sup>, наоборот, увеличиваются, что вероятно обусловлено ростом вклада спиртовых групп (деформационные колебания фрагментов –СН<sub>2</sub>–СО-группы при 1440 см<sup>-1</sup>, а также С–О–Н-группы при 1050 см<sup>-1</sup>). Анализ спектров позволяет утверждать, что сверхкритическая экстракция угля в среде бензола (фракция 4) обеспечивает наибольший выход углеводородов,



**Рис. 1.** Термогравиметрические кривые чаданского угля (1) и неэкстрагируемого бензолом твердого остатка (2).

содержащих алифатические фрагменты, в том числе со спиртовыми группами. Вероятно, в битуме сверхкритической фракции алифатические цепи являются сшивающими звеньями высокомолекулярных компонентов циклической и гетероциклической структуры высокой степени конденсации.

О наличии ароматических структур свидетельствует присутствие в спектрах полос поглощения в области валентных колебаний С<sub>ар</sub>–Н-групп (3030 см<sup>-1</sup>), валентных колебаний ароматических колец (в области 1600 см<sup>-1</sup>), внеплоскостных деформационных колебаний С–Н в низкочастотной области 700–900 см<sup>-1</sup>.

Известно, что по мере увеличения степени конденсированности ароматических колец увеличивается частота их деформационных колебаний: если колебания четырех соседних С<sub>ар</sub>–Н-групп идентифицируются при 745–760 см<sup>-1</sup>, трех соседних – при 775–800 см<sup>-1</sup>, двух соседних – при 815–830 см<sup>-1</sup>, изолированной группы С<sub>ар</sub>–Н – при 850–890 см<sup>-1</sup>. На представленных ИК-спектрах от первой к четвертой фракции наблюдается последовательный рост интенсивности полос поглощения, приписываемых деформационным колебаниям конденсированных (n = 4) ароматических колец (745–760 см<sup>-1</sup>), наряду с этим заметно 8–9-кратное увеличение интенсивности валентных колебаний ароматических колец при 1600 см<sup>-1</sup>. Следовательно, по мере увеличения температуры экстракции повышается как отно-

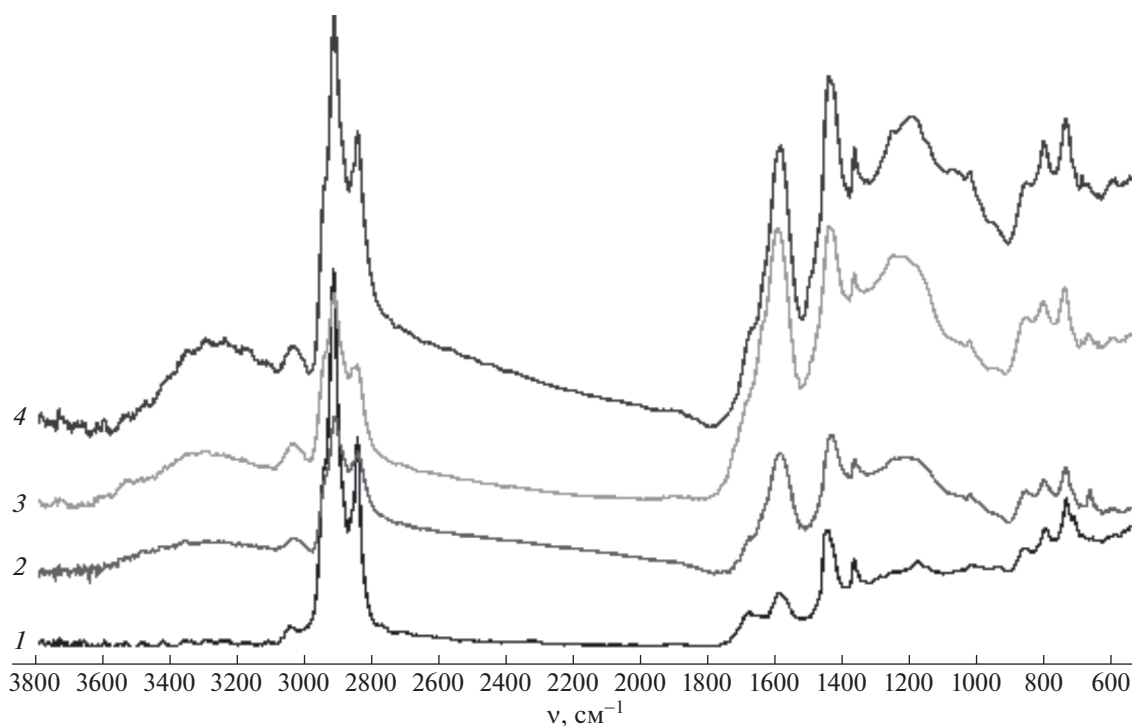


Рис. 2. ИК-спектры фракций 1–4, отобранных при сверхкритической экстракции угля.

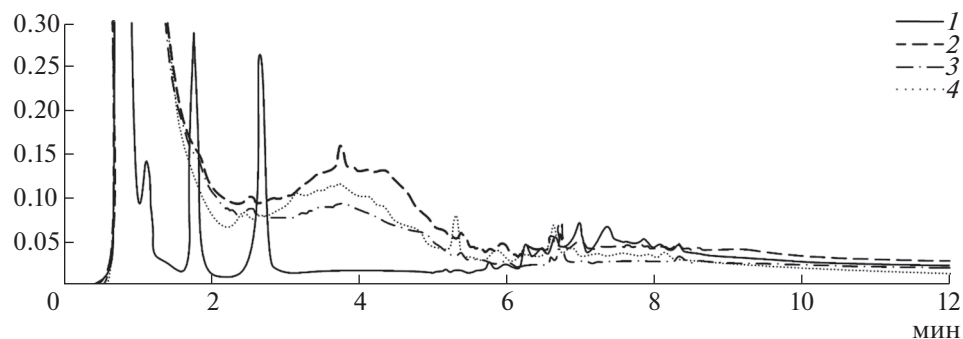


Рис. 3. Хроматограммы фракций 1–4, отобранных при сверхкритической экстракции угля.

сительное содержание ароматических соединений в отобранных фракциях, так и степень конденсированности извлекаемых ароматических систем.

Во всех фракциях битума идентифицируются полосы поглощения, приписываемые кислородсодержащим ароматическим структурам: фенолы (широкая полоса валентных колебаний O–H с максимумом при  $3300\text{ см}^{-1}$ , широкая полоса деформационных колебаний в области  $1300\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ), ароматические кислоты и/или ароматические сложные эфиры (валентные колебания карбонильной группы C=O при  $1730\text{ см}^{-1}$  как плечо при  $1600\text{ см}^{-1}$ , C–O–C при  $1250\text{ см}^{-1}$  как плечо широкой полосы деформационных колебаний фено-

лов). Возрастание интенсивностей перечисленных полос поглощений свидетельствует об увеличении во фракциях экстрактов содержания фенолов, ароматических кислот и их сложных эфиров по мере роста температуры сверхкритической экстракции.

*Хроматограммы битумов.* По хроматограммам четырех выделенных в разных температурных интервалах фракций битума видно (рис. 3), что состав низкотемпературной фракции 1 заметно отличается от остальных. При температурах до  $120^\circ\text{C}$  из угля экстрагируются хорошо разделяемые на хроматографической колонке масляные компоненты. С ростом температуры экстракции извлекаются смолы и асфальтены. Наибольший

выход слабо разделенных смоляных компонентов отмечается во фракции 2 при температурах экстракции 120–200°C. При дальнейшем повышении температуры экстракции угля до 200–285°C (фракция 3) наблюдается снижение содержания смол, а в условиях сверхкритической экстракции, 285–400°C (фракция 4), выход смоляных компонентов вновь возрастает.

В составе асфальтенов различных ископаемых топлив присутствуют металлы, основная доля которых включена в металлоорганические комплексы типа порфиринов и других менее изученных металлоорганических соединений [11]. В гумитах выявлены Ga-, Fe-, Mn-порфирины, в сапропелитах VO-, Ni-порфирины [12, 13].

Перечисленные металлы присутствуют в золе чаданских углей. Так, согласно [9], методом спектрального полуколичественного анализа в золе углей обнаружены V, Ni (0.02–0.005%), Ga (0.001–0.003%) и другие элементы-примеси. По содержанию породообразующего оксида железа ( $Fe_2O_3$  6–29%) чаданские угли характеризуются как высокожелезистые.

Ванадил- и никель-порфирины являются типичными углеводородами для смолисто-асфальтеновой части нефтей. В работе [14] предложена СКФ-технология извлечения ванадия и никеля из асфальтенов путем их концентрации с использованием в качестве растворителя пропана в сверхкритическом состоянии. Так, предварительное целенаправленное извлечение смолисто-асфальтеновых веществ из угля с применением технологии сверхкритической флюидной экстракции может быть рекомендовано для получения не только жидких и газообразных углеводородов, но и ценных металлов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследованы продукты сверхкритической флюидной экстракции каменных углей Чаданского месторождения в среде бензола. Суммарный выход продуктов, извлекаемых из угля при экстракции, составил 17.6%.

Сравнительный анализ характеристических параметров ИК-спектров и хроматограмм показывает изменение состава битумов от температуры экстракции. При низких температурах экстракции из угля извлекаются масляные компоненты, а по мере повышения температуры в экстрактах увеличивается содержание смол и асфальтенов. Избирательность системы СКФЭ в зависимости от термобарических условий позволяет проводить целенаправленную экстракцию асфальтенов, из которых в перспективе можно извлекать ценные металлы.

Термическая деструкция нерастворимого твердого остатка угля после экстракции начинается при более высокой температуре и сопровождается меньшим выходом летучих компонентов.

Предварительное выделение из угля содержащихся в нем ценных жидких и газообразных углеводородов и редких металлов перед его применением в энергетических целях может снизить загрязнение атмосферы дымовыми выбросами сажи и обеспечить комплексное, ресурсо- и энергосберегающее использование угольного сырья.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринов А.В., Котельников В.И., Патраков Ю.А., Рязанова Е.А., Федянин В.Я.* // Региональная экономика: технологии, экономика, экология и инфраструктура Материалы Международной НПК, посвященной 20-летию ТуВИКОПР СО РАН. ТуВИКОПР СО РАН. 2015. С. 247–250.
2. *Филенко Д.Г., Дадашев М.Н., Винокуров В.А., Григорьев Е.Б.* // Вести газовой науки. 2011. № 2. С. 82–92.
3. *Лившиц С.Х., Чалая О.Н., Зуева И.Н.* // СКФ-ТП. 2012. Т. 7. № 3. С. 12.
4. *Федорова Н.И., Патраков Ю.Ф., Павлуша Е.С.* // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2010. № 5. С. 132.
5. *Maria G.R. Vale, Luiza P. Luz, Ayrton F. Martins, Eline B. Caramao, Claudio Dariva, Jose V. de Oliveira* // J. Microcolumn Separations. 1998. № 10(3). P. 259. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-667X\(1998\)10:3<259::AID-MCS4>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-667X(1998)10:3<259::AID-MCS4>3.0.CO;2-F)
6. *Солдуп Ш.Н., Куликова М.П., Тас-оол Л.Х.* // Угледохимия и экология Кузбасса: Международный Российско-Казахстанский симпози.: Сб. тез. докл. Кемерово. 2017. С. 49.
7. *Лебедев Н.И.* Угли Тувы: состояние и перспективы освоения сырьевой базы. Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН, 2007. 180 с.
8. *Солдуп Ш.Н., Котельников В.И., Кара-Сал Б.К.* // Матер. и технологии XXI века: сб. статей XIV Международной НТК. Пенза. 2016. С. 222.
9. *Гладышева К.А., Коцелко А.Н.* О доразведке Чаданского каменноугольного месторождения для открытых работ за 1960 г.: Отчет. 1961. Кызыл, ТФИ по РТ, № 576.
10. *Лазебный И.П., Кордюмов О.К., Осипов П.В.* // Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве (ТИМ'2016). Екатеринбург. 2016. С. 62.
11. *Краюшкин В.А., Гусева Э.Е., Морозова Р.М.* // Геол. журн. 2008. № 4. С. 26.
12. *Bonnett R., Burke Philip J., Czechowski F., Reszka A.* // Org. Geochem. 1984. V. 6. P. 177. [https://doi.org/doi%2F10.1016%2F0146-6380\(84\)90039-1](https://doi.org/doi%2F10.1016%2F0146-6380(84)90039-1)
13. *Замирайлова А.Г., Занин Ю.Н., Фомин А.Н.* // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 9. С. 1341.
14. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И., Габитов Ф.Р., Усманов С.Р., Амирханов Д.Г., Максудов Р.Н.* // Бултеровские сообщения. 2004. Т. 5. № 1. С. 9.