

УДК 662.73:552

СВОЙСТВА УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАЯНТИГ МОНГОЛИИ И ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

© 2019 г. Б. Пурэвсурэн^{1,*}, С. Батбилэг¹, Л. И. Кузнецова², Д. Батхишиг¹, Г. Намхайноров¹,
М. Баттсетсег¹, Г. Нарангирел¹, П. Н. Кузнецов^{2,**}

¹ Институт химии и химической технологии МАН, 13330 Улан-Батор, Монголия

² ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр “КНЦ СО РАН”,
Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

*e-mail: purevsuren_b@yahoo.com

**e-mail: lab9team@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.04.2018 г.

После доработки 21.05.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

Определены состав, термические и технологические свойства угля месторождения Баянтиг Монголии в процессе полукоксования. Установлено, что уголь соответствует длиннопламенному каменному углю витринитового типа и в процессе полукоксования дает повышенный выход жидкой смолы. Охарактеризован состав и свойства полукокса и жидкой смолы как целевых продуктов полукоксования. По показателям состава определены возможные направления квалифицированного использования продуктов полукоксования.

Ключевые слова: угли Монголии, полукокс, смола полукоксования

DOI: 10.1134/S0023117719020105

Монголия обладает значительными запасами угля, который является основным видом топлива, обеспечивающего энергетические потребности страны [1]. Прямое использование угля при сжигании на ТЭЦ, в коммунальных и бытовых топках порождает экологические проблемы, поэтому все большее внимание уделяется проблеме создания технологических процессов углепереработки с получением экологически безопасных энергоносителей и различных топлив и химических веществ [2–7]. Важным направлением работ является также получение из углей пористых сорбционных материалов различного назначения [8, 9].

Распределение угольных месторождений на территории Монголии сравнительно равномерное. В центральной горной части Хангай (*Khangai*) имеется несколько крупных месторождений, среди которых наиболее интенсивно разрабатывается месторождение Баянтиг. Следует отметить, что уголь Баянтиг имеет высокий выход летучих веществ и его сжигание на ТЭЦ, в коммунальных и бытовых топках сопровождается значительными вредными выбросами в окружающую среду, в том числе воздушный бассейн, что требует разработки процессов эффективного и экологически безопасного использования. Вместе с тем, технические и технологические свойства угля Баянтиг мало изучены.

В статье представлены результаты исследования состава и свойств угля месторождения Баянтиг и его технологические свойства в процессе полукоксования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор пробы угля на месторождении, подготовка аналитической пробы и определение ее состава и свойств осуществляли в соответствии с Монгольскими национальными стандартами: подготовка пробы – MNS 895-79, влажность – MNS 0655-79, зольность – MNS 0654-79, выход летучих веществ – MNS 0654-79, теплотворная способность – MNS 0669-87, содержание серы – MNS ISO 351: 2001, содержание углерода и водорода – MNS ISO609: 2003.

Петрографические исследования проводили на полированных аншлиф-брикетах, приготовление которых включало отверждение смеси навески угля со связующим веществом бисфенолом-А при 35°C в течение 11 ч. Отвержденный образец полировали с помощью *TegraForce-5* фирмы *Struers*. Анализ мацералов и отражательную способность витринита (R_{Vi}) оценивали с использованием микроскопа *Axio Imager M2m* (Zeiss, Германия) и программного обеспечения *Fossil* (Hilgers, Germany) [10].

Таблица 1. Технический и элементный анализ угля Баянтиг

Технический анализ				Элементный состав, мас. %				
W^a , мас. %	A^d , мас. %	V^{daf} , мас. %	Q_s^{daf} , ккал/кг	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
3.3	12.2	47.5	7310.0	78.2	5.6	1.6	0.5	14.1

Таблица 2. Химический состав золы угля Баянтиг (мас. %)

Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	MgO	Mn_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	SrO
33.3	27.0	9.7	5.9	0.3	12.1	1.76	0.1	7.3	0.9	1.6

Эксперименты по пиролизу угля (навеска 1 г) проводили в лабораторном трубчатом реакторе из нержавеющей стали при нагреве до 700°C со скоростью 20°C/мин. Контроль температуры осуществляли хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в слой угля. Выделяющиеся из реторты летучие вещества охлаждались в стеклянном холодильнике и собирались в приемнике. Путем отстаивания жидкого продукта в бюретке отделяли смолу от пирогенетической воды. Для полной осушки смолы от влаги использовали прокаленный $CaCl_2$. Выход твердого остатка (полукокса), смолы и пирогенетической воды определяли по массе, выход газов – по разности.

Групповой состав смолы определяли методом колоночной хроматографии с использованием стеклянной колонки с активированным силикагелем. В качестве растворителей использовали гексан и бензол. Выделенные фракции подвергли далее анализу методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ/МС) на приборах *Agilent 7890A*, *Agilent 5975C* с капиллярной колонкой *J & WDB-5* и газа-носителя He в температур-

но-программируемом режиме в интервале от 100 до 220°C.

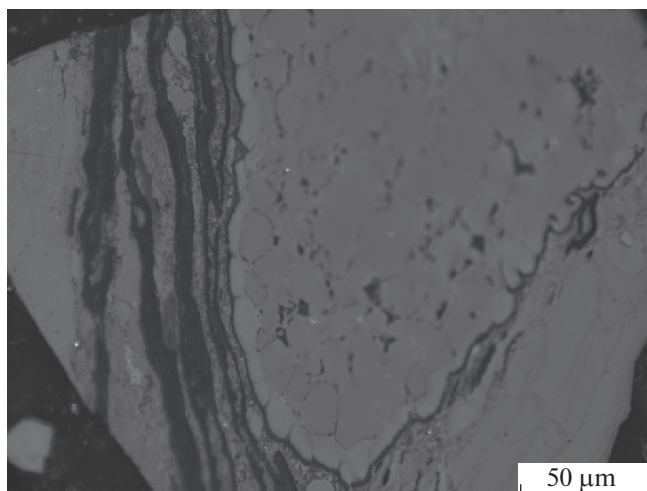
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты технического и элементного анализа угля месторождения Баянтиг приведены в табл. 1. Видно, что уголь имеет высокий выход летучих веществ (47.5%), содержит повышенное количество водорода, мало серы и кислорода.

В составе зольной части угля (табл. 2) следует отметить повышенное содержание соединений алюминия. В существенном количестве содержится фосфор (9.7%). Отношение суммы основных оксидов к кислотным ($Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O$)/($SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$) ≤ 1 , т.е. зола имеет кислый характер.

Впервые для угля Баянтиг выполнен петрографический анализ. На рис. 1 представлена увеличенная под микроскопом фотография приготовленного полированного аншлифа. По результатам петрографического анализа и определения мацерального состава установлено, что уголь относится к витринитовому типу (86% витринита), на долю липтинита приходится 7%, а инертинита всего 1%. Среднее значение показателя отражения витринита R_V составило 0.48%.

ИК-спектр угля на рис. 2 показывает характерные полосы поглощения с максимумами при 2850, 2925 cm^{-1} и 1440, 1380 cm^{-1} , обусловленные, соответственно, валентными и деформационными колебаниями различных С–Н-связей в насыщенных алифатических структурах. Поглощение с максимумом при 1610 cm^{-1} указывает на присутствие ароматических фрагментов и сопряженных с ними С=О-связей. Полосы для ароматических С–Н-связей в области при 3000–3050 cm^{-1} (валентные колебания) и в низкочастотной области 700–900 cm^{-1} (внеплоскостные колебания С–Н-связей) слабо выражены, что отражает низкую степень ароматичности угля. Широкое поглощение в области с максимумом при 3435 cm^{-1} обусловлено водородо-связанными кислотными гид-

**Рис. 1.** Микрофотография полированного аншлифа угля месторождения Баянтиг.

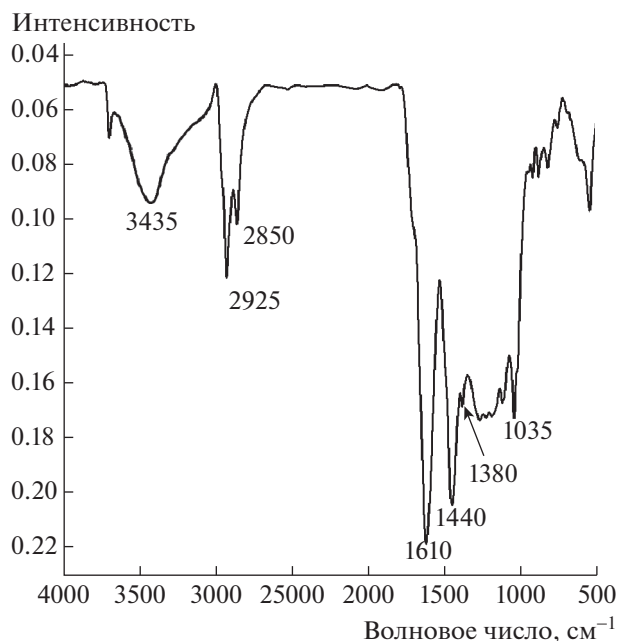


Рис. 2. ИК-спектр угля месторождения Баянтиг.

роксильными группами. Анализ других кислородсодержащих групп в ОМУ по поглощению в области 1035–1300 см^{-1} затруднен из-за возможного наложения полос от минеральной части угля.

В целом, по результатам анализа технического, элементного, молекулярного и петрографического составов можно сделать вывод, что уголь месторождения Баянтиг соответствует витринитовому длиннопламенному каменному углю.

По данным термического анализа, деструктивное разложение угля начиналось в температурном интервале 250–300°C, максимальная скорость потери массы достигалась при температуре 465°C (рис. 3). Некоторая потеря массы при более высокой температуре 650–750°C, возможно, связана с термическими превращениями минеральных веществ угля. Общая потеря массы при нагреве до 1000°C составила 40%.

На рис. 4 показана зависимость выхода продуктов пиролиза угля (полукокса, смолы, пирогенетической воды и газа) при нагреве угля до 700°C. Видно, что повышение температуры пиролиза приводит к уменьшению количества твердого углеродного остатка. При этом выход жидких смол достигает максимального значения при температуре 500°C. Дальнейшее повышение температуры приводило к уменьшению выхода смолы и значительному повышению газообразования.

Были проведены опыты по наработке продуктов полукоксования для оценки технологических показателей процесса полукоксования угля Баянтиг и свойств продуктов. Полученные при 500°C данные по выходам продуктов показали, что в

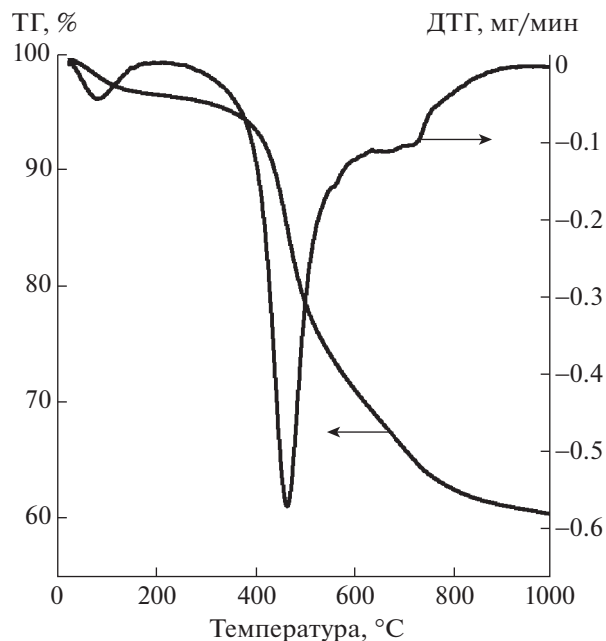


Рис. 3. Термогравиметрический анализ угля Баянтиг.

процессе полукоксования, наряду с основным продуктом полукоксом (66.8%), можно получить повышенное количество (14.6%) жидких смол и 13.2% топливного газа. Твердые углеродистые продукты, получаемые в процессах полукоксования, имеют широкое применение в различных отраслях промышленности. В частности, полу-

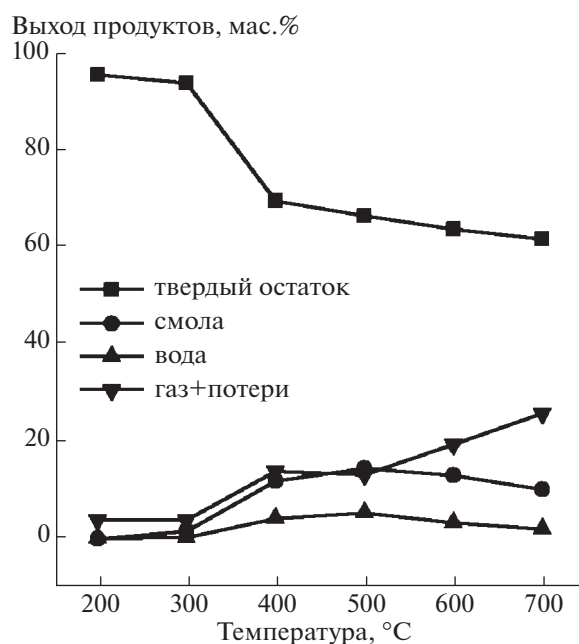


Рис. 4. Изменение выходов продуктов при пиролизе угля Баянтиг в зависимости от температуры.

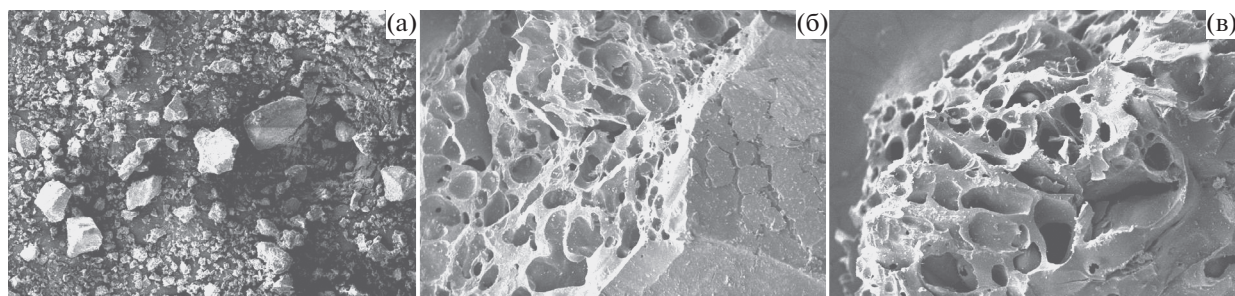


Рис. 5. Микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе: уголь Баянтиг (а), полукокс (б), активированный полукокс (в).

кокс из длиннопламенных углей находит применение в металлургических отраслях, где он используется в качестве углеродного восстановителя при производстве ферросплавов, в качестве отошающей добавки в шихту для коксования при производстве металлургического кокса, а также для вдувания в мелкоизмельченном виде в доменную печь, что позволяет сэкономить значительное количество доменного кокса из дефицитных коксующихся углей. В этом отношении полукокс, полученный из угля Баянтиг, имеет существенный недостаток вследствие повышенного содержания в нем фосфора, что неблагоприятно для его использования в металлургических производствах.

В Монголии полукоксовый продукт может найти эффективное применение в качестве высококалорийного твердого топлива и для пригото-

вления углеродных сорбентов различного назначения. Полученный полукокс отличается низким выходом летучих веществ (9.5%) и повышенной теплотой сгорания (8039.9 ккал/кг), что благоприятно для его использования в качестве высококалорийного бездымного твердого топлива вместо угля.

Исходный полукокс имел преимущественно микропористое строение и низкую удельную поверхность ($60 \text{ м}^2/\text{г}$). Путем термопаровой активации при 800°C из него был приготовлен активный уголь. На рис. 5 сопоставлены микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе, для исходного угля, полукокса и активированного полукокса. Видно, что исходный полукокс имеет слаборазвитую пористую структуру, термопаровая активация приводила к увеличению количества и размера пор, равномерно распределенных в углеродном материале. По данным низкотемпературной адсорбции азота, активированный полукокс отличался развитой мезопористой структурой и высокой удельной поверхностью (до $700 \text{ м}^2/\text{г}$).

При фракционной разгонке жидкой смолы полукоксования угля Баянтиг получено 11.6% бензиновой фракции с т. кип. до 180°C , 19.0% фракции с т. кип. $180\text{--}250^\circ\text{C}$, 16.5% фракции с т. кип. $280\text{--}320^\circ\text{C}$ и 51% тяжелой фракции с т. кип. выше 320°C . Химический состав смолы охарактеризован по данным ИК-спектров, химического группового анализа и хромато-масс-спектрометрии.

Из ИК-спектра на рис. 6 следует, что в составе смолы преобладали насыщенные алифатические соединения, о чем свидетельствуют интенсивные полосы поглощения в области при $2850\text{--}2960$, 1458 и 1379 см^{-1} . Слабые полосы поглощения с максимумом при 3051 см^{-1} и в низкочастотной области при $752\text{--}810 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о присутствии ароматических соединений с различной степенью замещенности и конденсированности. На присутствие кислородсодержащих соединений указывают полосы поглощения с максимумом

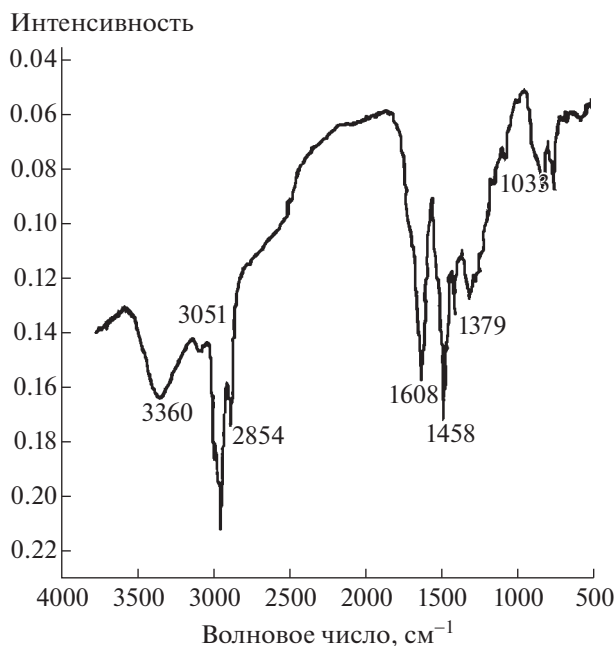


Рис. 6. ИК-спектр смолы полукоксования угля Баянтиг.

Таблица 3. Групповой химический состав смолы пиролиза угля (%)

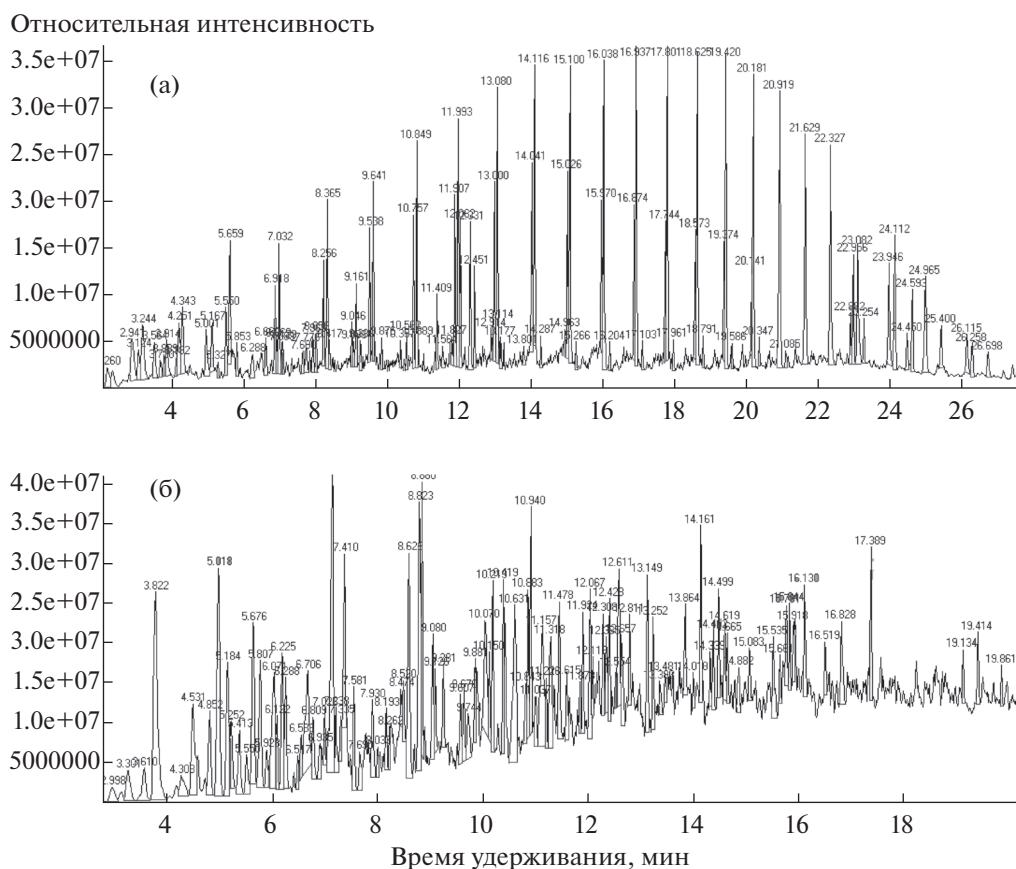
Бензолнерастворимые вещества	Органические основания	Органические кислоты	Фенолы	Асфальтены
16.5	2.4	1.8	12.1	10.5

мом при 3360 см^{-1} (водородо-связанные O–H-группы) и при 1033 см^{-1} (спиртовые O–H-группы). Широкая полоса при 1608 см^{-1} с асимметрией в высокочастотную область обусловлена присутствием ароматических колец и сопряженных с ними различных C=O-групп.

По данным группового анализа, смола полукоксования содержала 16.5% бензолнерастворимых веществ в виде карбоидов, преасфальтенов, угольной пыли и других бензолнерастворимых частиц (табл. 3). В бензолрастворимой фракции содержится относительно небольшое количество асфальтенов (10.5%). Кислородсодержащие соединения представлены в основном фенолами (12.1%) и в существенно меньшем количестве кислотами (1.8%). Содержание азотистых оснований составляло 2.4%.

Методом колоночной хроматографии были выделены гексан- и бензолрастворимые фракции. Индивидуальный состав каждой фракции определен методом ГХ/МС. Хроматограммы выделенных фракций смолы показаны на рис. 7. Для гексанрастворимой фракции из всех зарегистрированных на хроматограмме пиков идентифицировано 32%, для бензолрастворимой фракции 50%.

По результатам анализа установлено, что в составе гексанрастворимой фракции присутствовали преимущественно алкановые углеводороды нормального строения. В существенно меньшем количестве содержались соответствующие алкеновые углеводороды. В ряду алканов максимум приходился на молекулы с числом атомов углерода от 19 до 26 (рис. 8). В составе фракции в незначительном количестве обнаруживались также

**Рис. 7.** Хроматограммы фракций смолы, растворимых в гексане (а) и бензоле (б).

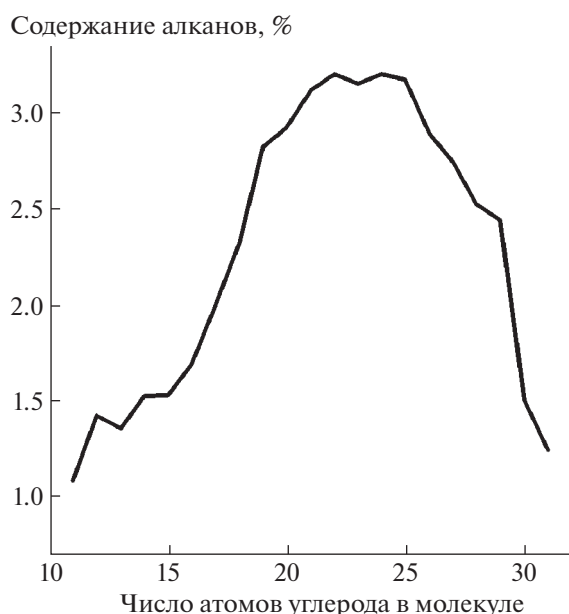


Рис. 8. Распределение алканов гексанрастворимой фракции по числу углеродных атомов в молекуле.

различные алкилированные молекулы бензола (в сумме 2.4%).

Бензолрастворимая фракция смолы представлена преимущественно метилированными производными нафталина (в сумме 19.9%) с различным числом метильных групп (от 1 до 4), максимальное содержание приходилось на 1-метилнафталин и 2,6-диметилнафталин (4.1 и 3.1% соответственно). Из других ароматических углеводородов в небольшом количестве идентифицированы флуорен (1.0%), фенантрен и его метилпроизводные (в сумме 3.0%). В существенном количестве в смоле присутствовали также различные алкилфенолы с числом алкильных заместителей от 1 до 4 (в сумме 18.8%), в наибольшем количестве 2-метилфенол (4.3%) и 2,5-диметилфенол (3.5%).

Судя по составу, полученные смолы полукоксования могут использоваться в качестве энергетического жидкого топлива, а также в качестве сырья для выделения ценных органических веществ — парафинов, ароматических углеводородов, фенолов и других органических веществ. Высококипящая фракция смолы может использоваться в качестве котельного топлива и пекового продукта. Фенолы в промышленности находят применение в производстве пластических масс, лаков, синтетических волокон, фармацевтических препаратов, других ценных химических веществ. Для получения высококачественных моторных топлив из смол полукоксования необходима квалифицированная технологическая переработка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По данным технического, элементного и петрографического состава уголь месторождения Баянтиг Монголии соответствует низкометаморфизованному длиннопламенному каменному углю витринитового типа.

2. Методом термического анализа изучены термические свойства угля, определены температурные интервалы пиролитического разложения.

3. Определены технологические показатели угля в процессе полукоксования. Установлено, что при полукоксовании при оптимальной температуре 500°C выход полукокса составил 66.7%, жидкой смолы — 14.6%, топливного газа — 13.2%.

4. Охарактеризованы состав и свойства полукокса и смолы как основных целевых продуктов процесса полукоксования. Установлено, что полученный полукокк имеет низкий выход летучих веществ (9.5%), повышенную теплоту сгорания (8039.9 ккал/кг) и может использоваться в качестве высококалорийного бездымного твердого топлива вместо угля. Путем термопаровой активации из полукокса можно получать мезопористые сорбенты с высокой удельной поверхностью. Применение полукокса из угля Баянтиг в металлургических производствах затруднительно вследствие повышенного содержания фосфора.

5. Жидкая смола полукоксования угля Баянтиг содержала 11.6% бензиновой фракции, 35.5% средней фракции и 51% тяжелой фракции с т. кип. выше 320°C. По данным химического, группового и молекулярного составов установлено, что смола полукоксования содержит относительно небольшое количество асфальтенов (10.5%), фенолов (12.1%), органических кислот (1.8%) и азотистых оснований (2.4%).

6. Методом хромато-масс-спектрометрии охарактеризован индивидуальный состав гексанрастворимой и бензолрастворимой фракций смолы. Гексанрастворимая жидкая фракция смолы полукоксования представлена преимущественно алкановыми углеводородами нормального строения (преимущественно C₁₉—C₂₇ алканы) с небольшим количеством соответствующих алкеновых углеводородов.

7. Бензолрастворимая фракция смолы содержала преимущественно метилированные производные нафталина, в незначительном количестве присутствовали более конденсированные ароматические углеводороды, такие как флуорен, фенантрен и его метилпроизводные. Кислородсодержащие соединения представлены в основном алкилфенолами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Purevsuren B.* Coal is the main source of energy in Mongolia // Second Korean and Mongolian Energy

- Conference. Seoul, Korea: Yonsei University, 2007. P. 13.
2. Дэмбэрэлнямба Д., Евстафьев С.Н., Тутурина В.В. // ХТТ. 1987. № 4. С. 33.
3. Avid B., Purevsuren B., Paterson N. // Fuel. 2004. V. 83. P. 1105.
4. Avid B., Purevsuren B. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2002. V. 68. P. 877.
5. Батбилег С., Давааджав Я., Пуревсурен Б., Намхайноров Д., Кузнецов П.Н., Колесникова С.М. // ХТТ. 2014. № 3. С. 5. DOI: [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol.48. no. 3, p. 149. doi 10.3103/S0361521914030033] doi 10.7868/S0023117714030037
6. Улановский М.Л., Лихенко А.Н. // Кокс и химия. 2009. № 6. С. 13. [Coke and Chemistry. 2009, vol. 52, no. 6, p. 255]
7. Кузнецов П.Н., Колесникова С.М., Кузнецова Л.И., Тарасова Л.С., Исмагилов З.Р. // ХТТ. 2015. № 2. С. 24. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol.49. no. 2, p. 80. doi 10.3103/S0361521915020068] doi 10.7868/S0023117715020061
8. Новикова Л.Н., Эрденечимэг Р., Пуревсурен Б., Ваккульская Т.И., Кушнарёв Д.Ф., Рохин А.В. // ХТТ. 2010. № 2. С. 14. [Solid Fuel Chemistry, 2010, vol. 44. no. 2, p. 78. doi 10.3103/S0361521910020023]
9. Каменский Е.С., Манина Т.С., Кузнецов П.Н., Исмагилов З.Р., Поляков Б.В., Субоч Г.А. // ХТТ. 2016, № 6. С. 25. [Solid Fuel Chemistry, 2016, vol. 50. no. 6, p. 357. doi 10.3103/S0361521916060045] doi 10.7868/S0023117716060049
10. Taylor G., Teichmüller M., Davis A., Diessel C., Littke R., Robert P. Organic Petrology. Stuttgart: Gebruder Borntraeger, 1998. 704 p.