



Экстракция угля и шламов Печорского угольного бассейна в автоклаве при повышенных температуре и давлении в среде органического растворителя

Д. В. Кузьмин¹, Н. С. Бурдельная¹, И. Н. Бурцев¹, В. А. Белый²

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

²Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
dr.dm.kuzmin@gmail.com

Из угольных шламов Интинской горно-обогатительной фабрики и каменного угля Воргашорского месторождения растворением в N-метилпирролидоне при повышенных температуре и давлении для установления структурных особенностей были получены беззольные экстракты – гиперугли. Выход экстрактов составил 79 и 68 % соответственно. Был проведен анализ исходных образцов и полученных продуктов методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и пиролитической ГХ/МС. Показано, что полученные беззольные экстракты обладают схожим химическим строением, несмотря на разную зрелость исходных углей. В результате термического воздействия в автоклаве в присутствии N-метилпирролидона происходит разрушение химической структуры органической массы угольного вещества по связям «кислород – углерод». По данным ТГА-ДТГ-анализа показан характер разложения органического вещества исходного угля и полученных экстрактов.

Ключевые слова: каменный уголь, угольные шламы, гиперуголь, экстракция N-метилпирролидоном, термогравиметрия, элементный состав

Extraction of coal and sludge from the Pechora coal basin in an autoclave at elevated temperature and pressure in an organic solvent environment

D. V. Kuzmin¹, N. S. Burdelnaya¹, I. N. Burtsev¹, V. A. Belyi²

¹Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

²Institute of Chemistry FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

Ash-free hypercoals have been obtained from coal sludge from the Inta mining and processing plant and coal from the Vorgashorskoye field by dissolving in N-methylpyrrolidone at elevated temperatures and pressures to establish structural features. The yield of extracts is 79 and 68 %, respectively. The analysis of the initial samples and the obtained products is carried out using the methods of elemental analysis, IR spectroscopy and pyrolytic GC/MS. It is shown that the obtained ash-free extracts have a similar chemical structure, despite the different maturity of the initial coals. According to the data of the TGA-DTG analysis, the nature of decomposition of the organic matter of the initial coal and the obtained extracts is shown.

Keywords: hard coal, coal sludge hypercoal, extraction with N-methylpyrrolidone, thermogravimetry, elemental composition

Введение

Ископаемый уголь представляет собой сложную систему, которая состоит из трех взаимосвязанных компонентов: органической массы, минеральных компонентов и влаги. Эти основные компоненты и характеризуют марочный состав и соответственно определяют дальнейшие пути рационального использования углей (Еремин и др., 1980; Головин, 1994; Головин и др., 1994; Еремин, Броневец, 1994; Головин, Крапчин, 1997). Основным компонентом, определяющим дальнейшее использование угля, является минеральная составляющая. Поэтому поиск наиболее эффективного пути удаления минерального компонента, или деминерализация угля, является важной задачей современной углехимии.

Существует два основных направления деминерализации угля. Первое — это удаление неорганической части путем обработки исходного угля минераль-

ными кислотами и щелочами. Обработанный таким образом уголь содержит до 0.7 мас. % золы. Такие работы ведутся, например, в Австралии в рамках проекта «Ультрочищенный уголь» (Steel, Patrick, 2001). Но стоимость указанной обработки угля является достаточно высокой, прежде всего из-за проблемы утилизации огромных объемов минерализованных растворов, образующихся при промывке углей.

Второе — обработка угля органическим растворителем с целью максимально полного извлечения органической составляющей. При таком способе из углей экстрагируются только органические компоненты. В этом случае к органическому растворителю предъявляются определенные требования: 1) он должен обладать высокой растворяющей способностью в отношении органической части углей; 2) быть доступным и дешевым; 3) иметь высокую стабильность при высоких температурах 350–430 °С (оптимальных для

Для цитирования: Кузьмин Д. В., Бурдельная Н. С., Бурцев И. Н., Белый В. А. Экстракция угля и шламов Печорского угольного бассейна в автоклаве при повышенных температуре и давлении в среде органического растворителя // Вестник геонаук. 2025. 10 (370). С. 33–40. DOI: 10.19110/geov.2025.10.3

For citation: Kuzmin D. V., Burdelnaya N. S., Burtsev I. N., Belyi V. A. Extraction of coal and sludge from the Pechora coal basin in an autoclave at elevated temperature and pressure in an organic solvent environment. Vestnik of Geosciences, 2025, 10 (370), pp. 33–40, DOI: 10.19110/geov.2025.10.3

экстракции); 4) химически не взаимодействовать с органическим веществом угля (Осипов и др., 2011).

Растворителей, которые удовлетворяют данным требованиям, немного: это легкий циркуляционный газоль, метилнафталин, N-метилпирролидон (NMP), тетралин. При обработке угля данными растворителями выход продуктов экстракции достигает 60–80 % от органической массы угля. Такие высокие выходы обусловлены в значительной степени тем, что при высокотемпературном воздействии в угольной структуре происходит ослабление и разрушение нековалентных связей, вызванных введением подходящего растворителя (Okuyama et al., 2004). Полученный гиперуголь (ГПУ) обладает низкой зольностью (менее 200 ppm) и высокой теплотой сгорания (более 8000 ккал/кг). Данный продукт может быть использован в качестве добавки к углям (в количестве нескольких процентов) для улучшения их коксующихся свойств, а также для получения углеродных волокон.

В последнее время ряд работ посвящен исследованию вероятности применения гиперугля в металлургической промышленности (Wang et al., 2019; Wang, 2024). Исследователями из Польши (Dudek et al., 2014) изучена возможность использования беззольного угля в топливной ячейке с твердофазным оксидом в качестве электролита. Исследования показали, что гиперуголь может быть задействован при изготовлении топливных элементов. Также в работе (Watanabe et al., 2020) был получен углеродный материал из беззольного угля и показана возможность его использования в качестве материала для угольных электродов с высокой емкостью. Китайскими учеными был предложен способ получения кристаллического графита из беззольного угля (Wang et al., 2021).

Таким образом, ГПУ является перспективным продуктом переработки низкокачественных углей и благодаря своим уникальным свойствам может найти применение в различных отраслях промышленности, а знание его структурных особенностей может расширить области его применения.

Целью работы являлось получение в лабораторных условиях гиперуглей при термической экстракции пермского угля и угольного шлама (Печорский угольный бассейн) N-метилпирролидоном (NMP) в автоклаве при 350 °C и установление его структурных особенностей.

Методика исследований

Термолитиз угля в автоклаве. Для получения гиперугля брали навеску массой 50 г, затем добавляли 250 мл NMP, помещали в реактор высокого давления, накачивали аргоном до 2 МПа и оставляли на 24 часа для контроля герметичности. Спустя сутки смесь нагревали до 350 °C в течение 2-х часов. Давление при этом составляло 3 МПа. Затем смесь оставляли охлаждаться до комнатной температуры, нерастворившийся остаток отделяли центрифугированием при 4000 об/мин и дополнительно фильтровали на воронке Бюхнера под вакуумом через бумажный фильтр (белая лента), промывали 250 мл горячего NMP и полученный раствор упаривали досуха. После отгонки растворителя осадок угольного экстракта высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 130 °C. Нерастворившийся

остаток после выделения гиперугля промывали горячей водой от остатков растворителя, высушивали в сушильном шкафу при температуре 140 °C и сохраняли для дальнейших исследований.

Элементный анализ (содержание CHNS) выполнялся в ИБ Коми НЦ УрО РАН на элементном анализаторе CHNS Vario MICROcube (Elementar, Германия). Температура трубки окисления составляла 1150 °C, температура трубки восстановления — 850 °C. В качестве газа-носителя использовался гелий, его поток — 200 мл/мин. Газ-окислитель — кислород, поток — 30 мл/мин, длительность подачи кислорода — 70 с.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры были получены на приборе ИК Фурье ИНФРАСПЕК ФСМ 2202 № 241017). Разрешение — 3.84 см⁻¹, число сканов — 38.

Термогравиметрический анализ (ТГА-ДСК). 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, образцом 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 NETZSCH Proteus-Thermal Analysis (Version 4.8.5).

Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия (Пир-ГХ/МС) углей и ГПУ осуществлялась на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл-5000», соединённом с масс-селективным детектором (МСД) и снабжённом блоком пиролиза (ЗАО СКБ Хроматэк, Йошкар-Ола). Анализ выполнялся путём пиролиза микронавески пробы (микрограммы), предварительно помещённой в пиролитическую ячейку, в атмосфере гелия и последующим хроматографическим разделением продуктов пиролиза на капиллярной колонке Rxi-5ms (5 % — фенил, 95 % — метилполисилоксан). Длина колонки — 30 м, диаметр — 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы — 0.25 мкм. Детектор МСД работал в режиме ионизации электронным ударом. Диапазон сканирования масс составлял 40–600 а.е.м. Для удаления сорбированных компонентов проба предварительно была прогрета в режиме термодесорбции при 300 °C. Далее был проведён пиролиз углей и ГПУ при 800 °C в течение 30 сек. Для разделения низкомолекулярных продуктов пиролиза (ПП) последние улавливались в криоловушке, температура которой составляла –40 °C, в качестве охлаждающего реагента использовался газ CO₂. Температура термостага колонки программировалась от 0 до 300 °C со скоростью 5 °C/мин. Температура инжектора — 300 °C, интерфейса — 250 °C, ионного источника — 200 °C. Деление потока составляло 1 : 50. Идентификация продуктов пиролиза осуществлялась с использованием электронной библиотеки NIST2020, а также при сопоставлении времени удерживания и порядка элюирования соединений по литературным данным.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальная работа проводилась на материале углей Печорского угольного бассейна. Был отобран каменный уголь Воргашорского месторождения



Таблица 1. Характеристика исходных образцов и полученных из них ГПУ
Table 1. Characteristics of the original samples and obtained HPC

Образец Sample	Зольность Ash content (A^d), %	Содержание элементов в исходных углях и угольных экстрактах, % Content of elements in original coal and in coal extracts, %					Атомные отношения Atomic ratios	
		C	O*	H	N	S	H/C	O/C
угольный шлам coal slurry	38.20	45.5	9.70	3.7	1.4	1.5	0.98	0.16
каменный уголь hard coal	9.96	76.6	5.34	5.1	2.2	0.8	0.80	0.05
ГПУ-ШЛ	0.24	70.5	15.36	6.1	7.3	0.5	1.04	0.16
ГПУ-У	1.30	76.6	9.40	6.5	5.7	0.5	1.02	0.09

Примечание: * — кислород определен по разнице / Note: * — oxygen is determined by difference

(уголь коксовый жирный), а также угольный шлам Интинской обогатительной фабрики.

*Выход ГПУ и элементный состав углей
и их экстрактов*

В результате термической экстракции высокозольных углей НМР в автоклаве при 350 °С были получены выходы, значительно превышающие выход ГПУ из углей Печорского угольного бассейна при экстракции при температуре кипения органического растворителя (206 °С). Выход ГПУ для каменного угля составил 68 %, для угольного шлама — 79 %. Ранее проведенные эксперименты по экстракции пермских углей Печорского угольного бассейна (Бурдельная и др., 2017) показали, что в условиях низкотемпературной экстракции (при температуре кипения НМР) выход ГПУ не превышает 30 %, при этом в выборке присутствовали угли практически полной «линейки зрелости» — от бурых до тощих.

Зольность угля и угольного шлама резко снижается после термической экстракции в НМР и составляет 0.24 и 1.30 % соответственно (табл. 1). Для ГПУ и исходных проб был получен элементный состав (табл. 1) и проанализированы данные ИК-спектроскопии (рис. 1, 2).

По результатам элементного анализа можно видеть, что конечный продукт термической обработки угля и угольного шлама несколько отличается от элементного состава исходных образцов. Полученные гиперугли более обогащены водородом, вследствие чего характеризуются более высоким значением атомного отношения Н/С, а также меньшим содержанием серы. При обработке угольного шлама образующийся в ав-

токлаве гиперуголь более чем в 1.5 раза обогащён углеродом относительно исходного образца.

Относительно высокие концентрации азота в составе экстрактов могут являться признаком остаточного растворителя (Бурдельная и др., 2017; Бушнев и др., 2016, 2018).

ИК-спектроскопия углей и их экстрактов

ИК-спектры исходных образцов и полученных из них ГПУ приведены на рис. 1 и 2 соответственно. В спектрах исходных образцов наблюдаем разницу в области 2800—3100 см⁻¹, отвечающей за валентные колебания СН, СН₂, СН₃ в алкильных цепях, и изменения в области 1000—1200 см⁻¹, характерной для колебаний кислородсодержащих функциональных групп, таких как циклические простые эфиры, ацетали и т. д. (рис. 1). Для каменного угля интенсивность полосы поглощения валентных колебаний связей С—Н метильных и метиленовых групп выше, чем в спектре угольного шлама, а интенсивность полосы в области 1000—1200 см⁻¹ для каменного угля значительно ниже. Полосы в области 1445 и 1600 см⁻¹ характерны для валентных колебаний С—Н-связей в ароматическом кольце, но полоса при 1445 см⁻¹ может перекрываться с полосой в этой же области, характерной для деформационных колебаний СН₂-группы (Тарасевич, 2012; Dai et al., 2023). В целом согласно полученным ИК-спектрам в ОВ исходного каменного угля содержится больше алифатических и меньше кислородсодержащих структур относительно угольного шлама.

При анализе ИК-спектров ГПУ можно отметить изменения в области 1000—1200 см⁻¹, характеризующие-

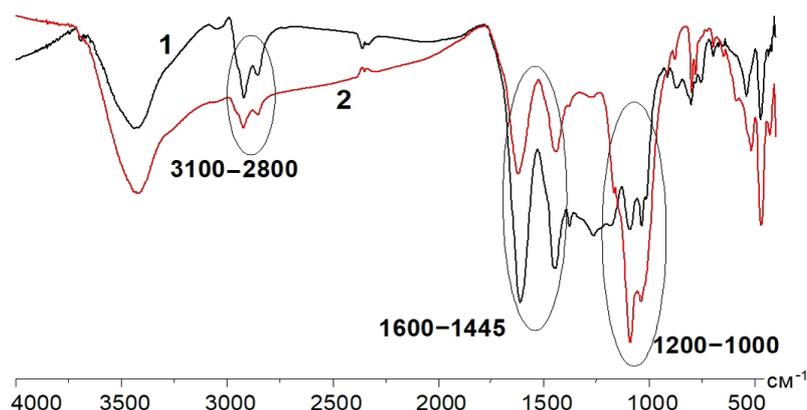


Рис. 1. ИК-спектры, полученные для каменного угля Воргашорского месторождения (1) и шламов Интинской горно-обогатительной фабрики (2)

Fig. 1. IR spectra obtained for bituminous coal from the Vorgashorskoye deposit (1) and sludge from the Inta mining and processing plant (2)

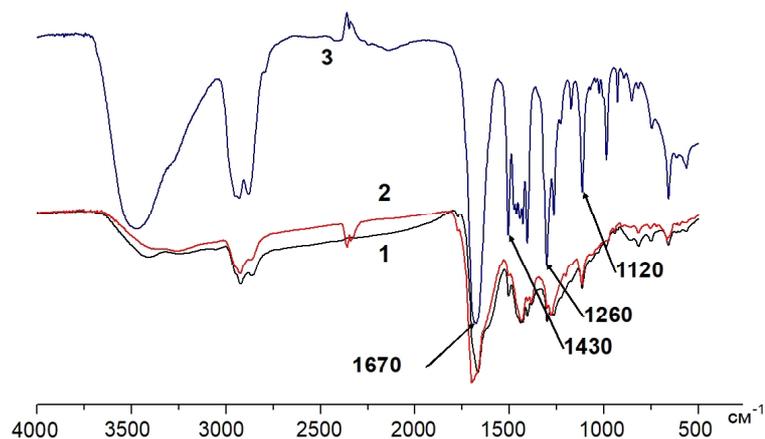


Рис. 2. ИК-спектры гиперуглей, полученных из каменного угля Воргашорского месторождения (1), шламов Интинской горно-обогатительной фабрики (2) и растворителя N-метилпирролидона (3)

Fig. 2. IR spectra of hypercoals obtained from bituminous coal from the Vorgashorskoye deposit (1), sludge from the Inta mining and processing plant (2) and N-methylpyrrolidone solvent (3)

ся отсутствием поглощения в этой области после обработки угольного вещества органическим растворителем в автоклаве (рис. 2). В спектрах, так же как и в исходных образцах, фиксируются полосы в области 2800—3100 cm^{-1} , отвечающие за валентные колебания CH , CH_2 , CH_3 в алкильных цепях, и в области 1600 cm^{-1} , присущие валентным колебаниям C-H ароматического кольца. Интенсивные полосы при 1670, 1430, 1260 и 1120 cm^{-1} характерны для остаточного растворителя (рис. 2).

Термогравиметрический анализ углей и ГПУ

На термогравиметрических кривых (ТГ-кривых) исходных образцов — угля и угольного шлама (рис. 3), отражающих потерю массы образца от температуры, четко фиксируются 3 интервала температур. Первый интервал до (400 °C связан с потерей остаточной воды и сорбированных и летучих компонентов. В интервале от 400 до 600 °C происходит наиболее интенсивное разложение органической массы, входящей в состав угля и угольного шлама, при котором разрушаются углерод-гетероатомные и углерод-углеродные связи. Далее, при температуре выше 600 °C, скорость разложения органического вещества снижается, что может быть вызвано равномерным распределением структурных элементов, связанных друг с другом ковалентными связями с различной термической устойчивостью. Характер полученных ТГ-кривых существенно отличается у исходных образцов (рис. 3). Для бурого угольного шламов характерна более пологая кривая, при этом разложение начинается при температуре 392 °C. Для каменного угля Воргашорского месторождения характерна более резкая деструкция органического вещества, которая начинается при температуре 407 °C. Потери массы образцов при прогреве до 1000 °C составляют 18 и 30 % соответственно для шлама и каменного угля. Такая разница может быть связана с петрографическим составом угольного вещества. Так, литературные данные свидетельствуют, что витринитовые угли относительно инертнитовых углей обладают меньшей термостойкостью органического вещества, более высокой скоростью разложения при пиролизе и большей потерей массы в интервале температур 260—900 °C (Федорова и др., 2019).

ТГ-кривые, полученные для гиперуглей (рис. 4), характеризуются достаточно равномерным снижением массы в исследуемом интервале температур и отличаются от исходных образцов более широким температурным интервалом интенсивного разложения.

Сама форма кривой для ГПУ, полученной из угольных шламов, практически повторяет кривую, характерную для ГПУ каменного угля, что может свидетельствовать о схожих структурных особенностях полученных экстрактов. Потеря массы для экстрактов составляет порядка 50 %, что существенно выше, чем в исходных образцах, и связано с меньшим содержанием минеральной составляющей. Разложение ГПУ начинается раньше и, вероятно, связано с деструкцией более низкомолекулярных гетероатомных структурных фрагментов, полученных в процессе экстракции NMP. В целом полученные результаты свидетельствуют о том, что в ходе эксперимента извлекаются однородные фрагменты, присутствующие в структуре как исходного каменного угля, так и органической массы угольного шлама.

Наряду с термогравиметрическим анализом исследуемых образцов был проведен анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), который параллельно с ТГА даёт информацию о наличии эндо- и экзотермических процессов и количестве тепла, выделяющегося в процессе их протекания. Проведенный ДСК-анализ показал наличие двух экзотермических процессов, которые протекают при пиролизе исходных образцов и полученных из них ГПУ (рис. 3, 4).

Для каменного угля и угольного шлама максимумы кривых ДСК практически полностью совпадают (рис. 5), для ГПУ каменного угля из Воргашорского месторождения наблюдается значительное смещение максимумов в область более высоких температур относительно ГПУ, выделенного из угольных шламов (рис. 6). Первый процесс, отвечающий первому максимуму, протекает при более низкой температуре (725 °C для шламов и 743 °C для угля) и связан, вероятнее всего, с разложением при пиролизе органической составляющей угольного вещества. Второй процесс протекает при температуре 830 и 845 °C для угольных шламов и для каменного угля соответственно и может указывать как на интенсивные термохимические превращения, протекающие в углеродном (твёрдом) остатке (Dusan Losic et al., 2021), так и на взаимодействие углерода с сорбированным кислородом (Лопанов и др., 2021). Более высокая интенсивность данных процессов характерна для каменного угля и может объясняться высоким содержанием в нем ОВ относительно угольного шлама. Аналогичные пики на кривых ДСК наблюдаются и для гиперуглей, но с некоторыми отличиями. В гиперуглях эта разница сни-

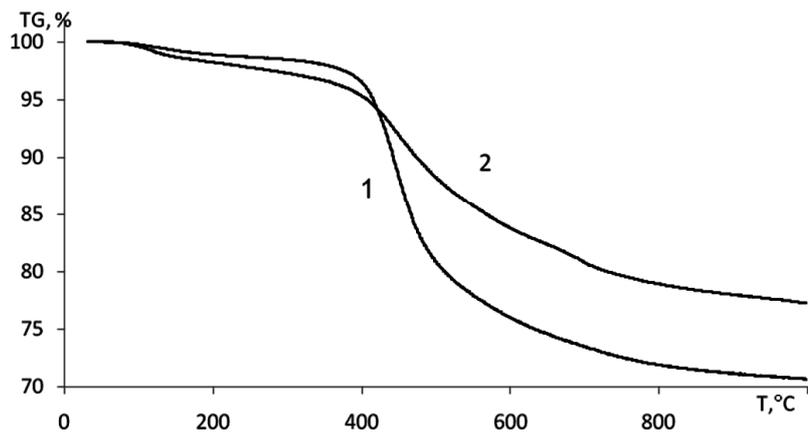


Рис. 3. Данные ТГА-анализа, полученные для каменного угля Воргашорского месторождения (1) и шламов Интинской горно-обогатительной фабрики (2)

Fig. 3. TGA analysis data obtained for bituminous coal from the Vorgashorskoye deposit (1) and sludge from the Inta mining and processing plant (2)

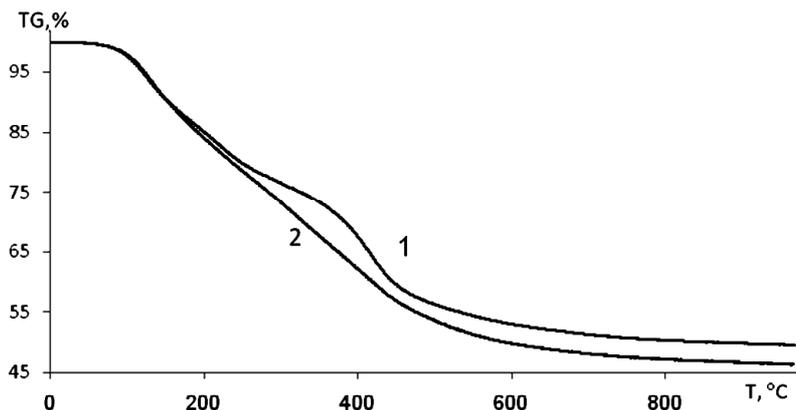


Рис. 4. Данные ТГА-анализа, полученные для гиперугля, выделенного из каменного угля Воргашорского месторождения (1) и шламов Интинской горно-обогатительной фабрики (2)

Fig. 4. TGA analysis data obtained for hypercoal isolated from bituminous coal from the Vorgashorskoye deposit (1) and sludge from the Inta mining and processing plant (2)

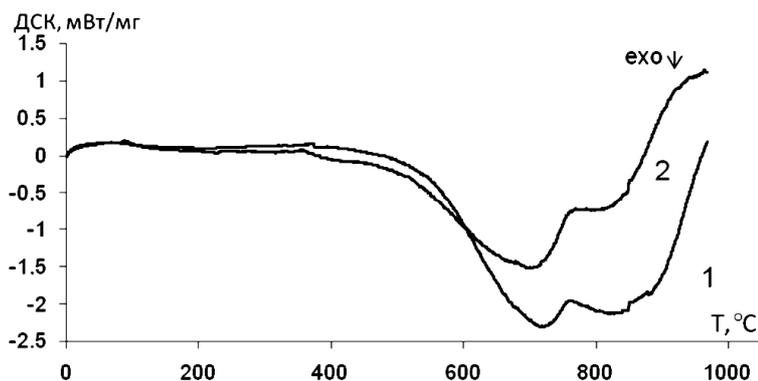


Рис. 5. ДСК-кривые, полученные для каменного угля Воргашорского месторождения (1) и шламов Интинской горнообогатительной фабрики (2)

Fig. 5. DSC curves obtained for sludge from the Inta mining and processing plant (2) and coal from the Vorgashorskoye deposit (1)

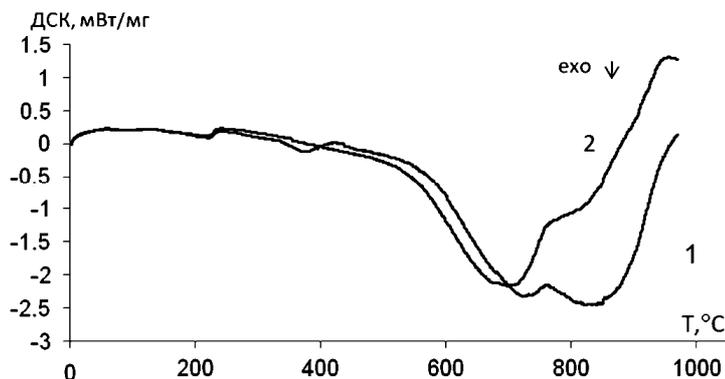


Рис. 6. ДСК-кривые, полученные для гиперугля, выделенного из каменного угля Воргашорского месторождения (1) и шламов Интинской горно-обогатительной фабрики (2)

Fig. 6. DSC curves obtained for hypercoal isolated from sludge from the Inta mining and processing plant (2) and bituminous coal from the Vorgashorskoye deposit (1)

жается, а для ГПУ, полученного из каменного угля Воргашорского месторождения, происходит смещение максимумов (с 725 на 763 °С и с 817 на 866 °С), что может указывать на изменения в молекулярном составе химически активных структур в угольном веществе в процессе экстракции. С другой стороны, анализ литературных данных по термическому анализу углей разной стадии метаморфизма показал, что разные по хи-

мическому составу угли могут также иметь схожую форму ДСК-кривых (Janikowski, Stenberg, 1989).

Пиролитическая ГХ/МС

Данные пиролитической хромато-масс-спектрометрии (Pуг-GC/MS) позволили установить значительные различия в составе продуктов пиролиза исходных углей

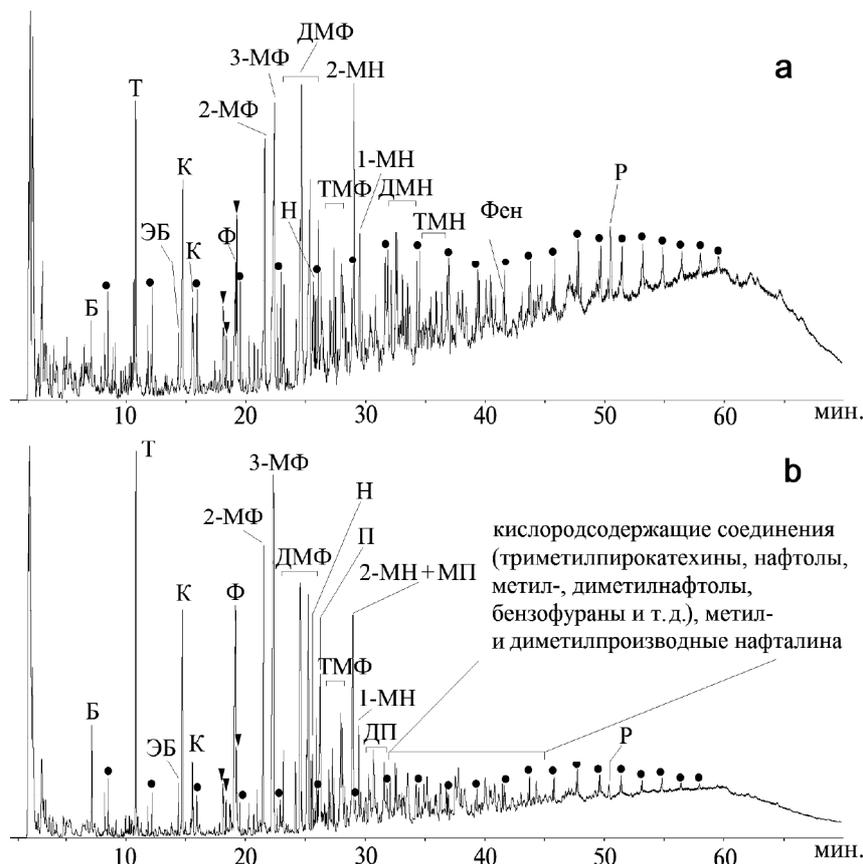


Рис. 7. Хроматограммы, построенные по общему ионному току: а — каменного угля Воргашорского месторождения; б — угольного вещества из шламов Интинской горнообогатительной фабрики. Пики на хроматограммах: Б — бензол; Т — толуол; ЭБ — этилбензол; К — ксилолы; Ф — фенол; МФ — метилфенолы; ДМФ — диметилфенолы; ТМФ — триметилфенолы; Н — нафталин; МН — метилнафталины; ТМН — триметилнафталины; П — пирокатехин; МП — метилпирокатехин; ДП — диметилпирокатехины; Фен — фенантрен; Р — ретен; черные кружочки — дуплет n-алканов/n-алкен-1-ов; треугольники — триметилбензолы

Fig. 7. Chromatograms based on the total ion current: а — bituminous coal from the Vorgashorskoye deposit; б — coal matter from the sludge from the Intinsk mining and processing plant. Chromatogram peaks: B — benzene; T — toluene; EB — ethylbenzene; K — xylenes; F — phenol; MF — methylphenols; DMF — dimethylphenols; TMF — trimethylphenols; N — naphthalene; MN — methylnaphthalenes; TMN — trimethylnaphthalenes; P — pyrocatechin; MP — methylpyrocatechin; DP — dimethylpyrocatechins; Fen — phenanthrene; P — retene; black circles — a doublet of n-alkanes/n-alkene-1s; triangles — trimethylbenzenes

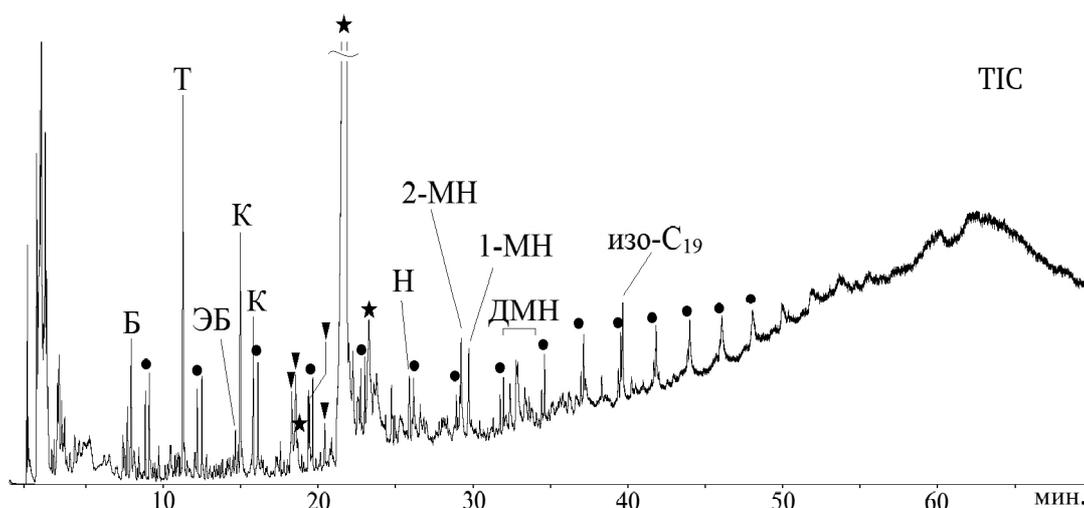


Рис. 8. Хроматограмма продуктов пиролиза ГПУ, выделенных из каменного угля Воргашорского месторождения. Расшифровка пиков на хроматограмме дана на рисунке 6. Дополнительно идентифицированы: изо-С₁₉ — пристан; звёздочки — NMP (самый высокий пик), азотсодержащие продукты пиролиза, возможно продукты трансформации NMP

Fig. 8. Chromatogram of the pyrolysis products of HPC isolated from the bituminous coal of the Vorgashorskoye deposit. The peaks in the chromatogram are deciphered in Figure 6. Additionally identified: iso-C₁₉ — constant; asterisks — NMP (the highest peak), nitrogen-containing pyrolysis products, possibly NMP transformation products



и экстрактов. Основными компонентами продуктов пиролиза исходных угля и угольного шлама явились моноароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и триметилбензолы), метил-, диметил- и триметилфенолы, нафталин и его метилпроизводные, а также гомологические ряды *n*-алкен-1-ов и *n*-алканов состава C_6-C_{27} (рис. 7). Отличительной особенностью в составе продуктов пиролиза каменного угля и угольного шлама является большее содержание кислородсодержащих соединений ряда фенола и пирокатехина в угольном веществе шлама, вероятно являющихся производными, входящими в состав лигнина (Horsfield, 1997). Наряду с фенольными соединениями в угольном шламе были обнаружены также другие кислородсодержащие соединения типа нафтолов и бензофуранов, что, возможно, может свидетельствовать о высокой степени окисленности его органического вещества. Продукты пиролиза каменного угля Воргашорского месторождения в своем составе содержат больше алифатических соединений (*n*-алканов и *n*-алкенов) и ди- и трициклических ароматических компонентов ряда нафталина и фенантрена.

После обработки угля в среде органического растворителя в автоклаве в составе продуктов пиролиза фиксируются моно- и диароматические углеводороды (УВ), а также УВ гомологических рядов *n*-алканов и *n*-алкенов (рис. 8). Фенолы при пиролизе не образуются. Это может указывать на то, что при термическом воздействии в присутствии NMP происходит не просто диссоциация фрагментов в структуре органической массы угольного вещества по водородным связям, но и разрушение кислородсодержащих фрагментов по ковалентным связям «кислород — углерод». При этом сам растворитель не вступает в химическое взаимодействие с образованием новых азотсодержащих структур и на хроматограмме выходит в неизменном виде (рис. 8).

Заключение

В результате обработки угольных шламов Интинской горно-обогатительной фабрики и каменного угля Воргашорского месторождения *N*-метилпирролидонов в автоклаве при 350 °С были получены низкозольные экстракты с выходом более 68 %, который более чем в 2 раза превышает выход ГПУ при экстракции пермских углей Печорского угольного бассейна в условиях низкотемпературной экстракции NMP. Результаты элементного анализа показали, что конечный продукт термической обработки угля и угольного шлама более обогащён водородом и менее — серой. Сравнительный анализ данных, полученных в ходе ИК-спектроскопии, подтвердил, что основные изменения связаны отсутствием поглощения в области 1000—1200 cm^{-1} , характерной для колебаний кислородсодержащих функциональных групп, таких как циклические простые эфиры, ацетали и т. д., что может свидетельствовать о разрушении кислородсодержащих структур после обработки угольного вещества органическим растворителем в автоклаве. И в целом, не смотря на имеющиеся различия в функциональном составе исходного угля, полученный беззольный продукт получается практически идентичным по химическому составу.

Данные по составу продуктов пиролиза, полученные при 800 °С методом Пир-ГХ/МС, подтверждают выводы о разрушении кислородсодержащих фрагментов угольного вещества по ковалентным связям «кислород — углерод» в ходе его термической обработки в среде органического растворителя. Так, в составе пиролизата исходного угольного вещества содержатся значительные концентрации кислородсодержащих соединений ряда фенола и пирокатехина, представляющих производные, входящие в состав лигнина. После обработки угля в среде органического растворителя в автоклаве в составе продуктов пиролиза фенолы отсутствуют. Основными же компонентами продуктов пиролиза до и после автоклавирования являются моно- и диароматические углеводороды, а также УВ гомологических рядов *n*-алканов и *n*-алкенов.

Исходные пробы угля и угольного шлама, а также полученные из них экстракты изучены термогравиметрически. Сравнительный анализ ТГ-кривых для пары «угольное вещество — экстракт» указывает на сходство структуры угля и извлекаемой при экстракции полярным растворителем его органической массы. При этом потеря массы для экстрактов составляет порядка 50 %, что существенно выше, чем в исходных образцах.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности получения более высококачественного (высококалорийного) энергетического продукта при повышении температуры экстракции исходных высокозольных углей и угольных шламов с более высокими выходами. Этот продукт характеризуется низкой зольностью и низким содержанием серы, но более высоким содержанием органической массы и водорода.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ГР № 122040600014-6).

Литература / References

- Бурдельная Н. С., Бурцев И. Н., Бушнев Д. А., Кузьмин Д. В., Мокеев М. В. Анализ и характеристика обеззольных углей Печорского угольного бассейна, полученных методом экстракции органическим растворителем // Доклады Академии наук. 2017. Т 477. № 6. С. 688—693. DOI: 10.7868/S0869565217360142
- Burdelnaya N. S., Burtsev I. N., Bushnev D. A., Kuzmin D. V., Mokeev M. V. Analysis and characteristics of deashed coals of the Pechora coal basin obtained by organic solvent extraction. Doklady Earth Sciences, 2017, V. 477, No. 6, pp. 688—693. (in Russian)
- Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Кузьмин Д. В., Валяева О. В., Деревесникова А. А., Белый В. А. Химическая структура углей Воркутинского района и выделенных из них гиперуглей по данным аналитического пиролиза // Вестник ИГ Коми НЦ. 2018. № 284. С. 8—12. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-8-8-12
- Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Kuzmin D. V., Valyaeva O. V., Derevesnikova A. A., Bely V. A. Chemical structure of coals from the Vorkuta region and hypercoals isolated from them according to analytical pyrolysis data. Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2018, No. 284, pp. 8—12. (in Russian)
- Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Кузьмин Д. В., Мокеев М. В., Бурцев И. Н. Биомаркеры углей Интинского месторождения, выделение и анализ химической структуры



- ры гиперуглей // Вестник ИГ Коми НЦ. 2016. № 263. С. 23–30. DOI: 10.19110/2221-1381-2016-11-23-30
Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Kuzmin D. V., Mokeev M. V., Burtsev I. N. Biomarkers of coals from the Intinskoye deposit, isolation and analysis of the chemical structure of hypercoals. Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2016, No. 263, pp. 23–30. (in Russian)
- Головин Г. С. Зависимость физико-химических и технологических свойств углей от их структурных параметров. М.: Изд. ИГИ, 1994.
Golovin G. S. Dependence of the physicochemical and technological properties of coals on their structural parameters. Moscow: FFI Publishing House, 1994. (in Russian)
- Головин Г. С., Горлов Е. Г., Лapidус А. Л. Экологически чистое производство спирто-водоугольных суспензий на основе бурых углей Канско-Ачинского бассейна // Химия твердого топлива. 1994. № 3. С. 3–9.
Golovin G. S., Gorlov E. G., Lapidus A. L. Ecologically pure production of alcohol-water-coal suspensions on the base of brown coals of Kansk-achinsk basin. Solid Fuel Chemistry, 1994, No. 3, pp. 3–9. (in Russian)
- Головин Г. С., Кrapчин И. П. Динамика изменения запасов невозобновляемых энергетических ресурсов, пути экономии и рационального использования // Российский химический журнал. 1997. Т. 41. № 6. С. 23–27.
Golovin G. S., Krapchin I. P. Dynamics of changes in reserves of non-renewable energy resources, ways of economy and rational use. Russian Chemical Journal, 1997, V. 41, No. 6, pp. 23–27. (in Russian)
- Еремин И. В., Броновец Т. М. Марочный состав углей и их рациональное использование. М.: Недра, 1994. 254 с.
Eremin I. V., Bronovets T. M. Grade composition of coals and their rational use. Moscow: Nedra, 1994, 254 p. (in Russian)
- Еремин И. В., Лебедев В. В., Цикарев Д. А. Петрография и физические свойства углей. М.: Недра, 1980. 263 с.
Eremin I. V., Lebedev V. V., Tsikarev D. A. Petrography and physical properties of coals. Moscow: Nedra, 1980, 263 p. (in Russian)
- Лопанов А. Н., Фанина Е. А., Нестерова Н. В. Дифференциально-сканирующая калориметрия графита и активированного угля в аргоне // Химия твердого топлива. 2021. № 2. С. 42–46. DOI: 10.31857/0023117721020055
Loponov A. N., Fanina E. A., Nesterova N. V. Differential scanning calorimetry of graphite and activated carbon in argon. Chemistry of Solid Fuels, 2021, No. 2, pp. 42–46. (in Russian)
- Осипов А. М., Попов А. Ф., Шендрик Т. Г., Грищук С. В. Оптимальные направления использования беззольного угля // Современная наука: Сборник научных статей. 2011. № 1 (6). С. 42–46.
Osipov A. M., Popov A. F., Shendrik T. G., Grishchuk S. V. Optimal directions of use of ash-free coal. Collection of Scientific Articles. Modern Science, 2011, No. 1 (6), pp. 42–46. (in Russian)
- Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: Справочные материалы. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2012. 54 с.
Tarasevich B. N. IR spectra of main classes of organic compounds. Reference Materials. Moscow: Moscow University Press, 2012, 54 p. (in Russian)
- Федорова Н. И., Хицова Л. М., Исмагилов З. Р. Термогравиметрическое исследование инертинитовых фракций каменных углей // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. № 27. С. 421–429. DOI: 10.15372/KhUR2019154
Fedorova N. I., Khitsova L. M., Ismagilov Z. R. Thermogravimetric study of inertinite fractions of hard coals. Chemistry for Sustainable Development, 2019, No. 27, pp. 421–429. (in Russian)
- Dudek M., Tomczyk P., Socha R., & Hamaguchi M. Use of ash-free “Hyper-coal” as a fuel for a direct carbon fuel cell with solid oxide electrolyte // International Journal of Hydrogen Energy, 2014. Vol. 39. No. 23. P. 12386–12394. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.057
- Dusan Losic, Farzaneh Farivar, Pei Lay Yap, Afshin Karami. Accounting Carbonaceous Counterfeits in Graphene Materials Using the Thermogravimetric Analysis (TGA) // Approach, Anal Chem, 2021. No. 93(34). P. 11859–11867. DOI: 10.1021/acs.analchem.1c02662
- Fengwei Dai, Qiuying Zhuang, Ge Huang, Hanzhong Deng, Xun Zhang. Infrared Spectrum Characteristics and Quantification of OH Groups in Coal // ACS Omega. 2023. Vol. 8. No. 19. P. 17064–17076 DOI: 10.1021/acsomega.3c01336
- Hiroki Watanabe, Tomoki Tsumura, Masahiro Toyoda. EDLC Characteristics of Carbon Materials Prepared from Coal Extract // Electrochemistry. 2020. Vol. 88. Is. 3. P. 119–126 DOI: 10.5796/electrochemistry.20-63011
- Horsfield B. The bulk composition of first-formed petroleum in source rocks. In: D. H. Welte, B. Horsfield, D. R. Baker (Eds.), Petroleum and Basin Evolution. Springer. Heidelberg. 1997. P. 337–402.
- Janikowski S. K., Stenberg V. I. Thermal analysis of coals using differential scanning calorimetry and thermogravimetry // Fuel. 1989. Vol. 68. P. 95–99.
- Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S. Hyper-coal process to produce the ash-free coal // Fuel Process. Technol. 2004. Vol. 85. Is. 8–10. P. 947–967. DOI: 10.1016/j.fuproc.2003.10.019
- Steel K. M., Patrick J. W. The production of ultra clean coal by chemical demineralisation // Fuel. 2001. Vol. 80. Is. 14. P. 2019–2023. DOI:10.1016/S0140-6701(02)86087-8
- Wang Ya-jie, Zuo Hai-bin, Wang Jing-xiu, Bai Kai-kai, Chen Jian-sheng, Rong Tao. Research status and prospect of clean and high-value utilization of HyperCoal in China[] // Chinese Journal of Engineering. 2021. Vol. 43. No. 12. P. 1750–1760
- Ya-jie Wang., Hai-bin Zuo., Jun Zhao. Wan Long Zhang Using HyperCoal to prepare metallurgical coal briquettes via hot-pressing // 2019. International Journal of Minerals. Metallurgy and Materials. Vol. 26. No. 5. P. 547–554 DOI: 10.1007/s12613-019-1763-3
- Yuanhao Yu, Haibin Zuo, Yajie Wang, Hongyi Kang, Hao Guo, Tao Rong, Jingxiu Wang. Thermal extraction of coal and derivatives to prepare hot-pressed coal briquette for COREX application // 2024. Fuel. Vol. 357. Part A. P. 129773 DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129773

Поступила в редакцию / Received 16.09.2025