

Опробование метода дробного растворения для обеззоленных концентратов, полученных из твердых горючих ископаемых

Кузьмин Д. В., Бурцев И. Н.

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
г. Сыктывкар
dvkuzmin@geo.komisc.ru

Аннотация

Показана возможность разделения органического вещества углей и горючих сланцев, полученного обработкой исходного образца N-метилпиrolлидоном, методом дробного растворения. На основании результатов ИК- и ЯМР-спектроскопий сделано предположение, что разделение органических веществ происходит в зависимости от их молекулярной массы и структурной организации, поскольку полученные фракции обладают схожим набором функциональных групп. Установлен ряд корреляционных зависимостей, которые позволяют предположить механизм взаимодействия N-метилпиrolлидона с органическим веществом углей и сланцев при проведении экстракции. Показано, что дипольный момент является определяющей характеристикой растворителя, оказывающей влияние на степень ароматичности получаемых фракций, как для горючих сланцев, так и для угольных шламов.

Ключевые слова:

горючие сланцы, угольные шламы, гиперуголь, дробное растворение

Введение

Уголь представляет собой сложную многокомпонентную систему, которую сложно проанализировать в комплексе даже современными методами анализа. Поэтому для детального анализа как минеральной части, так и органической используют дополнительную подготовку, заключающуюся, как правило, в предварительной обработке угля в целом или его отдельных компонентов различными химическими веществами (минеральными кислотами или щелочами или органическими растворителями).

При анализе минеральных компонентов может быть использован метод химического фракционирования [1]. Его применение ко всей минеральной части угля позволяет в определенной мере выяснить особенности ее распределения по вещественному составу. Данный метод основан на избирательном взаимодействии отдельных минералов и органоминеральных соединений с различ-

Testing the fractional dissolution method for ashless concentrates obtained from solid fossil fuels

Kuzmin D. V., Burtsev I. N.

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS,
Syktyvkar
dvkuzmin@geo.komisc.ru

Abstract

The paper discusses the possibility of separating the organic matter of coals and oil shales obtained by processing the initial sample with N-methylpyrrolidone by the method of fractional dissolution. By the IR and NMR spectroscopy results, the separation of organic substances is assumed to occur depending on their molecular weight and structural organisation since the resulting fractions have a similar set of functional groups. A series of correlations have been identified that suggest the mechanism of interaction of N-methylpyrrolidone with the organic matter of coals and shales during extraction. The dipole moment is shown to be a critical characteristic of the solvent, which affects the degree of aromaticity of the fractions obtained for both oil shales and coal sludge.

Keywords:

oil shales, coal sludge, hypercoaler, fractional dissolution

ными растворителями. К выбору растворителя для химического фракционирования предъявляются жесткие требования. С одной стороны, растворитель должен обеспечивать максимальное извлечение элементов, а с другой — должен быть селективным к определенному типу соединений. В качестве растворителей в разных сочетаниях используются дистиллированная или жесткая вода, растворимые в воде соли (NaCl, KCl, ацетат аммония), кислоты (уксусная, соляная, азотная) и щелочи (гидраты оксидов Na и K) [2–4].

При анализе органического вещества угля (ОВУ) часто используется предварительная экстракция органическими растворителями. Еще в 1959 г. была исследована растворимость продуктов деструкции каменного угля Ленинского месторождения в Кузбассе [5]. Причем растворимость продуктов деструкции была изучена не только в ор-

ганических растворителях, но и в растворах минеральных кислот и щелочей. Суммарно в опытах удалось извлечь всего 14 % продуктов деструкции. Также была исследована возможность использования растворителей в сверхкритических условиях для выделения органической составляющей угля [6, 7]. Однако при использовании углекислого газа в качестве экстрагента извлекается незначительное количество органического вещества угля. Выходы составляют менее 1 %. При использовании же бензола в сверхкритических условиях и при высокой температуре (до 500° С) выход составил порядка 60 % от органической массы угля, т. е. на степень экстракции органического вещества угля оказывает влияние как природа растворителя, так и температура процесса. Полярные растворители являются одними из лучших для растворения полярных органических компонентов в угольной матрице. В работе [8] была изучена способность N-метилпирролидона (NMP) уменьшать содержания золы и пиритной серы в получаемом экстракте. Установлено, что простой экстракцией N-метилпирролидоном содержание золы в битуминозных углях может быть уменьшено до 0,1 % и ниже. То есть сочетание таких факторов, как высокая температура процесса экстракции и сильно полярный растворитель позволяет существенно повысить степень извлечения ОВУ и при этом будут экстрагироваться органические соединения, которые были бы проэкстрагированы при меньшей температуре и растворителями с меньшей полярностью. Такой же вывод можно сделать при анализе работы [9], где авторами исследовано поведение угля при его обработке различными органическими растворителями. При этом максимальный выход органического вещества наблюдался в случае обработки угля тетралином (что связано с его водорододонорными свойствами). Также авторами отмечено увеличение экстракции ОМУ (с 18 до 65 % для тетралина) при повышении температуры экстракции в два раза (с 200 до 400 °С), т. е. сочетание повышенной температуры и водорододонорных свойств обеспечивает более полную экстракцию органического вещества угля. Таким образом, если экстракцию органического вещества угля провести сильно полярным растворителем, то полученный экстракт должен быть ограниченно растворим в менее полярных растворителях, что должно позволить извлечь из него различные классы органических соединений при обработке растворителями различной полярности.

Органическое вещество бурых углей и горючих сланцев представляет собой сложную многокомпонентную систему. Ранее [10] было показано, что обработка N-метилпирролидоном углей и горючих сланцев позволяет выделить представительную часть органического вещества (ОВ), схожую по структуре со строением органической массы исходного угля и концентрата керогена, выделенного из горючих сланцев. Полученные на основе твердых горючих ископаемых обеззоленные концентраты обладают улучшенными технологическими свойствами, что определяет актуальность развития исследований в этом направлении [11–14]. Экспериментальные исследования показали, что выход беззольных экстрактов, полученных в ходе терми-

ческой экстракции NMP углей и горючих сланцев, может составлять более 30 % от исходной породы [15–17].

Полученные в ходе термоллиза расчеты свидетельствуют о том, при обработке NMP пород сланценосной толщи концентраты характеризуются однородным составом с преобладанием алифатических структур [16]. Выход таких структур больше в концентратах, полученных из горючего сланца с большими значениями $C_{орг}$. Среди ароматических классов соединений наибольший выход приходится на нафталины и сероорганические соединения (СОС), причем для экстрактов горючих сланцев с $C_{орг}$ выше 20 % СОС являются преобладающими. При термоллизе керогена доминирующими продуктами являются *n*-алканы, при этом их содержание выше, чем в полученных обеззоленных концентратах. Основное же отличие при обработке угля и горючих сланцев состоит в том, что из угля преимущественно извлекаются ароматические структуры, а из горючих сланцев – длинноцепочечные *n*-алкильные структуры (*n*-алканы), что связано с особенностями строения исходного ОВ твердых горючих ископаемых [там же].

Для изучения многокомпонентных смесей продуктов экстракции (обеззоленного экстракта в нашем случае) часто проводится предварительное разделение смесей веществ, для чего используются различные методы. Одним из наиболее доступных и распространенных является метод дробного растворения, который часто применяют для разделения смеси полимергомологов на отдельные фракции. Фракционирование производят методом дробного растворения или дробного осаждения, используя различную способность к растворению отдельных полимергомологов [17]. Полученные фракции полимеров отличаются по молекулярной массе, но содержат одни и те же функциональные группы и обладают схожей топологической структурой. В работах [18, 19] показано его успешное применение при анализе асфальтенов низкотемпературных каменных углей Интинского месторождения и возможность его применения при анализе сложной смеси органических веществ.

Цель данной работы – изучение компонентного состава ОВ угольных шламов Интинской обогатительной фабрики (Ин-Ш) и горючего сланца Чим-Лоптюгского месторождения (Ч-Л), а также выявление возможных закономерностей в распределении гетеросоединений при разделении беззольных экстрактов методом дробного растворения.

Материалы и методы

Беззольные экстракты бурого угля и горючих сланцев были получены обработкой воздушно-сухой навески образца массой 100 г N-метилпирролидоном (500 мл) при температуре кипения растворителя в течение 2 ч. После чего раствор отфильтровывали и упаривали досуха на ротационном испарителе. После этого полученный сухой остаток дополнительно высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 6 ч. Дробное растворение осуществляли в аппарате Сокслета. Для этого исходный беззольный экстракт помещали в аппарат Сокслета и проводили экстракцию растворителем до тех

пор, пока не начинал сливаться неокрашенный растворитель. Далее образец высушивали в вакуумном шкафу от остатков растворителя до постоянного веса и подвергали экстракции следующим растворителем. Обработку растворителями проводили в порядке увеличения их растворяющей способности, т. е. с учетом дипольного момента и параметра растворимости Гильдебранта (табл. 1) [20].

После растворения и высушивания нами были получены семь фракций для каждого исходного образца. Часть беззольного экстракта, полученного из горючего сланца Чим-Лоптюгского месторождения, не растворилась в диметилформамиде (Ч-Л-Ост) в отличие от экстракта угля. Для всех полученных фракций был выполнен элементный анализ и сняты ЯМР ^{13}C и ^1H спектры, а также ИК-спектры.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance-300 (Германия) (300.17 МГц для ^1H и 75.48 МГц для ^{13}C) в растворах CDCl_3 или $\text{DMSO}-d_6$. Диаметр ампулы – 5 мм. Параметры накопления спектров ^1H : число сканов (NS) – 10, число пустых сканов (DS) – 1, ширина спектра в (SWH) – 6009.6 Hz, время накопления (AQ) – 1.363198 с, задержка перед накоплением (DE) – 6 мкс. Параметры накопления спектров ^{13}C : число сканов (NS) – 512, число пустых сканов (DS) – 4, ширина спектра в Гц (SWH) – 18115.941 Hz, время накопления (AQ) – 0.9044468 с, задержка перед накоплением (DE) – 6 мкс.

ИК-спектры были получены на приборе ИК-Фурье ИНФРАСПЕК ФСМ 2202 (номер прибора 241017). Разрешение 3.84 см^{-1} , число сканов – 38.

Результаты и их обсуждение

Для изучения процесса дробного растворения были использованы образцы беззольных экстрактов, полученных из шламов Интинской горнообогатительной фабрики ($A=38,52\%$, $C_{\text{орг}}=41,99\%$) и горючих сланцев Чим-Лоптюгского месторождения (Республика Коми) ($A=35,59\%$, $C_{\text{орг}}=27,19\%$).

Результаты элементного анализа и выходы фракций (в расчете на полученный экстракт) для экстрактов представлены в табл. 2, 3.

Результаты дробного растворения показали, что основная масса экстрактов, полученных из угля, и из горючего сланца, растворяется в диметилформамиде, самом полярном из использованных в эксперименте растворителей. Отличительной особенностью полученного экстракта угля является его способность растворяться в бензоле (растворилось до 29 % экстракта), тогда как экстракт горючего сланца показал полное отсутствие растворимости в нем, что определяется молекулярным строением исходного ОБ углей и горючих сланцев [13, 16]. Вероятнее всего, в ходе экстракции N-метилпирролидоном ОБ из углей происходит деструкция исходного ОБ с образованием низкомолекулярных фрагментов, растворимых в бензоле.

На основании данных элементного анализа (табл. 2, 3) видно, что как для фракций горючих сланцев, так и для фракций экстракта угля характерно достаточно равномерное распределение азота. Для фракций концентрата, выделенного из горючего сланца, минимальное значение 3,87 % (Ч-Л-Д), а максимальное – 9,69 % (Ч-Л-ДМФА). Для фракций экстракта угля минимальное значение 5,30 % (ИнШ-1-Ац), а максимальное – 10,68 % (ИнШ-1-Б). В то же время содержание серы во фракциях, выделенных из экстракта горючего сланца, различается более чем в 10 раз, от 0,37 % для Ч-Л-Д до 4,68 % в нерастворившемся остатке.

Характеристика растворителей

Таблица 1

Table 1

Solvent characteristics

№	Растворитель	Параметр растворимости Гильдебранта	Дипольный момент μ , D	Обозначение фракций	
				ИнШ-1	Ч-Л
1	Бензол	9,2	0,0	ИнШ-1-Б	Не растворяет
2	Толуол	9,7	0,36	ИнШ-1-Т	Ч-Л-Т
3	Диоксан	9,9	0,45	ИнШ-1-Д	Ч-Л-Д
4	Хлороформ	9,21	1,12	ИнШ-1-Х	Ч-Л-Хл
5	Этанол	11,6	1,69	ИнШ-1-Эт	Ч-Л-Эт
6	Ацетон	9,74	2,88	ИнШ-1-Ац	Ч-Л-Ац
7	Диметилформамид	11,83	3,82	ИнШ-1-ДМФА	Ч-Л-ДМФА

Таблица 2

Данные элементного анализа и значения выходов фракций для экстракта горючих сланцев

Table 2

Elemental analysis results and fraction yields for oil shale extract

Образец	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	H/C	N/C	S/C	Выход, %
Ч-Л-Т	65,00	8,50	6,02	1,43	19,04	1,57	0,08	0,01	0,55
Ч-Л-Д	59,73	6,19	3,87	0,37	29,84	1,24	0,06	0,00	1,13
Ч-Л-Хл	62,03	7,97	8,07	1,58	20,36	1,54	0,11	0,01	6,74
Ч-Л-Эт	55,89	7,10	7,69	3,78	25,53	1,52	0,12	0,03	4,62
Ч-Л-Ац	59,29	6,73	7,54	3,12	23,33	1,36	0,11	0,02	0,39
Ч-Л-ДМФА	57,12	5,64	9,69	4,46	23,10	1,18	0,15	0,03	18,82
Ч-Л-Ост	59,2	5,35	8,74	4,68	22,07	1,08	0,13	0,03	67,76

Таблица 3

Данные элементного анализа и значения выходов фракций для экстракта угольных шламов

Table 3

Elemental analysis results and fraction yields for coal sludge extract

Образец	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	H/C	N/C	S/C	Выход, %
ИнШ-Б	59,98	7,75	10,68	0,19	21,40	1,55	0,15	0,001	29,04
ИнШ-Т	65,69	6,86	9,50	0,57	17,38	1,25	0,12	0,003	0,60
ИнШ-Д	72,00	5,67	5,79	0,62	15,90	0,95	0,07	0,003	3,43
ИнШ-Х	63,61	6,17	10,08	0,37	19,77	1,16	0,14	0,002	8,71
ИнШ-Эт	64,50	5,65	6,97	0,58	22,26	1,05	0,09	0,003	5,07
ИнШ-Ац	70,96	5,80	5,30	0,60	17,34	0,98	0,06	0,003	0,47
ИнШ-ДМФА	65,70	4,83	7,50	0,85	21,19	0,88	0,10	0,005	51,50

Анализ ^{13}C ЯМР-спектров показал, что во всех фракциях присутствуют сигналы, характерные для ароматического (100–145 м. д.) и алифатического (10–45 м. д.) углеродов. Также на спектрах всех фракций присутствуют полосы (29–30, 47–49, 170–175 м. д.), соответствующие углероду, связанному с азотом в амидной, сложноэфирной и аминной группах соответственно. Таким образом, все фракции, полученные дробным растворением, как беззольного угля, так и сланцевого экстракта, схожи по химическому составу, но, поскольку у них разная растворимость в одних и тех же растворителях, они, возможно, различаются по структурной организации и молекулярной массе отдельных соединений.

Анализ полученных ИК-спектров (рис. 1, 2) показал, что во всех фракциях, полученных как из экстракта угольных шламов, так и из экстракта горючих сланцев, идентифицируются следующие полосы поглощения: полоса, относящаяся к кислород-содержащим структурам (широкая полоса валентных колебаний O–H с максимумом при 3300 см^{-1}), $3030\text{--}3050\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–H связей в ароматических и непредельных соединениях; $2800\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания алифатических CH_2 , CH_3 -групп; валентные колебания карбонильной группы C=O при 1730 см^{-1} , широкая полоса деформационных колебаний в области $1300\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Для бензольной фракции угольных шламов характерно наличие интенсивных полос, обусловленных поглощением концевых метильных групп (2924 , 1445 см^{-1}), что указывает на преобладание в структуре молекул бензольной фракции алкильных заместителей небольшой длины [21–23].

Возрастание интенсивностей перечисленных полос поглощений свидетельствует о росте во фракциях экстрактов содержания фенолов, ароматических кислот и их сложных эфиров по мере увеличения растворяющей способности растворителя. Таким образом, мы видим, что все полученные фракции по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии характеризуются наличием одинаковых структур и функциональных групп, различаясь только их количественным содержанием.

По результатам элементного анализа видно, что количество углерода в макромолекулах фракций возрастает с увеличением дипольного момента растворителя (см. табл. 2). Атомные отношения H/C и O/C характеризуют содержание ненасыщенных функциональных групп. При соотношении $\text{H/C} < 1$ можно говорить о преобладании в структуре фракций ароматических фрагментов. Если же это отношение $> 1,4$, то структура будет носить преимущественно алифатический характер [24]. Более низкие значения H/C наблюдались для образцов фракций, полученных более полярными растворителями, что свидетельствует о высоком вкладе ненасыщенных

фрагментов в структуру макромолекул. Исследование зависимостей атомного отношения (H/C) от характеристик растворителя, таких как дипольный момент и параметр растворимости Гильдебранда (рис. 3) показало, что в случае с дипольным моментом наблюдается достаточно четкая зависимость (H/C) от дипольного момента растворителя, т. е. происходит увеличение содержания ароматических структур с увеличением дипольного момента растворителя (рис. 3а). Зависимость же $\text{H/C} = f(\delta)$ не носит какой-либо четко выраженный характер (рис. 3б).

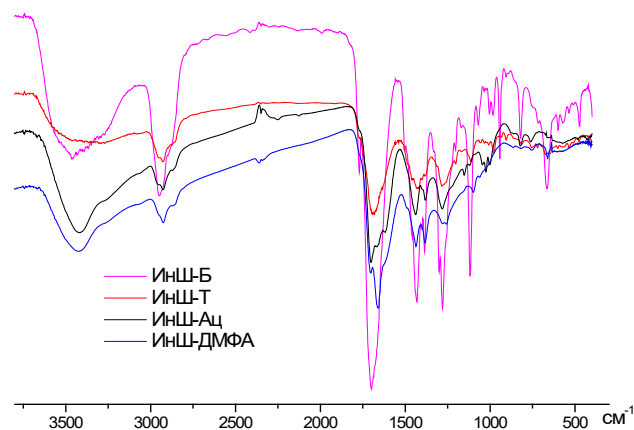


Рисунок 1. ИК-спектры некоторых фракций, полученных в результате дробного растворения угольных шламов.

Figure 1. IR-spectra of some fractions obtained as a result of fractional dissolution of coal sludge.

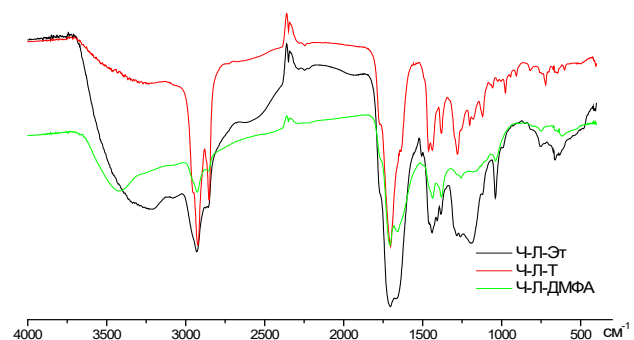


Рисунок 2. ИК-спектры некоторых фракций, полученных в результате дробного растворения горючих сланцев.

Figure 2. IR-spectra of some fractions obtained as a result of fractional dissolution of oil shales.

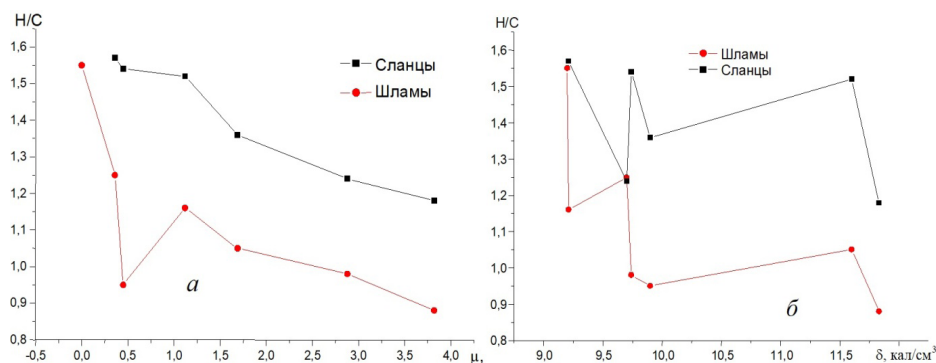


Рисунок 3. Зависимость степени ароматичности полученных фракций угольных шламов и горючих сланцев от дипольного момента растворителя (а) и параметра растворимости Гильдебранда (б).

Figure 3. Dependence of the aromaticity degree of the obtained fractions of coal sludge and oil shale on the solvent's dipole moment (a) and the Hildebrand solubility parameter (b).

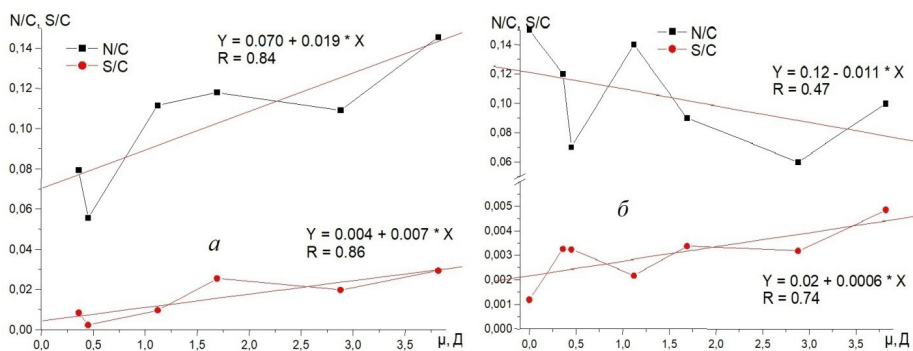


Рисунок 4. Зависимость содержания N, S от дипольного момента для фракций, полученных из горючих сланцев (а) и угольных шламов (б).

Figure 4. Dependence of the N, S contents on the dipole moment for fractions obtained from oil shales (a) and coal sludge (б).

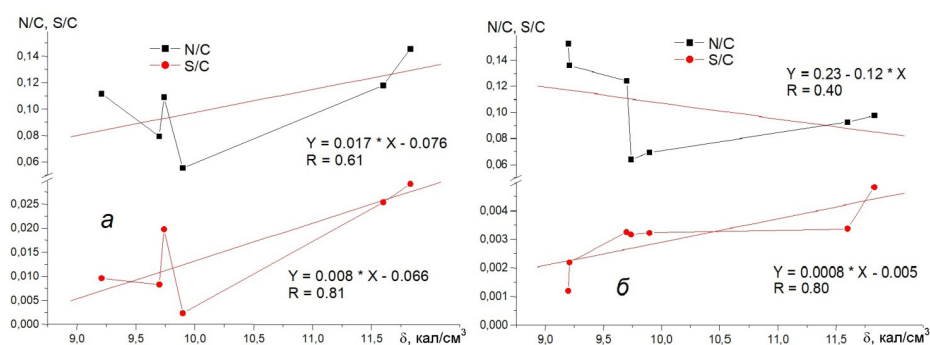


Рисунок 5. Зависимость содержания N, S от параметра растворимости Гильдебранда для фракций, полученных из горючих сланцев (а) и угольных шламов (б).

Figure 5. Dependence of the N, S contents on the Hildebrand solubility parameter for fractions obtained from oil shales (a) and coal sludge (б).

Однако несколько другой характер наблюдается для зависимостей $N, S=f(\delta)$ и $N, S=f(\mu)$. На рис. 4, 5 видно, что характер изменения относительного содержания азота и серы по фракциям горючих сланцев и угольных шламов отличается. Так, для фракций горючих сланцев характерно увеличение относительного содержания гетероатомов, а для угольных шламов происходит незначительное повышение доли серы в соединениях и уменьшение доли азота. Данная особенность, возможно, связана с тем, что атомы серы распределены в органическом веществе достаточно равномерно, но часть атомов серы оказывается заключена внутри конденсированных ароматических структур, которые не разрушаются при обработке органическими растворителями. Поэтому с увеличением степени ароматичности (см. рис. 3) и, соответственно, числа конденсированных структур происходит незначительное повышение содержания серы в органическом веществе.

Зависимость относительного содержания серы и азота от параметров растворителя в исследуемых образцах в целом носит схожий характер (рис. 4, 5). Надо отметить, что такие зависимости как $N/C, S/C=f(\mu)$, так и $N/C, S/C=f(\delta)$ для фракций, полученных из горючих сланцев, лучше аппроксимируются прямыми, чем зависимости $N/C(S/C)=f(\mu)$, и $N/C(S/C)=f(\delta)$ для фракций, полученных из угольных шламов. Вероятнее всего, это связано с тем, что при обработке исходного органического вещества горючих сланцев растворителями происходит образование более мелких структур, что связано с особенностью строения органиче-

ского вещества. На это также указывает несколько меньшая степень ароматичности горючих сланцев. Рост относительного содержания азота в исследуемых фракциях горючих сланцев также может указывать на наличие менее крупных органических фрагментов (по сравнению с угольными фракциями) и, соответственно, большего количества активных реакционных центров, с которыми может взаимодействовать азотсодержащий растворитель, используемый первоначально для получения органического экстракта.

Заключение

Таким образом, опробованная методика дробного растворения обеззоленного концентрата, полученного в ходе экстракции N-метилпиrolлидоном угольных шламов и горючего сланца. Полученные результаты свидетельствуют о

преимущественной растворимости экстрактов в наиболее полярном органическом растворителе. Важной особенностью экстракта угля является значительная растворимость в бензоле, обусловленная исходной структурой органической массы угля.

Показано, что такая характеристика растворителя, как дипольный момент является ключевым фактором, оказывающим влияние на содержание в структуре фракций ароматических фрагментов как для горючих сланцев, так и для угольных шламов.

Показано, что дробным растворением исследуемые экстракты разделяются на схожие по химическому составу фракции и характеризуются одинаковым набором элементов и функциональных групп, различаясь, судя по всему, молекулярной массой, которая и влияет на растворимость в растворителях с различной полярностью.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Исследования энергетических углей методом химического фракционирования и оценка их загрязняющих свойств / А. Н. Алехнович, В. М. Талова, В. В. Богомолов, В. Е. Гладков // Теплоэнергетика. – 2001. – № 5. – С. 55–63.
2. Лебедев, И. К. Разновидности форм минеральных компонентов в канско-ачинских углях / И. К. Лебедев,

- С. К. Карякин, Г. Н. Закоурцев // Превращение неорганической части топлива в топочном пространстве и механизм загрязнения поверхностей нагрева: материалы всесоюзной конференции. – Таллин, 1974. – Т. 1. – С. 117–121.
3. Pollock, W. H. Advancing the art of boiler design by combining operating experience an advanced coal evaluation techniques / W. H. Pollock, G. I. Goetz, E. D. Park // Proc. Amer. Power Conf. – 1983. – Vol. 45. – P. 102–117.
4. Юровский, А. З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых / А. З. Юровский. – М.: Недра, 1968. – 215 с.
5. Володин, П. Ф. Опыт химической деструкции органического вещества каменного угля типа газовых / П. Ф. Володин // Известия томского ордена трудового красного знамени политехнического института имени С. М. Кирова. – 1959. – Т. 102. – С. 123–128.
6. Федорова, Н. И. Термическое растворение сапромиксированного угля барзасского месторождения в среде бензола с добавкой этилового спирта в сверхкритических условиях / Н. И. Федорова, Ю. Ф. Патраков, Е. С. Павлуша // Вестник КузГТУ. – 2011. – № 3. – С. 103–107.
7. Лифшиц, С. Х. Экстракция бурого угля диоксидом углерода при сверхкритических параметрах / С. Х. Лифшиц, О. Н. Чалая, В. А. Каширцев // Химия твердого топлива. – 2012. – № 2. – С. 17–21.
8. Preparation of an ultra-low ash coal extract under mild conditions / K. Renganathan, J. W. Zondlo, E. A. Mintz [et al.] // Fuel Process. Technol. – 1998. – № 18. – P. 273–278.
9. Carolina, R. H. Solvent-coal-mineral interaction during solvent extraction of coal / R. H. Carolina, F. M. Mariangel Rajender, G. Arno de Klerk // Energy Fuels. – 2012. – Vol. 26. – № 11. – P. 6834–6842.
10. Органическая геохимия углей Печорского угольного бассейна и гиперугли как перспективный продукт углехимии / Н. С. Бурдельная, Д. А. Бушнев, О. В. Валяева, И. Н. Бурцев [и др.] // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2019. – № 10. – С. 5–11.
11. Improving the coke property through adding HPC extracted from the mixture of low-rank coal and biomass / Zhao Jun, Zuo Haibin, Wang Guangwei [et al.] // Energy & Fuels. – 2019. – Vol. 34. – № 2. – P. 1802–1810.
12. Kuznetsov, P. N. Comparative study of the properties of the coal extractive and commercial pitches / P. N. Kuznetsov, E. S. Kamenskiy, L. I. Kuznetsova // Energy & Fuels. – 2017. – Vol. 31. – № 5. – P. 1802–1810.
13. К вопросу о переработке низкосортных углей и получении беззольного угольного топлива для прямого ввода в газовую турбину / Ю. А. Нифонтов, А. М. Герасимов, И. Н. Бурцев, В. П. Карпунина // Морские интеллектуальные технологии. – 2019. – Т. 45, № 3. – Ч. 2. – С. 142–150.
14. Durlubh, Kumar Sharma. Separative refining of coals through solvolytic extraction under milder conditions: A review / Kumar Sharma Durlubh, Dhawan Heena // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57, № 25. – P. 8361–8380.
15. Уголь Воркутского района, состав углеводородов биомаркеров, возможности получения обеззоленного концентрата / Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, Д. В. Кузьмин, С. В. Рябинкин [и др.] // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2017. – № 273. – С. 3–11.
16. Анализ состава продуктов термолитиза обеззоленных концентратов, полученных на основе горючих сланцев Айювинского месторождения / Н. С. Бурдельная, Д. А. Бушнев, И. Н. Бурцев, Д. В. Кузьмин [и др.] // Вестник геонаук. – 2021. – № 10. – С. 33–41.
17. Липин, В. А. Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии полимеров: уч. пособ. / В. А. Липин, Т. Е. Горкина. – СПб.: Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. – 2021. – 69 с.
18. Шкаликов, Н. В. Особенности осаждения асфальтенов в системах н-алкан/нефть / Н. В. Шкаликов, С. Г. Васильев, В. Д. Скирда // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72, № 1. – С. 120–128.
19. Фракционное разделение гиперугля полярными растворителями на примере пермских углей Интинского месторождения / Д. В. Кузьмин, И. Н. Бурцев, Д. А. Бушнев, В. А. Белый [и др.] // Геохимия нефти и газа, нефтематеринских пород, угля и горючих сланцев: материалы Всероссийской научной конференции. – Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2019. – 154 с.
20. Методы исследования полимеров / пер. с англ.: канд. хим. наук Ю. М. Малинского и канд. хим. наук В. С. Чесаловой; под ред. канд. хим. наук А. Н. Праведникова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 334 с.
21. Сравнительный анализ свойств экстрактивных и каменноугольных пеков / Ф. А. Бурюкин, В. А. Сафин, П. Н. Кузнецов, С. С. Косицына [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27, № 6. – С. 568–575.
22. Исследование молекулярной структуры асфальтенов каменноугольного пека / С. А. Созинов, С. Ю. Лыршиков, В. Ю. Малышева, Л. М. Хицова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27, № 6. – С. 643–650.
23. Cai, M. F. Comparison of seven West Virginia coals with their N-methyl-2-pyrrolidinone-soluble extracts and residues. 1. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy / M. F. Cai, R. B. Smar // Energy & Fuels. – 1994. – Vol. 2. – P. 369–374.
24. Юдина, Н. В. Изменение состава гуминовых кислот при механохимическом воздействии на торф и уголь / Н. В. Юдина, А. В. Савельева, Е. В. Линкевич // Химия твердого топлива. – 2019. – № 1. – С. 34–40.

References

1. Issledovaniya energeticheskikh uglej metodom khimicheskogo frakcionirovaniya i ocenka ikh zagryaznyayushkikh svoystv [Studies of energy coals by chemical fractionation and assessment of their polluting properties] / A. N. Alekhovich, V. M. Talova, V. V. Bogomolov, V. E. Glad-

- kov // *Teploenergetika* [Thermal Power Engineering]. – 2001. – № 5. – P. 55–63.
2. Lebedev, I. K. Raznovidnosti form mineralnykh komponentov v kansko-achinskikh uglyakh [Varieties of forms of mineral components in Kansk-Achinsk coals] / I. K. Lebedev, S. K. Karyakin, G. N. Zakourcev // *Prevrashchenie neorganicheskoy chasti topliva v topochnom prostranstve i mekhanizm zagryazneniya poverkhnostey nagreva* [Transformation of the inorganic part of the fuel in the furnace space and the contamination mechanism of heating surfaces]: Materials of the All-Union Conference. – Tallinn, 1974. – Vol. 1. – P. 117–121.
3. Pollock, W. H. Advancing the art of boiler design by combining operating experience an advanced coal evaluation techniques / W. H. Pollock, G. I. Goetz, E. D. Park // *Proc. Amer. Power Conf.* – 1983. – Vol. 45. – P. 102–117.
4. Yurovskij, A. Z. Mineralnye komponenty tverdykh goryuchikh iskopaemykh [Mineral components of solid fossil fuels] / A. Z. Yurovskij. – Moscow: Nedra, 1968. – 215 p.
5. Volodin, P. F. Opyt khimicheskoy destrukcii organicheskogo veshchestva kamennogo uglya tipa gazovykh [Experience of chemical destruction of coal organic matter of the gas type] / P. F. Volodin // *Proceedings of the Tomsk Polytechnic Institute named after S. M. Kirov of the Order of the Red Banner of Labor.* – 1959. – Vol. 102. – P. 123–128.
6. Fedorova, N. I. Termicheskoe rastvorenienie sapromiksitovogo uglya barzasskogo mestorozhdeniya v srede benzola s dobavkoj etilovogo spirta v sverkhkriticheskikh usloviyakh [Thermal dissolution of sapromixite coal from the Barzassky deposit in a benzene environment with the addition of ethyl alcohol under supercritical conditions] / N. I. Fedorova, Yu. F. Patrakov, E. S. Pavlusha // *Bulletin of KuzSTU.* – 2011. – № 3. – P. 103–107.
7. Lifshits, S. Kh. Ekstrakciya burogo uglya dioksidom ugeroda pri sverkhkriticheskikh parametrah [Extraction of brown coal with carbon dioxide at supercritical parameters] / S. Kh. Lifshits, O. N. Chalaya, V. A. Kashircev // *Khimiya tverdogo topliva* [Chemistry of Solid Fuels]. – 2012. – № 2. – P. 17–21.
8. Preparation of an ultra-low ash coal extract under mild conditions / K. Renganathan, J. W. Zondlo, E. A. Mintz [et al.] // *Fuel Process. Technol.* – 1998. – № 18. – P. 273–278.
9. Carolina, R. H. Solvent-coal-mineral interaction during solvent extraction of coal / R. H. Carolina, F. M. Mariangel Rajender, G. Arno de Klerk // *Energy Fuels.* – 2012. – Vol. 26. – № 11. – P. 6834–6842.
10. Organicheskaya geokhimiya uglej Pechorskogo ugolnogo bassejna i giperugli kak perspektivnyj produkt uglekhimii [Organic geochemistry of coals of the Pechora coal basin and hypercoals as a promising product of coal chemistry] / N. S. Burdelnaya, D. A. Bushnev, O. V. Valyaeva [et al.] // *Bulletin of the Institute of Geology, Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.* – 2019. – № 10. – P. 5–11.
11. Improving the coke property through adding HPC extracted from the mixture of low-rank coal and biomass / Zhao Jun, Zuo Haibin, Wang Guangwei [et al.] // *Energy & Fuels.* – 2019. – Vol. 34. – № 2. – P. 1802–1810.
12. Kuznetsov, P. N. Comparative study of the properties of the coal extractive and commercial pitches / P. N. Kuznetsov, E. S. Kamenskiy, L. I. Kuznetsova // *Energy & Fuels.* – 2017. – Vol. 31. – № 5. – P. 1802–1810.
13. K voprosu o pererabotke nizkosortnykh uglej i poluchenii bezzolnogo ugolnogo topliva dlya pryamogo vvoda v gazovuyu turbinu [On the issue of processing low-grade coal and obtaining ash-free coal fuel for direct commission into a gas turbine] / Yu. A. Nifontov, A. M. Gerasimov, I. N. Burcev, V. P. Karpunina // *Morskie intellektualnye tekhnologii* [Marine Intelligent Technologies]. – 2019. – Vol. 45, № 3. – P. 2. – P. 142–150.
14. Durlubh, Kumar Sharma. Separative refining of coals through solvolytic extraction under milder conditions: A review / Kumar Sharma Durlubh, Dhawan Heena // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* – 2018. – Vol. 57, № 25. – P. 8361–8380.
15. Ugol Vorkutskogo rajona, sostav uglevodorodov biomarkerov, vozmozhnosti polucheniya obezzolennogo koncentrata / D. A. Bushnev, N. S. Burdelnaya, D. V. Kuzmin [et al.] // *Bulletin of the Institute of Geology, Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.* – 2017. – № 273. – P. 3–11.
16. Analiz sostava produktov termoliza obezzolennykh koncentratov, poluchennykh na osnove goryuchikh slancev Aiyuvinskogo mestorozhdeniya [Composition analysis of thermolysis products of ash-free concentrates obtained from oil shales of the Aiyuva field] / N. S. Burdelnaya, D. A. Bushnev, I. N. Burcev [et al.] // *Vestnik geonauk* [Bulletin of Geosciences]. – 2021. – № 10. – P. 33–41.
17. Lipin, V. A. Teoreticheskie i eksperimentalnye metody issledovaniya v khimii polimerov: uch. posob. [Theoretical and experimental research methods in polymer chemistry: Textbook] / V. A. Lipin, T. E. Gorkina. – Saint-Petersburg: Higher School of Technology and Energy at the Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. – 2021. – 69 p.
18. Shkalikov, N. V. Osobennosti osazhdeniya asfaltenov v sistemakh n-alkan/neft [Features of asphaltene deposition in n-alkane/oil systems] / N. V. Shkalikov, S. G. Vasilyev, V. D. Skirda // *Kolloidnyj zhurnal* [Colloid Journal]. – 2010. – Vol. 72, № 1. – P. 120–128.
19. Frakcionnoe razdelenie giperuglya polyarnymi rastvoritelyami na primere permskikh uglej Intinskogo mestorozhdeniya [Fractional separation of hyper-carbon by polar solvents on the example of Permian coals of the Inta field] / D. V. Kuzmin, I. N. Burcev, D. A. Bushnev [et al.] // *Geokhimiya nefti i gaza, neftematerinskikh porod, uglya i goryuchikh slancev* [Geochemistry of Oil and Gas, Oil-Bearing Rocks, Coal and Oil Shale]: Proceedings of the All-Russian Scientific Conference. Syktyvkar October 14–16, 2019. – P. 64–65.
20. Metody issledovaniya polimerov [Methods of polymer research] / transl. from English by Candidate of Chemistry Yu. M. Malinsky and Candidate of Chemistry V. S. Chesalova; ed. Candidate of Chemistry A. N. Pravednikov. – Moscow: Izd-vo inostr. lit. [Publishing House of Foreign Literature], 1961. – 334 p.

21. Sravnitelnyj analiz svoystv ekstraktivnykh i kamennougolnykh pekov / F. A. Buryukin, V. A. Safin, P. N. Kuznetsov [et al.] // *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development]. – 2019. – Vol. 27, № 6. – P. 568–575.
22. Issledovanie molekulyarnoj struktury asfaltenov kamennougolnogo peka / S. A. Sozinov, S. Yu. Lyrshchikov, V. Yu. Malysheva [et al.] // *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development]. – 2019. – Vol. 27, № 6. – P. 643–650.
23. Cai, M. F. Comparison of seven West Virginia coals with their N-methyl-2-pyrrolidinone-soluble extracts and residues. 1. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy / M. F. Cai, R. B. Smar // *Energy & Fuels*. – 1994. – Vol. 2. – P. 369–374.
24. Yudina, N. V. Izmenenie sostava guminovykh kislot pri mekhanokhimicheskom vozdejstvii na torf i ugol [Changes in the composition of humic acids under the mechanochemical impact on peat and coal] / N. V. Yudina, A. V. Savelyeva, E. V. Linkevich // *Khimiya tverdogo topliva* [Chemistry of Solid Fuels]. – 2019. – № 1. – P. 34–40.

Благодарность (госзадание)

Исследования проводились в рамках госзадания по теме 122040600008-6.

Acknowledgements (state task)

The research was carried out within the frames of the state task on the topic 122040600008-6.

Информация об авторах:

Кузьмин Дмитрий Вячеславович – кандидат химических наук, научный сотрудник Института геологии имени академика Н. П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук; ORCID: 0000-0003-4359-0584; SPIN-код: 2037-9031 (167982, Российская Федерация, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54; e-mail: dvkuzmin@geo.komisc.ru).

Бурцев Игорь Николаевич – кандидат геолого-минералогических наук, директор Института геологии имени академика Н. П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук; ORCID: 0000-0002-6868-6550; SPIN-код: 5023-5185 (167982, Российская Федерация, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 54; e-mail: institute@geo.komisc.ru).

About the authors:

Dmitry V. Kuzmin – Candidate of Sciences (Chemistry), Researcher at the Institute of Geology named after academician N. P. Yushkin, Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; ORCID: 0000-0003-4359-0584; SPIN-код: 2037-9031 (54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar, 167982, Komi Republic, Russian Federation; e-mail: dvkuzmin@geo.komisc.ru).

Igor N. Burtsev – Candidate of Sciences (Geology and Mineralogy), Director of the Institute of Geology named after academician N. P. Yushkin, Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; ORCID: 0000-0002-6868-6550; SPIN-code: 5023-5185 (54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar, 167982, Komi Republic, Russian Federation; e-mail: institute@geo.komisc.ru).

Для цитирования:

Кузьмин, Д. В. Опробование метода дробного растворения для обеззоленных концентратов, полученных из твердых горючих ископаемых / Д. В. Кузьмин, И. Н. Бурцев // *Известия Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. Серия «Науки о Земле»*. – 2026. – № 4 (89). – С. 147–154.

For citation:

Kuzmin, D. V. Oprobovanie metoda drobnogo rastvoreniya dlya obezzolennykh koncentratov, poluchennykh iz tverdykh goryuchih iskopaemykh [Testing the fractional dissolution method for ashless concentrates obtained from solid fossil fuels] / D. V. Kuzmin, I. N. Burtsev // *Proceedings of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Series "Earth Sciences"*. – 2026. – № 4 (89). – P. 147–154.

Дата поступления рукописи: 17.02.2026

Прошла рецензирование: 30.03.2026

Принято решение о публикации: 15.04.2026

Received: 17.02.2026

Reviewed: 30.03.2026

Accepted: 15.04.2026