

УДК 662.74

АНАЛИЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЕЗЗОЛЕННЫХ УГЛЕЙ ПЕЧОРСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

© 2017 г. Н. С. Бурдельная^{1*}, И. Н. Бурцев¹,
Д. А. Бушнев¹, Д. В. Кузьмин¹, М. В. Мокеев²

Представлено академиком РАН А.М. Асхабовым 02.06.2015 г.

Поступило 27.07.2015 г.

Впервые на материале углей Печорского бассейна была показана возможность получения беззольных экстрактов угля – так называемых “гиперуглей”. Их зольность не превышает первых, а в исходных углях до 20%. Методом высокоразрешающей ¹³C ЯМР-спектроскопии установлена близость структуры исходного угля и соответствующего экстракта. Показано, что избранный для экстракции гиперугля растворитель не является вполне химически инертным и продукты взаимодействия N-метилпирролидона и органического вещества угля присутствуют в составе полученных экстрактов.

DOI: 10.7868/S0869565217360142

Важнейший показатель качества углей – зольность, или содержание минеральных компонентов в угле, остающихся после его сгорания. Следствием высокой зольности оказывается низкая теплотворность угля, технологические сложности при его сжигании, высокое содержание вредных выбросов, поступающих в атмосферу, большой объём мелкодисперсных твёрдых отходов. Получение беззольных углей – первостепенная задача при непосредственном сжигании такого топлива в газотурбинных установках [1–5]. Термическая экстракция с применением ряда органических растворителей позволяет получить беззольные угли, так называемые “гиперугли”, и эффективно решить проблему с зольностью [1, 4]. В использовании подобной методики большое значение имеет массовый выход экстракта, зависящий от типа используемого растворителя и свойств исходного угля [1, 3]. Применение более полярного растворителя – наиболее эффективно в процессе экстракции угля [1, 3, 6], что, возможно, связано с повышенным содержанием кислородсодержащих функциональных групп типа гидрокси-, карбокси-групп в химической структуре органической массы угля по сравнению с сапропелитами.

Так, применение n-гексана и бензола дают значительно меньшие выходы обеззоленного продукта, чем при экстракции угля N-метил-2-пирролидоном, пиридином или диметилсульфоксидом [1, 6]. Считают, что диффузия растворителя и распределение в нём угля, связанные с вязкостью растворителя, также оказывают значительное влияние на выход экстракта [1]. Было установлено, что наиболее эффективными растворителями оказываются органические кислород- или азотсодержащие соединения с неподелённой электронной парой [7].

Технологические разработки в получении обеззоленного угля получили широкое развитие с 1999 г. в Японии [8, 9]. Принципиальные условия в основе таких разработок – использование доступного органического растворителя, способного количественно экстрагировать органическое вещество угля; его термическая устойчивость в процессе экстракции; низкая токсичность и возможность обратного использования для последующего получения обеззоленного экстракта, или гиперугля [1].

В нашей работе приведены первые результаты в получении и характеристике обеззоленных углей в лабораторных условиях с использованием N-метилпирролидона на материале углей Печорского угольного бассейна.

Для получения обеззоленных углей использовали метод термической экстракции N-метилпирролидоном. Анализ полученных экстрактов и исходных углей

¹ Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской Академии наук, Сыктывкар

² Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии наук, Санкт-Петербург

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

проводили методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии в твёрдом теле (спектрометр BRUKER AVANCE II-500, рабочая частота на ^{13}C 125,77 МГц), также определяли элементный состав.

Исследовали угли Печорского угольного бассейна: Воркутское, Воргашорское, Верхнесырьягинское (уголь коксовый, жирный, газово-жирный, отощённый спекающийся), Юньягинское (уголь коксовый), Неченское (сильно окисленный, низкокачественный бурый уголь) месторождения, уголь со средней Печоры (газовый уголь). Детальная характеристика, зольность и ряд других параметров углей и полученных экстрактов приведены в табл. 1.

Зольность углей Печорского бассейна от первых десятков до 50%. Зольность исследованных углей от 2,4 до 21,9% (табл. 1).

Выход экстракта 4–31%, при этом самый низкий выход фиксируется для бурого угля из Неченского месторождения, фактически представленного углисто-глинистыми прослоями, максимум характерен для углей из Воргашорского и Воркутского месторождений (табл. 1). Учитываемые показатели содержания экстракта для бурого угля, менее зрелого из представленного ряда, и принимая тот факт, что экстракцию проводили в сравнительно мягких условиях, в целом выходы беззольных углей оказываются довольно высокими. Так, при вариации различных смесей органических растворителей, в том числе и в чистом N-метилпирролидоне, получены выходы не более 15% [1]. Хотя экстракцию проводили при комнатной температуре, вполне естественно, что

термическая экстракция даёт возможность увеличить содержание экстрагируемого вещества [5]. Нагрев суббитуминозного угля (месторождение Шенфу, Китай) при использовании 1-метилнафталина до 360 °C дал наиболее максимальный выход экстракта (~56%). Дальнейший нагрев привел к разрушению экстрагируемых органических компонентов подобно механизму, протекающему в процессе пиролиза керогена – нерастворимой органической части осадочных пород и наблюдаемому уже при 250 °C при водном пиролизе высокоуглеродистых осадочных пород [10], и соответственно снижению выхода экстракта [5].

Атомное Н/С, полученное в ходе элементного анализа исследуемых экстрактов, свидетельствует о доминирующей роли ароматических составляющих в их структуре (табл. 1). Для всех образцов оно < 1. Полученные данные ожидаемы, поскольку структура исходных углей – полициклическая система, в основе которой лежат ароматические ядра, замещённые гидроксильными, карбоксильными, карбонильными и алкильными группировками [11], и по сути предопределяет структуру экстракта. В составе экстрактов также отмечено повышенное содержание азота, что может быть объяснено непосредственным воздействием используемого растворителя.

На ^{13}C ЯМР-спектрах, полученных для экстрактов углей (рис. 1), чётко фиксируются две полосы, относящиеся к алифатическому углероду (область 10–50 м.д.) и к ароматическому углероду (100–150 м.д.). Широкая и наиболее интенсивная полоса 100–145 м.д. свидетельствует о перекрытии

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов

Образец, характеристика	Месторождение	Данные по исходному углю, %		Данные по экстракту			
		$C_{\text{орг}}$	A (угля)	Выход экстракта, %	A (экстракта), %	H/C	N, %
Уголь (Воргашор)	Воргашорское	64,5	10,98	31	0	0,78	7,3
Уголь тощий	Верхнесырьягинское	43,1	20,60	24	2,4	0,86	6,7
Уголь газовый	Средняя Печора	48,2	21,91	20	1,3	0,86	5,2
Уголь газовый, жирный, отощённый (ГЖО)	Воркутское	80,3	2,37	32	0	0,89	4,3
Уголь газовый, жирный (ГЖ)	Воркутское	61,5	10,09	21	0	0,82	4,2
Уголь коксовый	Юньягинское	64,8	9,05	17	0	0,73	4,4
Бурый уголь	Неченское	36,5	18,45	4	0	0,92	6,4

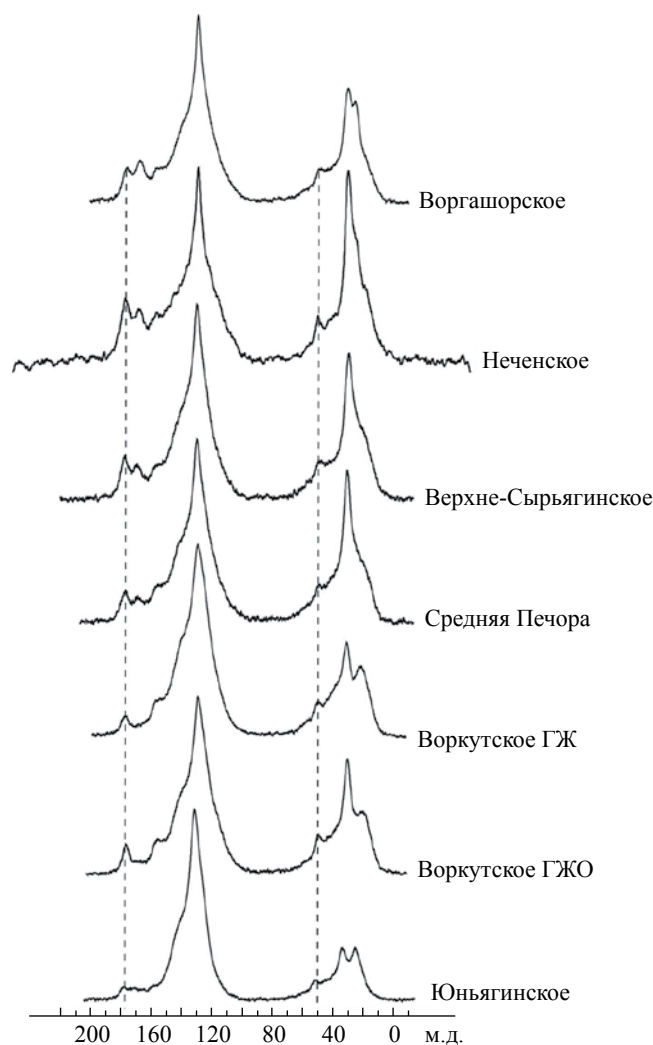


Рис. 1. ^{13}C CP/MAS-спектры экстрактов.

сигналов двух типов ароматического углерода: протонированного и непротонированного. Соотношение интенсивностей данных полос варьирует в исследуемых образцах, при этом наблюдается зависимость $C_{\text{алиф}}/C_{\text{аром}}$ от атомного отношения Н/С. Несмотря на то что спектры представляют собой типичную картину, характерную для керогена углей и горючих сланцев [10, 12], имеется ряд отличительных особенностей, связанных с чётким выделением сигналов, относящихся к карбоксильному углероду и углероду, связанному с азотом в циклах (рис. 1). Это характерно для всех экстрактов. Очень чётко разделяются сигналы в области алифатического углерода – 20–24 м.д. ($-\text{CH}_2-$ в циклах), 29–30 м.д. (характерные для CH_3-N либо $-\text{CH}_2-$), 47–49,6 м.д. ($-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{N}$). Последние пики могут указывать на возможное химическое взаимодействие растворителя с частицами угля в процессе экстракции [13, 14]. На спектрах всех образцов присутствует сигнал при 176 м.д.,

характерный для углерода в карбоксильных группах и циклических амидах, что может также свидетельствовать в пользу N-метилпирролидона. Вариации интенсивности данного сигнала, возможно, связаны с содержанием азота в исследуемых образцах (табл. 1). В области 166–167 м.д. для ряда экстрактов присутствует пик, отвечающий углероду в сложноэфирных группах. Он отсутствует в образцах из углей Воркутского месторождения. В спектре экстракта из коксового угля Юньягинского месторождения интенсивность этих сигналов очень низкая. Также для этого образца наблюдается слабый сигнал, принадлежащий фенольным структурам. Выход экстракта из данного угля составил ~17%, и он представляет собой систему, наиболее насыщенную ароматическими структурами, что видно из показателей атомного отношения Н/С и низкого значения $C_{\text{алиф}}/C_{\text{аром}}$. Вообще фенольные компоненты – неотъемлемая часть структуры угля, происхождение которых связано с включением лигниновых и таниновых остатков в состав органического вещества угля. Поэтому наблюдаемая полоса при 155 м.д., отвечающая углероду в ароматическом ядре, связанному непосредственно с кислородом, т.е. фенольному углероду, ожидаема в спектрах экстрактов.

Анализ ^{13}C CP/MAS-спектров ряда исходных углей и их сравнение с таковыми для гиперуглей показали существенную разницу, возникающую при вычитании соответствующих спектров (рис. 2). В целом спектры, характерные для исходного угля, снятые для Воргашора и Неченского бурого угля, имеют общее сходство со спектрами соответствующих гиперуглей. Тем не менее первым присущи “размытость” пиков и отсутствие ряда сигналов – в области 50; 165; 175 м.д., принадлежность которых была рассмотрена выше. Если рассматривать разницу, полученную при вычитании данных спектров, то можно отчётливо наблюдать данные пики на фоне “остаточной” ароматики и сигналов, отвечающих алифатическим структурам. Таким образом, появление новых сигналов в спектрах гиперуглей может свидетельствовать о возможном химическом взаимодействии исходного образца с N-метилпирролидоном в ходе экстракции, а также о дополнительном окислении структуры исходного угля, приводящему к новообразованию сложноэфирных группировок. Не исключено возможное окисление самого растворителя в процессе экстракции [14] или его иммобилизация в матрице экстракта. Ряд работ указывает на химическую инертность N-метилпирролидона по отношению к углю, независимо от проведения экстракции в среде азота либо в атмосфере воздуха [14]. При наложении ЯМР-спектра N-метилпирролидона на спектр, полученный для

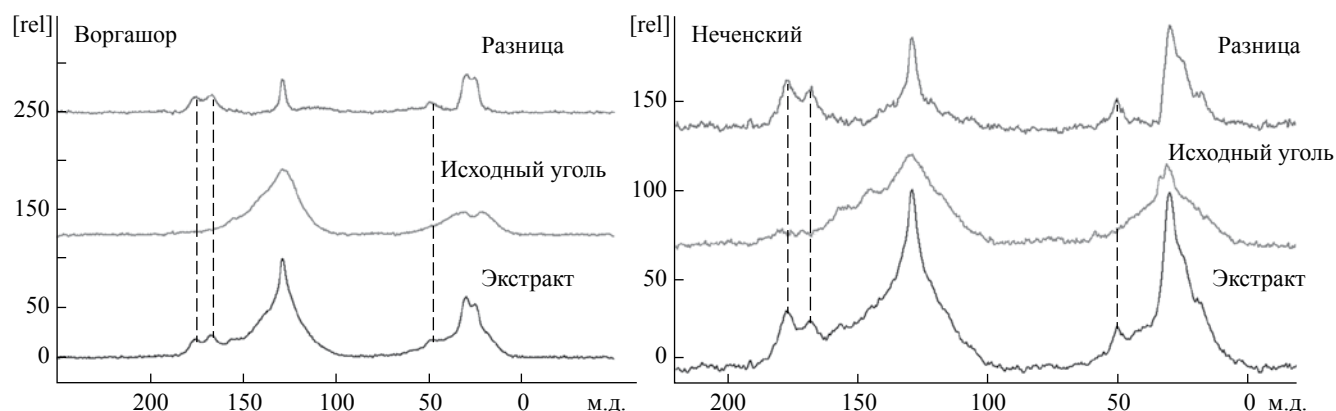


Рис. 2. ^{13}C ЯМР-спектры исходного угля, экстракта и спектра, полученного при вычитании одного из другого.

гиперугля, наблюдается совпадение ряда сигналов и становится очевидным влияние растворителя на ход экстракции исходного угля (рис. 3).

Также в [1] Т. Таканахашаи и др. упоминают о ранее проведённых исследованиях, в которых в процессе термогравиметрического анализа (TGA) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) иллинойского угля отмечено взаимодействие NMP с исходной структурой угля с образованием гелевой структуры [1].

Для получения дополнительной информации о пространственных связях между различными функциональными группами в структуре гиперугля были получены двумерные корреляционные спектры C–H (2D HETCOR) при временах контакта 0,5 мс и 1 мс (рис. 4). Кросс-пик между алифатическим водородом и ароматическим

углеродом при 128–129 м.д. фиксируется на обоих спектрах, что может свидетельствовать о непосредственной связи углерода с протоном – алкильные цепи прикреплены к ароматическому ядру. Также характерен кросс-пик между алифатическим углеродом при 30 м.д. и протоном в области 2 м.д., относящийся к метильным и метиленовым группам в алкильных цепях. Таким образом, можно говорить о некоторой пространственной близости алкильных цепей (возможно, коротких) с ароматическими ядрами. Это, возможно, отличительная особенность органического вещества угля относительно структуры керогена ранее исследованных нами волжских и доманиковых сланцев [10]. Интенсивный кросс-пик между ароматическим углеродом при 128 м.д. и ароматическим протоном при 7 м.д. также отражает пространственную близость ароматического ядра

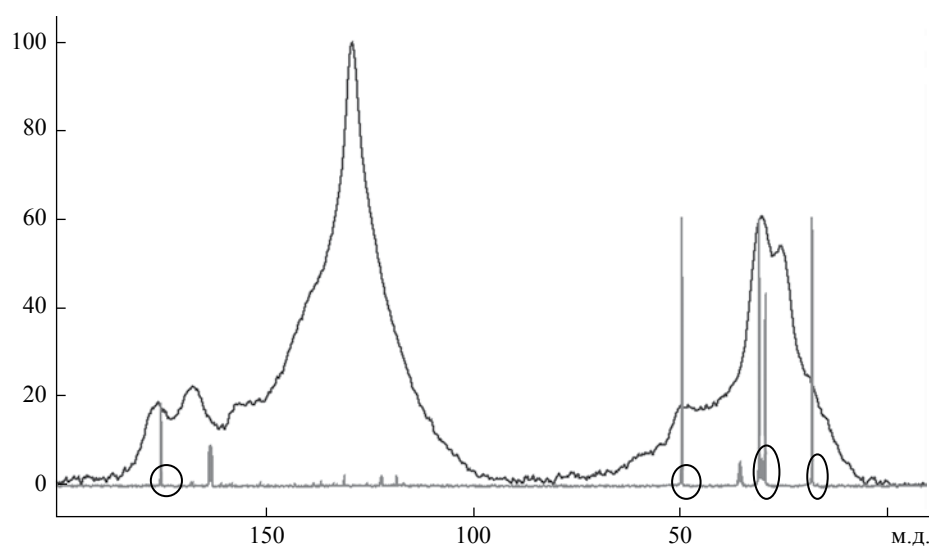


Рис. 3. Наложение ЯМР-спектра N-метилпирролидона на ^{13}C CP/MAS-спектр гиперугля, полученного после экстракции ворзашорского угля.

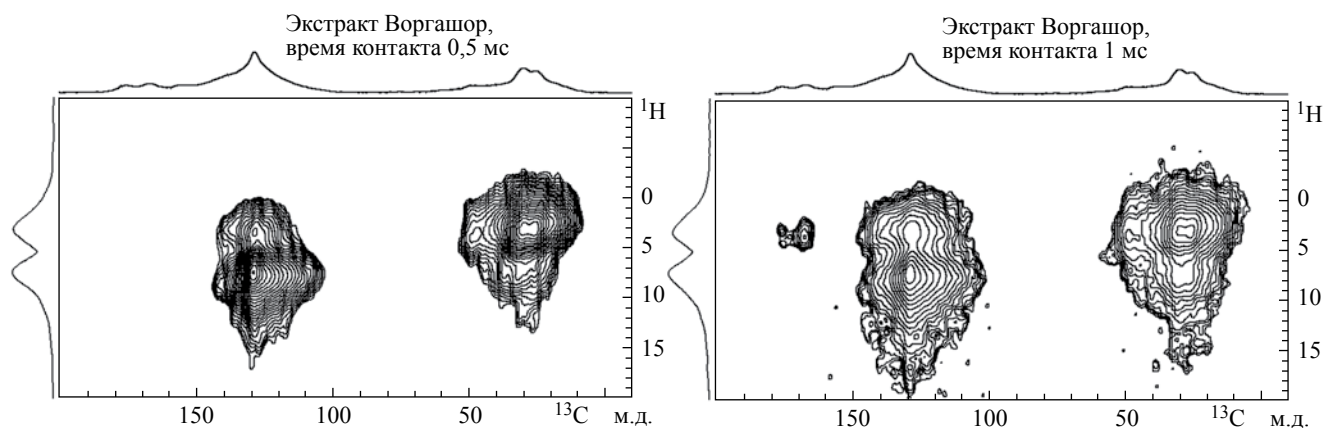


Рис. 4. 2D ^1H – ^{13}C HETCOR-спектры экстракта при разных временах контакта (Воркашорское месторождение).

с его собственными протонами. В области 50 м.д. чётко виден сигнал при малом и при большом времени контакта (углероды непосредственно связанные с протонами), который может указывать на наличие углерода с простыми эфирными связями (но обычно данный сигнал проявляется в более слабой области – 60–70 м.д.), поэтому отнесение данного кросс-пика к C–O несколько сомнительно. Отсутствие сигналов при 0,5 мс в области 165 и 175 м.д. и их появление при 1 мс свидетельствует о некоторой пространственной удалённости ($\sim 15 \text{ \AA}$) углерода (C=O) в имидном цикле и углерода в сложноэфирной группе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение структуры углей имеет определяющее значение для разработки методов их химической переработки, в том числе для получения обеззоленных продуктов – гиперуглей, которые уже нашли практическое применение при непосредственном сжигании в газотурбинных установках, в чёрной и цветной металлургии, при производстве солнечного кремния. Большие перспективы имеет их использование при создании новых химических источников тока.

Результаты выполненной нами работы, основанной полностью на экспериментальном материале, позволяют сделать ряд выводов: впервые проверена и подтверждена возможность получения так называемых “гиперуглей” из каменных и бурых углей Печорского угольного бассейна. Химическое строение полученных продуктов изучено методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии в твёрдом теле. Подтверждено, что N-метилпирролидон – не только растворитель, но и химически взаимодействует с веществом органической массы угля. Структура полученных гиперуглей имеет

определённое сходство со структурой исходного угля, поэтому, вполне вероятно, что после обработки органическим растворителем углей будут получены угли того же типа строения без минеральных примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D.E.* Extraction and Swelling of Low-Rank Coals with Various Solvents at Room Temperature // *Energy and Fuels*. 1996. V. 10. P. 1128–1132.
2. *Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I.* Characterisation of Hyper Coals from Coals of Various Ranks // *Fuel*. 2008. V. 87. P. 592–598.
3. *Koyano K., Takanohashi T., Saito I.* Estimation of the Extraction Yield of Coals by a Simple Analysis // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. P. 2565–2571.
4. *Cho W., Kim S., Choi H., Rhim Y., Lim J., Lee S., Yoo J.* Characterization of Chars Made of Solvent Extracted Coals // *Korean J. Chem. Eng.* 2012. V. 29. № 2. P. 190–195.
5. *Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z., Lei Z., Ren S., Pan C., Wang W.* Thermal Dissolution of Shenfu Coal in Different Solvents // *Fuel*. 2013. V. 108. P. 385–390.
6. *Rahman M., Samanta A., Gupta R.* Production and Characterization of Ash-Free Coal from Low-Rank Canadian Coal by Solvent Extraction // *Fuel Processing Technol.* 2013. V. 115. P. 88–98.
7. *Dryden I.G.C.* Action of Solvents on Coal at Lower Temperatures // *Fuel*. 1951. № 30. P. 39–44.
8. *Clean Coal Technologies in Japan*. JCOL. January 2007. P. 114.
9. *Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S.* Hypercoal Process to Produce the Ash-Free

- Coal // Fuel Process. Technol. 2004. V. 85. № 8/10. P. 947–967.
10. *Burdelnaya N., Bushnev D., Mokeev M., Dobrodumov A.* Experimental study of kerogen maturation by solid state ^{13}C NMR spectroscopy // Fuel. 2014. V. 118. P. 308–314.
11. *Mathews J.P., Chaffee A.L.* The Molecular Representations of Coal. A review // Fuel. 2012. V. 96. P. 1–14.
12. *Wei Z., Gao X., Zhang D., Da J.* Assessment of Thermal Evolution of Kerogen Geopolymers with Their Structural Parameters Measured by Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy // Energy and Fuels. 2005. № 19. P. 240–250.
13. *Seehra M.S., Ghosh B., Zondlo J.W., Mintz E.A.* Relationship of Coals with Free Radicals and Coal Macerals // Fuel Process Technol. 1988. V. 18. P. 279–286.
14. *White C.M., Rohar P.C., Veloski G.A., Anderson R.R.* Practical Notes on the Use of N-methyl-2-pyrrolidinone as a Solvent for Extraction of Coal and-Related Materials // Energy and Fuels. 1997. V. 11. P. 1105–1106.