Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК: 550.4

DOI: 10.19110/2221-1381-2018-8-8-12

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА УГЛЕЙ ВОРКУТИНСКОГО РАЙОНА И ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НИХ ГИПЕРУГЛЕЙ ПО ДАННЫМ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА

Д. А. Бушнев¹, Н. С. Бурдельная¹, Д. В. Кузьмин¹, О. В. Валяева¹, А. А. Деревесникова¹, В. А. Белый²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, boushnev@geo.komisc.ru

²Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Данная статья предполагает изучение структуры органической массы углей Воркутинского района и сопоставление её со структурой полученных гиперуглей и органического вещества остатка методами термогравиметрического анализа (ТГА) и пиролиза — хромато-масс-спектрометрии. Судя по данным ТГА, наибольшие потери веса при более низких температурах характерны для гиперуглей. Установлено, что соотношение алифатических и ароматических компонентов, входящих в состав пиролизата, неодинаково для углей и гиперуглей. Органическое вещество гиперугля продуцирует при пиролизе больше фенантронов по сравнению с нафталинами и *n*-алканами, чем исходный уголь и остаток, а для органического вещества остатка характерна наибольшая величина отношения *n*-алканы/фенантроны в продуктах пиролиза.

Ключевые слова: уголь Воркутинского района, гиперуголь, пиролиз, хромато-масс-спектрометрия, ТГА.

CHEMICAL STRUCTURE OF COALS OF VORKUTA REGION AND HYPERCOALS BY THE DATA OF ANALYTIC PYROLYSIS

D. A. Bushnev¹, N. S. Burdelnaya¹, D. V. Kuzmin¹, O. V. Valiaeva¹, A. A. Derevesnikova¹, V. A. Belyy²

¹Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Institute of Chemistry Komi SC UB RAS, Syktyvkar

This paper assumes the study of the structure of the organic mass of coals in the Vorkuta region and its comparison with the structure of the hypercoals and organic matter of the residue obtained from them by the methods of thermogravimetric analysis (TGA) and pyrolysis-chromatography-mass spectrometry. Judging by the TGA data, the largest weight loss at lower temperatures is typical for hypercoals. We found that the ratio of aliphatic and aromatic components of the pyrolyzate contents was not the same for coals and hypercoals. The organic substance of the hypercoals produces more phenanthrenes in pyrolysis compared to naphthalenes and *n*-alkanes than the original coal and residue, and for the organic matter of the residue, the greatest ratio of *n*-alkanes / phenanthrenes in pyrolysis products is characteristic.

Keywords: coal of Vorkuta region, hypercoal, pyrolysis, chromatography-mass spectrometry, TGA.

Введение

Развитие технологии получения обеззоленного угля является важным для исследований в области топливно-энергетического комплекса [3, 9, 12]. Получение так называемых гиперуглей является одним из перспективных направлений развития углехимии, в основе лежит растворение органической массы угля в органическом растворителе и механическое отделение минеральной части [8–12]. Исследование структуры гиперугля проводится с применением преимущественно спектральных методов, таких как ЯМР в твёрдом теле [1, 5, 11]. Такие работы были выполнены в ИГ Коми НЦ УрО РАН на материале углей Интинского и Воркутинского районов. Было показано, что структуры органического ве-

щества исходного угля, гиперугля и остатка близки между собой [6].

Пиролиз с хроматографическим или хромато-масс-спектральным анализом продуктов термического разложения нерастворимого органического вещества широко применяется при исследованиях ископаемого органического вещества [4]. Реконструкция структуры нерастворимого органического вещества по составу продуктов пиролиза представляет собой сложную задачу, не всегда имеющую однозначное решение. Тем не менее существуют определённые наработки, касающиеся ряда классов органических соединений пиролизата. Например, *n*-алканы и *n*-алкены-1 в продуктах пиролиза образуются при термическом разложении длинноцепочечных *n*-алкильных фраг-

ментов; алкилтиофены — это продукты разложения алкильных цепей, связанных с матрицей через сульфидный мостик; для битиофенов в качестве источника предполагается полисеросвязанный *n*-алкильный фрагмент; образование короткоцепочечных *n*-алкилтиофенов 2,5-типа замещения является следствием пиролиза полисеросвязанных остатков углеводов [2].

Методы и подходы

Для получения обеззоленных углей использовался метод термической экстракции *N*-метилпирролидоном. Детальная методика описана в работе [1].

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 25–600 °C при скорости нагрева 5 °C/мин. Анализ термограмм проводился с использованием программного пакета NETZSCH Proteus-Thermal Analysis (Version 4.8.5).

Пиролиз исходного угля, гиперугля и остатка после экстракции осуществлялся в режиме off-line. Пиролиз проводили на специально собранной установке, включающей кварцевую трубку диаметром 1.5 см с загнутым на 90° отводным концом, помещенным в ловушку (хлороформ, охлаждаемый льдом) для продуктов пиролиза в инертной атмосфере в течение часа. Температура составляла 420 °C.

Хромато-масс-спектральный анализ выполнялся на приборе Shimadzu 2010 Ultra. Для хроматографического разделения использовалась колонка HP-5: 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм (5 % фенил-, 95 % диметилполисилоксан). Температура программировалась от 110 до 300 °C, скорость 5 °C/мин. Температура инжектора — 300 °C, ионного источника — 250 °C. Ввод пробы осуществлялся в режиме деления потока (1:30), объем пробы составлял 1 мкл. Масс-спектрометр квадрупольный с энергией ионизации 70 эВ.

Результаты и обсуждение

Термогравиметрический анализ углей широко используется для изучения их структуры. Полученные нами результаты ТГА исходного угля, гиперугля и остатка приведены на рис. 1. Как видно из графика зависимости потери веса от температуры прогрева, кривые для представленного ряда образцов несколько отличны друг от друга. Первая ступень соответствует потере влаги (так называемая сушка) и для всего ряда она происходит до 120 °C. Дальнейший диапазон температур от 120 °C и до 220–400 °C соответствует потере летучих веществ, и для каждого образца он несколько разнится: для исходного угля этот диапазон более широкий, чем для ГПУ и остатка. В этом диапазоне происходит отщепление периферийных низкомолекулярных компонентов от структуры угля, определяемых как летучие вещества; потеря веса данной группы веществ составляет порядка 10 %. Ранее в работе [7] для углей Интинского и Воркутинского районов также были получены данные по ТГА с более широким диапазоном потери летучих веществ. При более высокой температуре (570–900 °C) протекает процесс, определяемый авторами как пассивный пиролиз, при котором происхо-

дит длительное термическое разложение органической массы углей.

После 400 °C — температуры пиролиза органической массы — для гиперугля характерно интенсивное разложение, сопровождаемое потерей массы более 25 %, в то время как для исходного угля и остатка такая потеря происходит после 500 °C, что может свидетельствовать о наличии компонентов или способе связывания этих компонентов в структуре гиперугля, легко разрушаемых при более низкой температуре. Это свойство полученных гиперуглей свидетельствует о более высокой их реакционной способности по сравнению с исходными углями и представляется важным в использовании данного продукта в качестве топлива, сырья для пиролиза, газификации и ожижения [11].

Если сравнивать ТГА-кривые, полученные для разных углей, то несущественные отличия имеются только для ряда «исходный уголь — ГПУ — остаток» из ш. «Воргашорской», связанные с более низкой потерей веса ГПУ при 420 °C относительно ГПУ из других шахт.

Состав продуктов пиролиза углей Воркутинского района, выделенных из них гиперуглей, а также остатка изучался методом хромато-масс-спектрометрии. Для этого из продуктов пиролиза была выделена фракция, содержащая насыщенные, непредельные и ароматические углеводороды. Для целей количественного анализа к пиролизату были добавлены два внутренних стандарта — насыщенный углеводород (St1) и алкилтиофен (St2).

Качественный анализ продуктов пиролиза, выполненный по масс-спектрам электронного удара и по относительным временам удерживания, позволил установить присутствие широкого спектра алифатических и ароматических соединений. Основными компонентами пиролизата являются *n*-алканы и *n*-алкены-1; ароматические компоненты представлены алкилзамещёнными бензолами, нафталинами, фенантренами, дибензофуранами и бифенилами (рис. 2). Состав ароматических компонентов продуктов пиролиза угля, ГПУ и ароматических компонентов, ранее изученных в составе битумоида, выделенного из этих же углей, показал определённое сходство между ними. Например, для ароматической фракции би-

Рис. 1. Кривые ТГА образца ш. «Комсомольская»: 1 — ГПУ, 2 — исходный уголь, 3 — остаток после экстракции

Fig. 1. Curves of the TGA of the sample from the «Komsomolskaya» mine: 1 — GPC, 2 — initial coal, 3 — residue after extraction

Рис. 2. Масс-хроматограммы продуктов пиролиза угля ш. «Октябрьская», гор-т 2, пласт «Мощный», 150—188 см от подошвы. TIC — общий ионный ток, St1 и St2 — стандарты, 57 — *n*-алканы, C (число атомов углерода), 142+155+170 — нафталины, 178+192+206+220 — фенантроны, MN, DMN, TMN — метилнафталины, диметилнафталины, триметилнафталины, P, MP, DMP, TMP — фенантрен, метилфенантроны, диметилфенантроны, триметилфенантроны

Fig. 2. Mass-chromatograms of coal pyrolysis products from the «Oktyabrskaya» mine, level 2, layer «Moshchny», 150—188 cm from the bottom. TIC is total ion current, St1 and St2 are standards, 57 are *n*-alkanes, C (number of carbon atoms), 142 + 155 + 170 are naphthalenes, 178 + 192 + 206 + 220 are phenanthrenes, MN, DMN, TMN — methylphenanthrenes, dimethylphenanthrenes, trimethylphenanthrenes, P, MP, DMP, TMP — phenanthrene, methylphenanthrenes, dimethylphenanthrenes, trimethylphenanthrenes

тумоида углей шахты «Воргашорская» характерно наличие высоких концентраций ретена и 2-метилретена [6]. Эта особенность состава битумоида наследуется продуктами пиролиза как самого воргашорского угля, так и выделенного из него ГПУ.

Для оценки относительного вклада алифатических и ароматических структур в состав пиролизата углей, гиперуглей и органического вещества остатка были рассчитаны выходы сумм *n*-алканов, алкилнафталинов, алкилфенантронов. Сумма ароматических УВ в продуктах пиролиза угля, ГПУ и остатка для шахт «Комсомольская» и «Октябрьская» имеют схожий порядок значений, то же самое можно сказать о выходе при пиролизе суммы *n*-ал-

канов (рис. 3). По совокупности ранее полученных данных о распределении УВ биомаркеров и элементного состава угля, отобранный для исследования из этих шахт, имеет несколько более высокий уровень метаморфизма, чем из шахты «Воргашорская» [6]. Выход сумм ароматических компонентов и *n*-алканов для угля, ГПУ и остатка шахты «Воргашорская» несколько ниже (рис. 3), чем для «Комсомольской» и «Октябрьской».

Общей закономерностью, характерной для всех изученных наборов угля/ГПУ/остаток, является то, что выход фенантронов является максимальным для гиперугля и минимальным для органического вещества остатка, для угля выход фенантронов имеет промежуточное значение.

Рис. 3. Содержание *n*-алканов, нафталинов и фенантронов и их отношения в продуктах пиролиза угля, гиперугля (ГПУ) и остатка

Fig. 3. The content of *n*-alkanes, naphthalenes and phenanthrenes and their ratio in the products of coal pyrolysis, hypercoal (GPC) and residue

Выход и *n*-алканов, и нафталинов для органического вещества остатка ниже, чем для исходного угля и выделенного из него гиперугля (рис. 3). Рассмотрение отношений *n*-алканы/нафталины, *n*-алканы/фенантрены и нафталины/фенантрены позволило установить, что в наибольшей мере по сравнению со структурами-предшественниками *n*-алканов и нафталинов в состав ГПУ при экстракции угля *N*-метилпирролидоном переходят структуры-предшественники фенантронов. Предшественники нафталинов и *n*-алканов находятся в угле, ГПУ и остатке в одинаковых пропорциях.

Сам выход продуктов пиролиза, представленных *n*-алканами, метилнафталинами и метилфенантренами, очень невелик. Его величина около или менее 1 мг суммы углеводородов на 1 г углерода угля/гиперугля/остатка. Поэтому те продукты пиролиза, которые доступны для анализа в виде индивидуальных соединений, представляют собой продукты преобразования очень небольшой доли анализируемого органического вещества. Несмотря на это, можно полагать, что соотношение между компонентами пиролизата, характерное для угля/ГПУ/остатка, может отражать соотношение между группами соединений исходного угля, имеющими отличия по своей растворимости в используемом растворителе.

Полученные результаты позволяют предполагать, что экстракция *N*-метилпирролидоном с большей эффективностью переносит в состав ГПУ ароматические компоненты исходного угля, а эффективность переноса алифатических фрагментов несколько ниже. Отсюда следует вывод о возможной связи выхода ГПУ с микрокомпонентным составом угля. С другой стороны, известно, что связь выхода обеззоленного угля с его углепетрографической характеристикой не очевидна [5].

Закключение

Таким образом, полученные из сырья Воркутинского района гиперугли охарактеризованы методами ТГА и пиролиза с хромато-масс-спектральным исследованием продуктов. Результаты ТГА свидетельствуют о большей потере летучих компонентов при термическом разложении гиперугля по сравнению с исходным углём и остатком. При этом термическое разложение гиперугля начинается при более низких температурах. Основными компонентами продуктов термического разложения исходного угля, ГПУ и остатка являются ароматические и алифатические углеводороды, в том числе алкилнафталины, алкилфенантрены, алкилбензолы, алкилдибензофураны, бифенилы, *n*-алканы и *n*-алкены-1. Для гиперугля харак-

терно наличие в продуктах пиролиза более высоких концентраций фенантронов по отношению к *n*-алканам и нафталинам по сравнению с исходным углем и органическим веществом остатка.

Авторы благодарят С. В. Рябинкина за предоставленные образцы угля.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Геонаука», при поддержке гранта РФФИ и правительства Республики Коми № 16-45-110979 «Получение и структурные особенности гиперуглей из углей Печорского угольного бассейна».

Литература

1. Бурдельная Н. С., Бурцев И. Н., Бушнев Д. А., Кузьмин Д. В., Мокеев М. В. Анализ и характеристика обеззоленных углей Печорского угольного бассейна, полученных методом экстракции органическим растворителем // ДАН. 2017. Т. 477. № 6. С. 688–693.
2. Бурдельная Н. С., Бушнев Д. А. Фрагмент химической структуры II и II-S-типов керогена верхнеюрских и верхнедевонских отложений Восточно-Европейской платформы // Геохимия. 2010. № 5. С. 525–537.
3. Бурцев И. Н., Бушнев Д. А., Котик О. С., Кузьмин Д. В., Машин Д. О., Бурцева И. Г. Нетрадиционные источники углеводородного сырья Арктической зоны Европейского Северо-Востока России как основа развития новых отраслей промышленности // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 3 (23). С. 71–78.
4. Бушнев Д. А. Низкомолекулярные продукты пиролиза керогена // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 2 (6). С. 53–57.
5. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Кузьмин Д. В., Мокеев М. В., Бурцев И. Н. Биомаркеры углей Интинского месторождения, выделение и анализ химической структуры гиперуглей // Вестник ИГ Коми НЦ. 2016. № 263. С. 23–30.
6. Бушнев Д. А., Бурдельная Н. С., Кузьмин Д. В., Рябинкин С. В., Мокеев М. В. Уголь Воркутинского района, состав углеводородов биомаркеров, возможности получения обеззоленного концентрата // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 9 (273). С. 3–11.
7. Марьяндышев П. А., Чернов А. А., Попова Е. И., Любов В. К. Исследование процесса термического разложения и горения углей, древесного топлива и гидролизного лигнина термическими методами анализа // Химия твердого топлива. 2016. № 3. С. 30–39.
8. Koyano K., Takanohashi T., Saito I. Estimation of the extraction yield of coals by a simple analysis // Energy & Fuels, 2011. Vol. 25. P. 2565–2571.
9. Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S. Hyper-coal process to produce the ash-less coal // Fuel Processing Technology, 2004. Vol. 85. Pp. 947–967.
10. 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. Vol. 108. P. 385–390.
11. Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. Characterisation of HyperCoals of various ranks // Fuel, 2008. Vol. 87. Pp. 592–598.
12. Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D. E. Extraction and swelling of low-rank coals with various solvents at room temperature // Energy & Fuels, 1996. Vol. 10. P. 1128–1132.

References

1. Burdelnaya N. S., Burtsev I. N., Bushnev D. A., Kuzmin D. V., and Mokeev M. V. *Analiz i harakteristika obez-zolennyh uglei Pechorskogo ugol'nogo basseina, poluchennyh metodom ekstratsii organicheskim rastvoritelem* (Analysis and characterization of ash-free coals from the Pechora coal basin obtained by organic solvent extraction). Doklady Earth Sciences, 2017, V. 477, Part 2, pp. 1473–1477.
2. Burdelnaya N. S and Bushev D. A. *Fragment himicheskoi struktury II i II-S-tipov kerogena verhneyurskikh i verhnedevoevskikh otlozhenii Vostochno-Evropeiskoi platformy* (Fragment of the Chemical Structure of Type II and II-S Kerogen in the Upper Jurassic and Upper Devonian Formations of the East European Platform). Geochemistry International, 2010, V. 48, No. 5, pp. 492–504.
3. Burtsev I. N., Bushnev D. A., Kotik O. S., Kuzmin D. V., Mashin D. O., Burtsev A. I. G. *Netraditsionnye istochniki uglevodorodnogo syr'ya Arkticheskoi zony Evropeiskogo Severo-Vostoka Rossii kak osnova razvitiya novyh otraslei promyshlennosti* (Nonconventional sources of hydrocarbonic raw materials of the Arctic area of the European northeast of Russia as the basis for development of new industries). Proceedings of the Komi Science Center Ural Branch Russian Academy of Sciences, 2015, No. 3 (23), pp. 71–78.
4. Bushnev D. A. *Nizkomolekulyarnye produkty piroliza kerogena* (Low molecular weight products of kerogen pyrolysis). Proceedings of the Komi Science Center Ural Branch Russian Academy of Sciences, 2011, No. 2 (6), pp. 53–57.
5. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Kuzmin D. V., Mokeev M. V., Burtsev I. N. *Biomarkery uglei Intinskogo mestorozhdeniya, vydelenie i analiz himicheskoi struktury giperuglei* (Biomarkers of Inta coal deposit, isolation and analysis of chemical structure of hypercoals). Vestnik IG Komi SC UB RAS, November, 2016, No. 11, pp. 23–30.
6. Bushnev D. A., Burdelnaya N. S., Ryabinkin S. V., Kuzmin D. V., Mokeev M. B. *Ugol' Vorkutinskogo raiona, sostav uglevodorodov biomarkerov, vozmozhnosti polucheniya obez-zolennogo kontsentrata* (Coal of Vorkuta region: composition of hydrocarbons of biomarkers, possibility of obtaining an ash-less concentrate), Vestnik IG Komi SC UB RAS, September, 2017, No. 9, pp. 3–11.
7. Maryandyshev P. A., Chernov A. A., Popova E. I., Lyubov V. K. *Issledovanie protsessov termicheskogo razlozheniya i gorenija uglei, drevesnogo topliva i gidroliznogo lignina termicheskimi metodami analiza* (Thermal decomposition and combustion of coals, fuel wood, and hydrolytic lignin, as studied by thermal analysis). Solid Fuel Chemistry, 2016, V. 50, Issue 3, pp. 167–176.
8. Koyano K., Takanohashi T., Saito I. Estimation of the extraction yield of coals by a simple analysis. Energy & Fuels, 2011, V. 25, pp. 2565–2571.
9. Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S. Hyper-coal process to produce the ash-less coal. Fuel Processing Technology, 2004, V. 85, pp. 947–967.
10. 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, pp. 385–390.
11. Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. Characterisation of Hyper Coals of various ranks. Fuel, 2008, V. 87, pp. 592–598.
12. Takanohashi T., Yanagida T., Iino M., Mainwaring D.E. Extraction and swelling of low-rank coals with various solvents at room temperature, Energy & Fuels, 1996, V. 10, pp. 1128–1132.