

УДК 662.743

DOI: 10.15372/KhUR20150302

## Продукты термолиза тавантолгойского каменного угля

Н. И. КОПЫЛОВ<sup>1</sup>, Ю. Д. КАМИНСКИЙ<sup>1</sup>, Ж. ДУГАРЖАВ<sup>2</sup>, Б. АВИД<sup>2</sup>, Ю. В. ПАТРУШЕВ<sup>3</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: kolyubov@narod.ru

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии МАН,  
ул. Мира, 4, Улан-Батор 210351 (Монголия)

E-mail: dugar21mn@yahoo.com

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 7, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: patrush@catalysis.ru

(Поступила 31.10.14; после доработки 26.01.15)

### Аннотация

Приведены результаты исследования продуктов термолиза каменного угля Тавантолгойского месторождения (Монголия): твердого остатка термического разложения угля, смолистой фракции, жидкого конденсата возгонов и выделенной из конденсата органической фракции.

**Ключевые слова:** термическое разложение, твердый остаток, смолистая фракция, конденсат, возгоны, органическая фракция конденсата

### ВВЕДЕНИЕ

Каменные угли ряда месторождений, расположенных в труднодоступных районах нашей страны (например, Тувы) и на сопредельных с ними территориях Центральной Азии (в частности, Монголии), как и угли иных разрабатываемых месторождений, представляют собой ценное сырье для металлургической отрасли, коксохимии и химической промышленности [1, 2]. Имеющиеся разведанные запасы, высокие технологические характеристики каменных углей Тувы и Монголии обеспечивают принципиальную возможность рационального и комплексного их использования [3–10 и др.].

Однако ввиду удаленности от промышленных центров и отсутствия надлежащих транспортных коммуникаций добываемые угли

этих бассейнов используются в основном в качестве топлива для теплоэнергетики и печей частного сектора [10–12]. При этом вследствие неполного сгорания и образования спеков при их сжигании в топках ТЭЦ и бытовых печных агрегатов образуются дисперсная сажа и другие продукты неполного сгорания и разложения углей, что приводит к выбросу в окружающую среду экологически опасных веществ. Сложный горный ландшафт и экстремальные континентальные климатические условия Центральной Азии способствуют образованию застойных воздушных зон, смога в замкнутых пространствах межгорных долин, что приводит к загрязнению атмосферы сельских и городских поселений этих регионов вредными продуктами топочных газов с высокими концентрациями опасных веществ, в том числе канцерогенов [13].

Несмотря на многочисленные исследования по модифицированию материала данного типа углей с целью максимального сырьевого обеспечения производства синтетического газообразного и твердого топлив и химической промышленности за счет угледобычи [2, 11, 14–19 и др.], экологические проблемы топочных выбросов до сих пор не решены. В этой связи, наряду с решением экологических проблем отвалов горно-добывающих и перерабатывающих предприятий Тувы, в рамках комплексной Программы по созданию технологий и оборудования эффективной и экологически безопасной переработки минерального сырья (конкурсный проект СО РАН № 28.4.8, 2004–2006 гг.) в ТувИКОПР СО РАН (г. Кызыл) совместно с ИХТТМ СО РАН (Новосибирск) ведутся исследования динамики термолиза углей Тувы. Их цель – отработка процесса и создание установки по брикетированию углей для получения экологичного топливного материала, а также разработка перспективных технологий комплексной энергохимической переработки ископаемых углей Тувы [19, 20]. Эти работы были продолжены в ходе дальнейших исследований на углях Баганурского и Тавантолгойского месторождений Монголии (Интеграционный проект № 18 Президиума СО РАН “Производство и испытание бездымного топлива”) [21–23 и др.].

Тавантолгойское месторождение каменного угля [10] находится в Южно-Гобийском аймаке в западной части Уланнурской впадины, расчленяющей горный массив Ихэ-Шанхай-Ула. Месторождение расположено в полупустынной безводной местности, лишенной растительности. В геологическом строении представляют интерес пермские отложения, связанные с угленосностью. В структуре месторождения развиты две мощности (снизу вверх) – неугольная и продуктивная. В последней выделяются шесть пачек. Пять ниж-

них образуют серию сближенных угольных пластов, разделенных породными слоями, а верхняя, шестая пачка, практически представляет собой угольный монолит. Покрывавшие его породы размыты. Угли данного месторождения пермского возраста, гумусовые, четырех типов: блестящие, полублестящие, полуматовые и матовые. Преобладают кларенодюреновые литотипы. Показатель отражения витринита в среднем равен 1.0–1.31 мас. %. Угли схожи с пермскими углями Кузбасса из балаханской свиты Прокопьевского района, относятся к маркам Г, Ж, КЖ. Их запасы исчисляются 6.5 млрд тонн.

В период с 1967 по 2004 гг. было добыто 2.45 млн т для нужд ближайших аймаков и местного потребления. В 2006 г. добыча угля составила 787.1 тыс. т.

Техническая характеристика и элементный состав изучаемых пластов тавантолгойских углей представлены в табл. 1, содержание радиоактивных элементов в золе и углях – в табл. 2.

Исследован минеральный состав средней пробы угля. Материал угля имеет черный цвет, характерный блеск, линзовидную и полосчатую структуры. Микроскопическая структура сложена из гелифицированных и фюзинированных компонентов и минеральных включений. Гелифицированные составляющие значительно преобладают над фюзинированными (почти 72 % от массы угля) и представлены бесструктурными коллинитами, которые местами образуют смеси с фюзинированными микрокомпонентами и минеральными примесями. Также отмечается наличие бесструктурных и линзовидных, полосчатых модификаций телликитов, в которых поры заполнены глинистыми включениями. Фюзинированные микрокомпоненты представлены структурированными линзами микринитовых аттритов, фюзенов и семифюзенов, коллинитов; их содержание равно 18.4 мас. %. Поры

ТАБЛИЦА 1

Техническая характеристика и элементный состав проб тавантолгойских углей

Образцы	Технические характеристики, %				Элементный состав, %		$Q_s^a$ , ккал/кг
	$W^a$	$A^a$	$V^{daf}$	$C^{da}$	$H^{daf}$	$S_{общ}^d$	
Пласт IV	0.9	10.6	30.1	84.0	5.4	0.67	6828.3
Пласт VIII	0.9	14.7	35.8	76.0	4.4	0.69	6763.5

ТАБЛИЦА 2

Содержание радиоактивных элементов в тавантолгойском угле и в золе

Образцы	Содержание изотопов, Бк/кг			Содержание элементов, г/т			Радиоактивность, Бк/кг
	Ra-226	Th-232	K-40	U	Th	K	
Уголь	13.4	6.0	460.2	1.1	1.5	1.5	60
Зола	78.3	75.1	1203	6.4	18.4	4.0	279

их наполнены глинистыми и карбонатными включениями. Отдельные минеральные включения в угле находятся преимущественно в виде глинистых агрегатов. В небольшом количестве встречаются карбонаты и пирит, причем не только в порах и трещинах, но и в связующей массе угля. В сумме минеральные включения составляют почти 9.2 % массы угля.

По данным табл. 2, содержание радиоактивных элементов угля находится в допустимых пределах. Образующаяся после сжигания угля зола обогащается радиоактивными элементами (до 279 Бк/кг), что представляет определенную радиоактивную опасность.

Тавантолгойский каменный уголь характеризуется хорошими коксующими свойствами с выходом коксового остатка до 82.3 мас. %.

В продолжение исследований по данному направлению нами изучены полученные ранее [21–23 и др.] продукты разложения (термолиза) угля Тавантолгойского месторождения: твердый остаток, смолистая фракция (каменноугольная смола), конденсат легкокипящей жидкой фракции и ее органический экстракт. Результатам этого этапа исследований посвящена данная работа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор средней пробы по отдельным пластам проводили бороздковым способом из обнаженной поверхности пласта при ширине борозды 18–25 см, глубине 5–6 см, с интервалом 0.5–1.0 м. Из полученной массы отбирали среднюю пробу.

На первом этапе исследования [22] наряду с изучением динамики термического разложения каменного угля определены количественные показатели процесса и получены продукты разложения (твердый остаток, смолистая фракция и конденсат легкокипящих

возгонов). Суммарная потеря массы материала при нагреве до 600 °С варьирует в пределах 20–26 мас. % и рассчитывается из количества образующихся жидких продуктов (8–10 мас. %) и газовой составляющей (10.5–17 мас. %). Варьирование значений содержания газовой составляющей исследуемых проб угля, как показано в работах [21–23], обусловлено исходным состоянием (крупностью) материала, которое определяется возможным частичным удалением (“выветриванием”) газовой составляющей ископаемого угля [24–26] при его хранении в контакте с окружающей средой. В связи с этим исследование термолиза проводили параллельно на средних пробах кускового материала (~30 мм по периметру куска) и мелкой фракции (<3–5 мм), отобранных из представленной для исследования исходной партии с неоднородным по крупности материалом. Как показали проведенные исследования [21, 22], крупность исходного материала влияет на характер термолиза поставляемого продукта.

При нагреве угля происходит спекание и интенсивное вспучивание материала угля, его объем возрастает в 1.5–2.0 раза; образуется ноздреватый пористый продукт [22].

Исследованы состав и термические свойства твердого остатка и жидких продуктов разложения (конденсат легкокипящих возгонов, его органический экстракт и смолистая фракция угля), полученных при термическом разложении каменного угля в интервале температур до 650–600 °С [22].

Состав полученных ранее продуктов термолиза [22] изучали с использованием методов инструментального анализа. Структурные характеристики твердых продуктов термолиза определяли методом инфракрасной спектроскопии в диапазоне ИК-спектров 500–4000 см<sup>-1</sup> на Фурье-спектрометре “Инфралюм ФТ-801” в таблетках КВг. При расшифровке

полученных спектрограмм использовали справочное руководство [27]. Жидкий конденсат возгонов и смолистую фракцию исследовали методом термического анализа на дериватографе модели MOM-1000 (Паулик-Паулик-Эрдей, Венгрия). Опыты проводили в кварцевых тиглях с крышкой из пенокорунда, в условиях собственной газовой среды с отсосом продуктов разложения из рабочей зоны печи [23]. Масса навески варьировалась в пределах 0.3–0.8 г. Опыты повторяли с целью получения воспроизводимых результатов.

Пробы органической составляющей жидкого конденсата возгонов анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на хроматографе Agilent 7890A GC. Пробоподготовка заключалась в трехкратной экстракции хлористым метилом ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) органических компонентов. Экстракция проводилась при комнатной температуре. К пробе добавляли хлористый метилен в соотношении 1 : 2 (по объему) и встряхивали в течение 20 мин. Затем органическую фазу отделяли. Коэффициент извлечения по анализируемым веществам составил 100 %.

Для разделения компонентов использовалась колонка HP-5MS длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщиной пленки неподвижной жидкой фазы 0.25 мкм. Индивидуальный состав углеводородов определяли с применением масс-спектрометра Agilent 7000 Series Triple Quadrupole GC/MS в качестве детектора. Для обработки хроматограмм использовали программное обеспечение MassHunter (Agilent). Идентификацию соединений проводили по соответствию с известными веществами из библиотеки масс-спектров NIST 08 MS Library. Условия хроматографирования: 0.5 мин при температуре 70 °С, затем повышение температуры со скоростью 8 °С/мин до 270 °С. Газ-носитель – гелий.

Хромато-масс-спектрометрические исследования (ХМС) образовавшихся при термолизе смол проводили с использованием системы, которая включала газовый хроматограф 6890, оснащенный интерфейсом с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Хроматограф снабжен кварцевой капиллярной колонкой длиной 25 м, диаметром 0.25 мм, импрегнированной фазой HP-5MS. Газ-носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин; программирование подъема температуры – от 100 до 300 °С со скоростью

4 °С/мин с последующей изотермой в течение 30 мин. Ионизирующее напряжение источника 70 эВ, температура источника 220 °С. В качестве испарителя использовали пиролитическую ячейку (CDS 1500, Valved interface) с подъемом температуры от 300 до 600 °С. Масс-хроматограммы получены по общему ионному току (ТIC). Идентификацию индивидуальных соединений проводили с помощью компьютерного поиска в библиотеке Национального института стандартов NIST-05 (более 130 тыс. масс-спектров органических соединений), по литературным данным и путем реконструкции структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе [28, 29].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *ИК-спектр исходного продукта*

Для оценки результата термолиза получены ИК-спектры средней пробы каменного тагантологийского угля и твердого продукта его термолиза. На ИК-спектре исходной пробы угля имеются полосы поглощения в области 800–850  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, кривая 1, пик 1), отвечающие колебаниям  $\nu\text{C}-\text{C}$  скелета, валентным колебаниям  $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$  и диффузионным колебаниям  $\delta\text{CH}$ , а также полосы поглощения в области 950–1100 (пик 2) и 1425  $\text{см}^{-1}$  (пик 4), отвечающие колебаниям эфирных групп. Полосы в области 1110–1350  $\text{см}^{-1}$  (пик 3) соответствуют колебаниям  $\text{C}-\text{O}$  фенольных групп; в области 1500–1650  $\text{см}^{-1}$  (пик 5) – колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  хинолидных групп; в области 1650–1750  $\text{см}^{-1}$  (пик 6) – колебаниям интенсивного поглощения карбонильных и антигидрильной групп; в области 2845–2920  $\text{см}^{-1}$  (пик 7) – колебаниям  $\text{CH}$ -алифатических групп,  $\text{OH}$ -фенольных групп и карбоновых кислот; в области 3200–3350  $\text{см}^{-1}$  (пик 8) – слабым колебаниям  $\text{OH}$ -фенолов и карбоновых кислот, связанных с наличием водородной связи, и в области 3500–3700  $\text{см}^{-1}$  (пик 9) – колебаниям периферийных фенольных групп.

### *ИК-спектр твердого продукта*

ИК-спектр твердого продукта, полученного после термолиза исходной пробы угля,

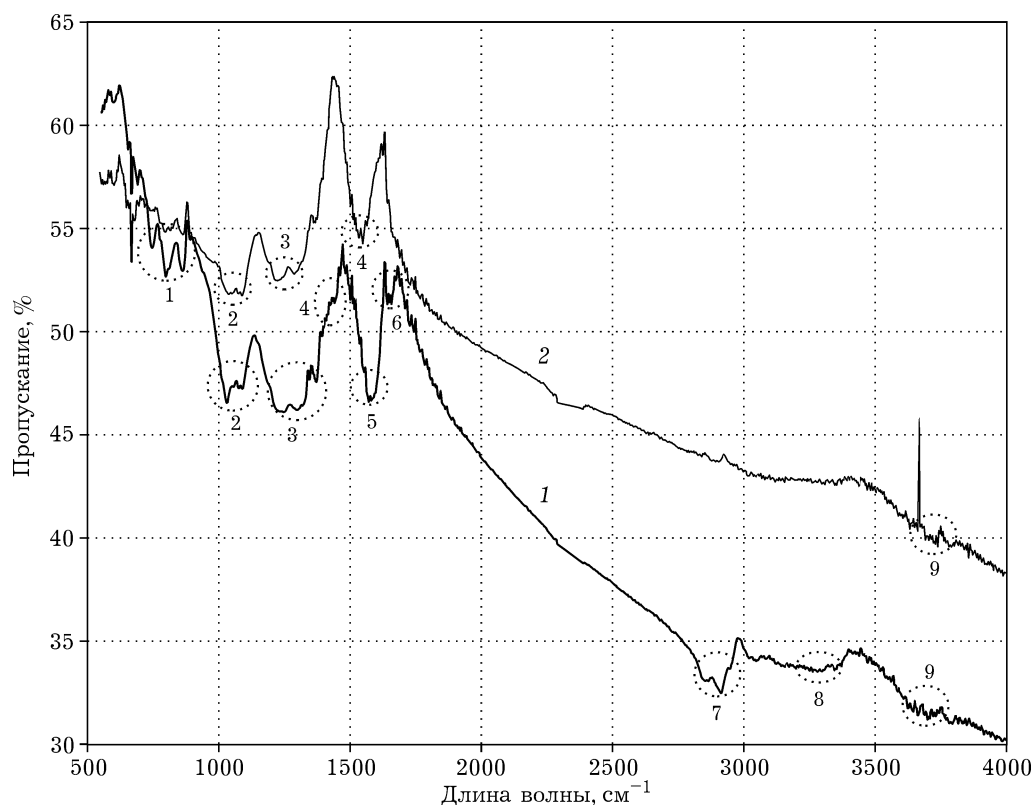


Рис. 1. ИК-спектрограммы средней исходной пробы тавантолгойского каменного угля (1) и продукта его термолитза (2).

значительно отличается от ИК-спектра исходного угля (см. рис. 1, кривая 2). Слабые (реликтовые) полосы поглощения в области 1050–1150  $\text{см}^{-1}$  (пик 2) отвечают колебаниям эфирной группы; в области 1250–1350  $\text{см}^{-1}$  (пик 3) – колебаниям остаточных С–О фенольных групп; в области 1500–1650  $\text{см}^{-1}$  (пик 4) – колебаниям С=О хинолидных групп. Полностью отсутствуют полосы, относящиеся к области колебаний СН-алифатических групп и ОН-фенольных групп и карбоновых кислот. Однако в области 3600–3700  $\text{см}^{-1}$  (пик 9) фиксируются остаточные следы колебаний периферийных фенольных групп.

#### Термический анализ проб жидкого конденсата возгонов

Данные термического анализа проб жидкого конденсата возгонов, полученных при термолитзе средней пробы исследуемой партии тавантолгойского каменного угля, а также пробы, приготовленной из кускового, неодн-

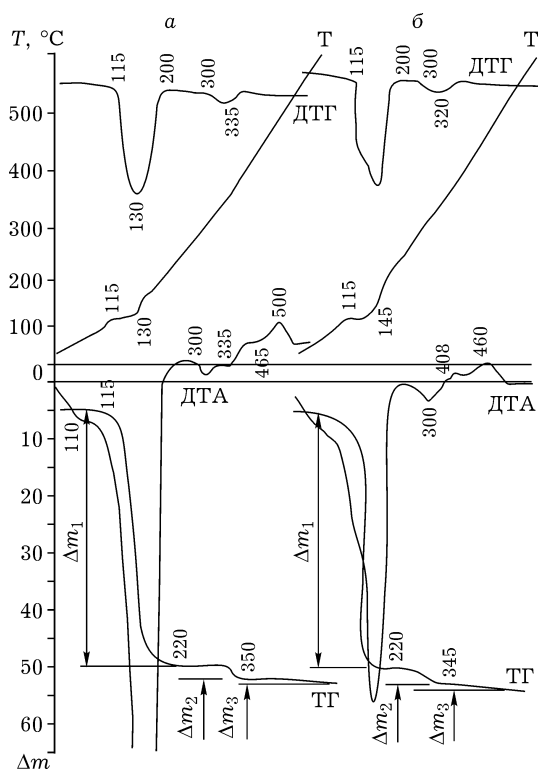


Рис. 2. ДТГА проб экстракта конденсата возгонов термолитза: а – средняя проба угля, б – кусковой материал.

родного по крупности исходного материала исследуемой партии угля (~30 мм по диагонали), отличаются от данных термического анализа ранее изученных проб бурого багатурного угля [23]. На кривой ДТА (рис. 2) помимо эндотермического эффекта при 115–130 °С и резкой потери массы, отмечаемой на кривых ТГ и ДТГ для этих температур, при дальнейшем нагреве фиксируется ряд незначительных эндоэффектов на кривой ДТА при 300–340, 408 и 460–500 °С, а также изменение массы образца на кривых ТГ и ДТГ. С эндоэффектом при 300–340 °С коррелирует ход кривой ТГ, образуя небольшую ступеньку потери массы образца примерно в этом же интервале температур. Изменение массы образца отмечается при 300–330 °С и на дифференциальной кривой ДТГ.

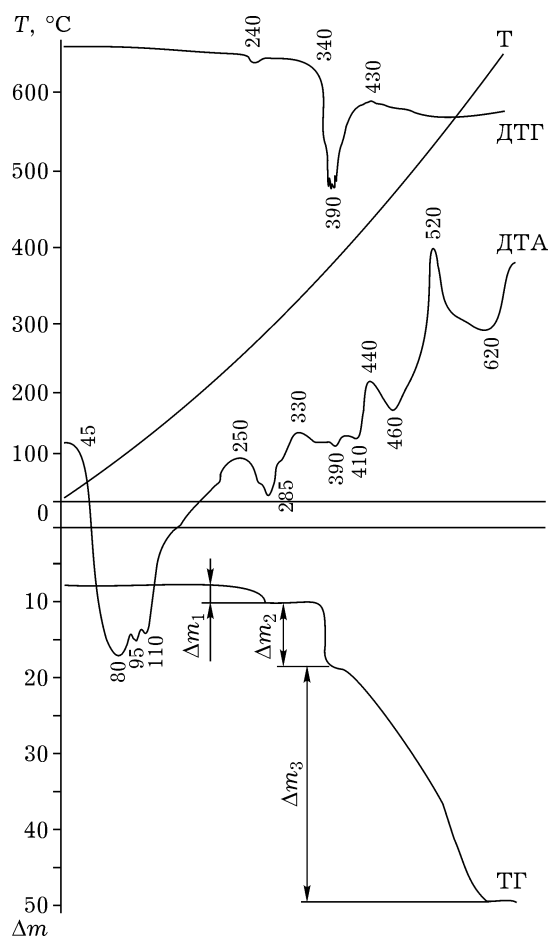


Рис. 3. ДТГА смолистой фракции угля.

При термоллизе проб данного каменного угля помимо жидких возгонов образуется небольшое количество смолистой фракции. Повидимому, все термические эффекты и изменения массы материала, наблюдаемые при температурах свыше 300 °С, обусловлены наличием в жидком конденсате возгонов некоторой механически захваченной или растворимой в конденсате примеси смолистой компоненты. Последующий нагрев до 600 °С сопровождается монотонной незначительной убылью массы вследствие дальнейшего удаления остатков углеводородных составляющих смолистой компоненты. Результаты опытов с конденсатом средней пробы угля и пробы кускового материала оказались практически идентичны.

Таким образом, убыль массы при термоллизе проб жидкого конденсата данного типа каменного угля происходит последовательно в три этапа: при 115–130 °С она составляет почти 92 мас. %, при 300–350 °С – 5.6 мас. %, далее (до 600 °С) носит монотонный характер и составляет почти 2 %.

#### Термический анализ смолистой фракции угля

Результаты термического анализа средней пробы смолистой фракции, полученной при термоллизе тавантолгойского каменного угля, показывают, что при нагреве в пробе происходят существенные изменения (рис. 3). Так, в интервале температур 45–110 °С отмечается серия совмещенных эндоэффектов, соответствующих процессам размягчения ( $\geq 45$  °С) и дальнейшему плавлению компонентов смолы (95–110 °С). При плавлении масса пробы не изменяется. При 230–240 °С отмечается начало кипения жидкости, которое полностью завершается при 285–300 °С, а при 310–320 °С образуется сухой пористый продукт. Начиная с 330–350 °С наблюдается сухое разложение материала, при 600 °С остаточная масса пробы составила 0.5 мас. % от исходной навески, а при небольшой выдержке (5–10 мин) вся проба полностью возгоняется. Отсюда следует, что материал смолы представлен легкокипящими (при 230–250 °С) минеральными маслами; фазой, по термическим свойствам близкой к асфальтенам, с твердофазным разложением при 330–440 °С; ком-

ТАБЛИЦА 3

Вещественный состав экстракта возгонов термолита тавантолгойского каменного угля (кусовая проба [22])

Номер пика	Вещество	Время удерживания, мин	Относительное содержание, мас. %
1	Циклопентан	3.343	1.04
2	Циклогексанон	4.011	1.10
3	Фенол	4.535	45.70
4	2,3-Диметил-2-циклопентен-1-он	5.204	0.48
5	2-Метилфенол	5.282	15.037
6	3-Метилфенол	5.486	26.80
7	2,6-Диметилфенол	5.92	0.59
8	2,4-Диметилфенол	6.275	5.31
9	3-Этилфенол	6.474	1.94
10	3,4-Диметилфенол	6.757	0.76
11	2-Метилхинолин	8.057	0.57
12	Диэтилфталат	10.309	0.67

понентами с более высокими температурами (до 600–650 °С) сухой возгонки.

**Вещественный состав экстракта конденсата жидкого конденсата термолита**

Состав экстракта конденсата жидкого возгона кускового материала тавантолгойского

каменного угля представлен в табл. 3. Видно, что он содержит фенол и его производные, а также циклопентанон, циклогексанон, диэтилфталат, диметильное производное циклопентен и 2-метилхинолин. В экстракте жидкого возгона исходной средней пробы тавантолгойского каменного угля (табл. 4) содержание фенола несколько меньше (37.54 %),

ТАБЛИЦА 4

Вещественный состав экстракта возгонов термолита тавантолгойского каменного угля (средняя проба [22])

Номер пика	Вещество	Время удерживания, мин	Относительное содержание, мас. %
1	Циклогексанон	4.017	0.41
2	Фенол	4.535	37.54
3	2-Метилфенол	5.281	14.89
4	3-Метилфенол	5.486	26.93
5	2,6-Диметилфенол	5.925	0.84
6	2-Этилфенол	6.142	0.39
7	2,4-Диметилфенол	6.280	6.68
8	3-Этилфенол	6.473	3.36
9	2,3-Диметилфенол	6.587	0.39
10	3,4-Диметилфенол	6.762	1.00
11	Хинолин	7.412	1.82
12	2-Метилхинолин	8.056	1.45
13	5-Метилхинолин	8.508	0.71
14	2,6-Метилхинолин	8.671	0.64
15	4-Метилхинолин	8.737	0.70
16	2,7-Метилхинолин	9.080	1.03
17	2,4-Диметилхинолин	9.261	0.69
18	Диэтилфталат	10.320	0.34

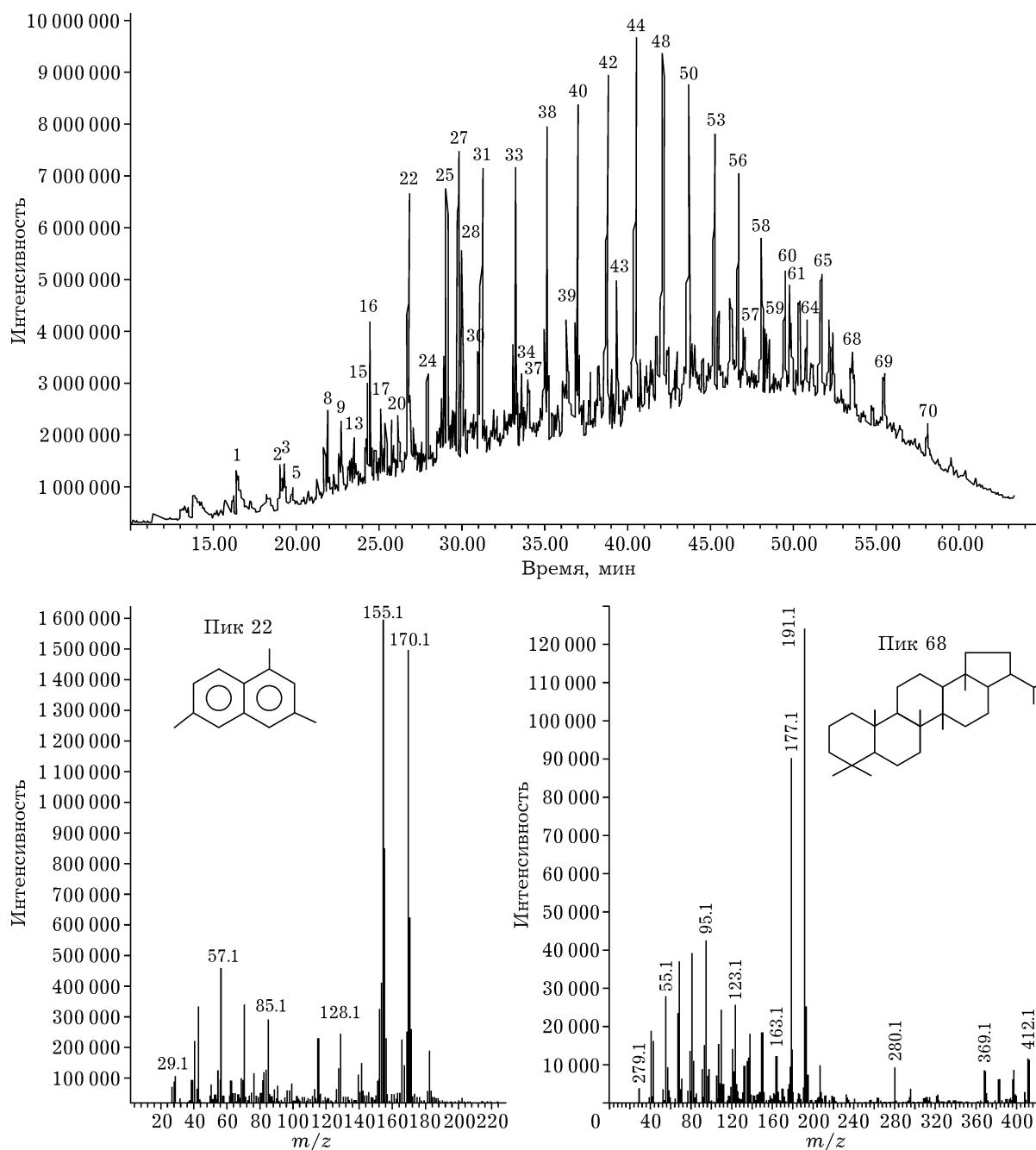


Рис. 4. Хромато-масс-спектрограмма смолистой фракции тавантолгойского каменного угля. Пики см. табл. 5.

чем в экстракте кусковой пробы, но содержание производных фенола примерно такое же. Общее содержание фенола и его производных чуть меньше и равно 92.02 мас. %. Содержание диэтилфталата в материале сопоставимо с таковым в экстракте кусковой пробы, также отмечается небольшое количество циклогексанола. В отличие от экстракта кусковой пробы, где обнаружена только одна производная хинолина, данный экстракт со-

держит целую группу производных хинолина (суммарно 7.04 мас. %). Таким образом, основные компоненты экстрактов конденсата возгонов каменного угля Тавантолгойского месторождения, как и в случае баганурского бурого угля [23], – фенол и его производные. Экстракты бурого и каменного углей различаются по содержанию фракций – небольших по массе компонентных составляющих.



ТАБЛИЦА 5

Вещественный состав смоляной фракции термолитиза тавантолгойского каменного угля (средняя проба [22])

Номер пика	Вещество	Время удерживания, мин	Относительное содержание, мас. %	Номер пика	Вещество	Время удерживания, мин	Относительное содержание, мас. %
1	3,4-Диметилфенол	16.440	0.350	37	1-Метилфенантрен	34.07	1.306
3	2,3,5-Триметилфенол	19.030	0.415	38	<i>n</i> -Эйкозан	35.27	3.268
4	<i>n</i> -Тридекан	19.230	0.221	39	Диметилфенантрен	36.44	1.306
5	1-Метилнафталин	19.300	0.259	40	<i>n</i> -Генэйкозан	37.17	3.456
6	2-Метилнафталин	19.730	0.281	41	Триметилфенантрен	38.38	1.486
7	2,6-Диметилнонан	21.260	0.191	42	<i>n</i> -Докозан	38.9	4.726
8	2-Тетрадецен	21.640	0.994	43	Ретен	39.56	2.110
9	<i>n</i> -Тетрадекан	21.900	0.718	44	<i>n</i> -Трикозан	40.73	5.930
10	2,6-Диметилнафталин	22.220	0.201	45	1-Метилпентадецилбензол	40.84	0.451
11	1,3-Диметилнафталин	22.560	0.191	46	1-Тетракозацен	40.97	0.352
12	2,3-Диметилнафталин	22.670	0.294	47	8-Изопропил, 1-3-диметилфенантрен	41.65	0.536
13	1,6-Диметилнафталин	23.160	0.718	48	<i>n</i> -Тетракозан	42.35	5.610
14	1,4-Диметилнафталин	23.460	0.201	49	Гептадецилбензол	42.46	0.451
15	Октилбензол	23.630	0.798	50	<i>n</i> -Пентакозан	43.87	5.008
16	4-Метилдегидроинден	24.220	1.211	51	Октадецилбензол	44.02	0.494
17	<i>n</i> -Пентадекан	24.430	0.798	52	1-Метилгептадецилбензол	44.1	0.256
18	5-Метилдегидроинден	25.030	0.494	53	<i>n</i> -Гексакозан	45.28	3.675
19	1,3,7-Триметилнафталин	25.35	0.515	54	Нонадецилбензол	45.48	0.711
20	1,6,7-Триметилнафталин	25.72	0.565	55	1-Метилоктадецилбензол	45.56	1.280
21	1,2,5-Триметилнафталин	26.14	0.597	56	<i>n</i> -Гептакозан	46.65	2.809
22	1,3,6-Триметилнафталин	26.78	2.788	57	Этил-14-холестен	46.06	0.256
23	<i>n</i> -Гексадекан	26.84	0.840	58	<i>n</i> -Октакозан	47.9	2.345
24	4-Метилдibenзофуран	27.88	1.798	59	Этил-14-холестен (15 $\alpha$ )	48.27	0.711
25	<i>n</i> -Гептадекан	29.01	2.266	60	<i>n</i> -Нонакозан	49.3	2.084
26	Пристан	29.19	0.703	61	29,30-Норметилгопен	49.66	1.140
27	2-Метил-7-октадецен	29.77	2.870	62	29,30-Норметилгопан ( $\alpha\beta$ )	49.75	0.615
28	1,4,5,8-Тетраметилнафталин	30	1.815	63	29,30-Норметилгопан ( $\beta\beta$ )	50.23	1.199
29	1,2-Диметилнафтофуран	30.18	0.607	64	<i>n</i> -Триакоктан	50.66	1.059
30	Фенантрен	31.2	0.803	65	30-Норметилгопен	51.55	1.837
31	<i>n</i> -Октадекан	31.24	2.917	66	Гопен	52.01	1.579
32	Антрацен	31.3	1.268	67	30-Норметилгопан ( $\beta\beta$ )	52.27	1.132
33	<i>n</i> -Нонадекан	33.29	3.048	68	Гопан ( $\alpha\beta$ )	53.41	1.351
34	2-Метилфенантрен	33.44	0.334	69	Гомогопан ( $\alpha\beta$ )	55.36	1.092
35	3-Метилфенантрен	33.62	0.850	70	Гомогопан ( $\beta\beta$ )	58.03	0.504
36	9-Метилфенантрен	33.78	0.558				

**Вещественный состав смолистой фракции каменного угля**

Полученные данные ХМС-анализа смолистой фракции тавантолгойского угля (рис. 4)

указывают на сложный состав данного продукта, который включает 69 индивидуальных соединений (табл. 5), относящихся к различным классам и группам органических соединений. Ориентировочно обнаруженные в

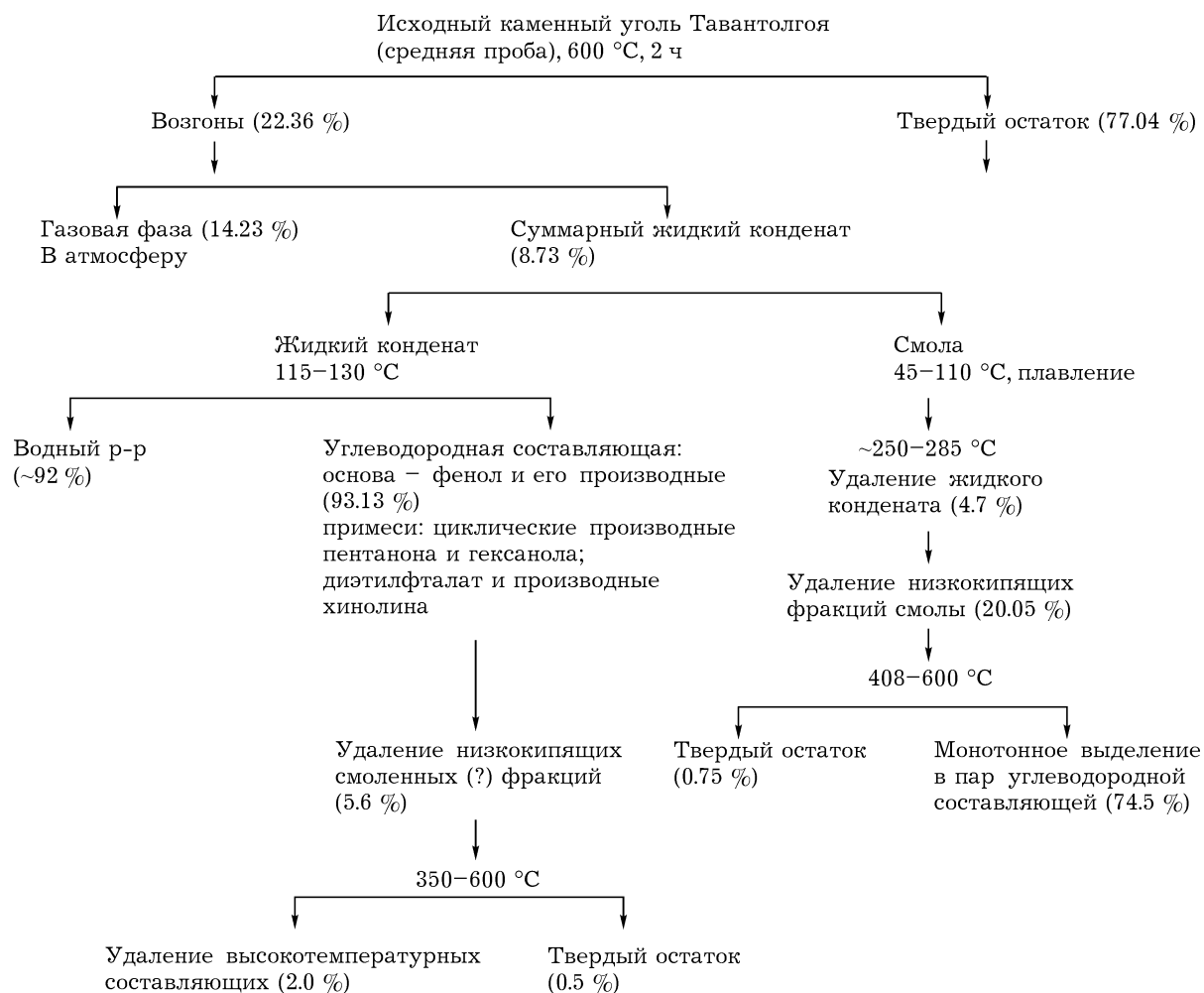


Рис. 5. Схема последовательности разложения тавантолгойского каменного угля при его термоллизе.

смолистой фракции соединения можно идентифицировать следующим образом:

- ароматические углеводороды: фенолы (0.765 отн. %), группа бензола (15.842 отн. %);
- многоядерные ароматические углеводороды: нафталины (19.964 отн. %); фенантрены (11.61 отн. %);
- многоядерные углеводороды: гопены (-аны, 10.499 отн. %); холестены (стероиды, 0.967 отн. %);
- предельные углеводороды: козаны (40.322 отн. %).

Из приведенных данных следует, что в смолистой фракции преобладают предельные углеводороды, далее последовательно многоядерные ароматические углеводороды, ароматические углеводороды и многоядерные углеводороды. Отмечаются ничтожные концентрации фенолов (0.765 %) и холистеностероидов (0.967 %).

По результатам проведенных исследований и данных работы [22] разложение тавантолгойского каменного угля при его термоллизе можно представить в виде схемы на рис. 5.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в результате термоллиза тавантолгойский каменный уголь разлагается на твердый остаток, смолистую фракцию (каменноугольную смолу) и возгоны, включающие газообразную составляющую и жидкий легкокипящий конденсат.

В твердом остатке в небольших количествах сохраняются углеводородные составляющие исходного угля: ароматические углеводороды, эфирные группы и фенолы.

Легкокипящий конденсат, представляющий собой водный раствор, содержит незна-

чительные количества органической компоненты-экстракта (до ~1 % [23]) и примесь смолистой фракции. Это подтверждается данными термического анализа конденсата, где термические эффекты в интервале температур 115–130 °С указывают на кипение водного раствора, а выше 300 °С – на удаление смолистой примеси.

Экстракт конденсата возгонов тавантолгойского каменного угля и баганурского бурого угля в основном содержит фенол и его производные. Как и в случае бурого угля, данные проб экстракта, полученные из исходного кускового продукта или усредненного материала, несколько разнятся по соотношению содержания фенола и его производных, а также по наличию примесных компонентов, в частности хинолина и его производных.

Выделяющаяся при термолизе смолистая фракция, как показал термический анализ, содержит легкокипящие (при 230–250 °С) минеральные масла; фазу, по термическим свойствам близкую асфальтенам, подверженную твердофазному разложению при 330–340 °С; компоненты с более высокими температурами (до 600–650 °С) сухой возгонки.

Смолистая фракция (каменноугольная смола) имеет сложный вещественный состав, включающий до 70 органических соединений. В нем преобладают (~40 отн. %) предельные углеводороды (козаны), остальная масса соединений представлена различными группами ароматических и многоядерных углеводородов: производными бензола (~16 %), нафталинами (~20 %), фенантренами (~11 %), гопенами (~10 %). На уровне примесных концентраций (<1 %) фиксируются фенолы и холестены.

Результаты работы подтверждают сделанный ранее вывод [21–23] о том, что исходное агрегатное состояние материала проб угля и воздействие окружающей среды при хранении влияют на величину газовой составляющей угля при термолизе и на примесный состав экстракта конденсата возгонов.

Предложена схема последовательности термического разложения тавантолгойского каменного угля при его термолизе в температурном интервале до 600–650 °С.

Авторы выражают благодарность В. М. Мелевскому (лаборатория геохимии нефти и газа

ИНГГ СО РАН) за проведение ХМС-анализа смолистой фракции каменного угля.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Горная энциклопедия / под ред. Е. А. Козловского. Т. 5. М.: Сов. энциклопедия, 1991. С. 227.
- 2 Краткая химическая энциклопедия. Т. 2, 5. М.: Советская энциклопедия, 1963. С. 330; 1967, С. 326.
- 3 Семенов П. П. // Кокс и химия. 1958. № 6. С. 10–11.
- 4 Соднам Н. И., Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н. // ХТТ. 1987. № 6. С. 12–14.
- 5 Соднам Н. И., Бондаренко О. Д., Шкляев А. А. // ХТТ. 1989. № 1. С. 22–28.
- 6 Фаткулин И. Я., Стукалов М. И., Ольшанский Л. Г., Киселев Б. П. // Кокс и химия. 1987. № 7. С. 4–6.
- 7 Лосев А. П. Угольные бассейны и месторождения Туvinской АССР. М.: Недра, 1964. 98 с.
- 8 Фаткулин И. Я., Ольшанский Л. Г., Пантелеев Е. В., Киселев Б. П. // Химия и кокс. 1994. № 7. С. 2–5.
- 9 Лебедев В. И., Кузигет К. С. Минерально-сырьевой потенциал Республики Тыва: возможности его использования в 1999–2001 гг. и перспектива дальнейшего освоения. Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 1998. С. 22–24.
- 10 Геология Монгольской народной республики / под ред. Н. А. Миронова, Р. А. Хасина, Ч. Хурц. М.: Недра, 1977.
- 11 Семенова С. А., Федорова Н. И., Иванов Д. П., Заостровский А. Н., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 5. С. 599–605.
- 12 Bat-Orshikh Erdenetsogt, Insung Lee, Delegiin Bat-Erdene, Luvsanchultem Jargal // Int. Coal Geol. 2009. Vol. 80. P. 87.
- 13 Шабанов В. И. Обобщение результатов геологразведочных работ по Улуг-Хемскому угольному бассейну по состоянию на 01.01.1993 г. Кызыл: ТТФГИ, 1994.
- 14 Полубенцев А. В., Пройдаков А. Г., Кузнецова Л. А. // Химия уст. разв. 1999. Т. 7, № 3. С. 203–217.
- 15 Полубенцев А. В., Пройдаков А. Г., Каницкая Л. В., Кузнецова Л. А., Пономарева Т. А. // ХТТ. 1989. № 2. С. 39–47.
- 16 Куликова М. П., Саая А. С., Хамнагдаев С. А. // Материалы 9-ой междунар. конф. Монголия, 2009. С. 259–266.
- 17 Куликова М. П., Каминский Ю. Д. // Глубокая переработка твердого ископаемого топлива – стратегия России в XXI в.: материалы конф. Звенигород, 2007. С. 47.
- 18 Патраков Ю. Ф., Федорова Н. И. // ХТТ. 2004. № 1. С. 50–55.
- 19 Каминский Ю. Д., Полугрудов А. В., Куликова М. П., Копылов Н. И., Кара-Сал Б. К., Котельников В. И., Соян М. К., Бурдин Н. В., Молдурушку Р. О., Каминская Н. А. Создание технологий и оборудования высокоэффективной и экологически безопасной переработки минерального сырья и техногенных отходов. Кызыл: ТувИКОПР, 2006. 116 с.
- 20 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 3. С. 319–327.
- 21 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д., Дугаржав Ж., Авид Б. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 5. С. 493–497.
- 22 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д., Дугаржав Ж., Авид Б. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 1. С. 101–106.
- 23 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д., Дугаржав Ж., Авид Б., Головки А. К., Патрушев Ю. В. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 1. С. 39–47.
- 24 Кучер Р. В., Компанец В. А., Бутузов Л. Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. Киев: Наук. думка, 1980. 165 с.

- 25 Орешко В. Ф. // ДАН СССР. 1950. Т. 70, № 3. С. 445–448.
- 26 Колесниченко Е. А., Артемьев В. Б., Колесниченко И. Е., Любомищенко Е. И. Природные закономерности содержания метана в угольных пластах. М.: Горн. книга, 2011. 75 с.
- 27 Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
- 28 Петров А. А., Головкина Л. С., Русанова Г. В. Масс-спектры нефтяных углеводородов: Справочник (атлас), М.: Недра, 1986. 312 с.
- 29 Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.