

DOI: 10.17516/1998-2836-0209

УДК 553.946; 662.74

The Influence of Retention of Volatile Substances in Pyrolysis Zone of Kaa-Khemsy and Mezhegeisky Coal Deposits on Component Composition of Coal Tar

**Grigoriy R. Mongush^{*a}, Kezhik K. Chuldum^a,
Natalia V. Garyntseva^b and Boris N. Kuznetsov^b**

*^aTuva Institute of Complex Development
of Natural Resources SB RAS
Kyzyl, Russian Federation*

*^bInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 14.10.2020, received in revised form 13.11.2020, accepted 03.12.2020

Abstract. Pyrolysis of Kaa-Khemsy and Mezhegeisky coals was investigated with an increase in temperature to 900 °C with a change in pressure in the reactor by increasing the retention time of volatile substances in the pyrolysis zone at 600 °C and 640 °C. Liquid products of coal pyrolysis were extracted by hexane and benzene. The composition of liquid extracts was studied by chemical analysis, GC-MS and IR-spectroscopy, the solid product of extraction-by elemental analysis and scanning electron microscopy. It was established, that coal nature and pyrolysis conditions affect significantly on the yield of liquid, solid and gaseous products. Also, the retention time of volatile substances in pyrolysis zone influences on the yield of solid product (increases from 60 %wt to 73 % wt) and on composition of hexane and benzene soluble tar fractions. This is also facilitated by an increase in pressure in the reactor as a result of the release of volatile substances from coal in the pyrolysis zone.

Keywords: coal, pyrolysis, release of volatile substances, coal tar, extraction by hexane and benzene, products, liquid, solid, composition.

Citation: Mongush G.R., Chuldum K.K., Garyntseva N.V., Kuznetsov B.N. The influence of retention of volatile substances in pyrolysis zone Kaa-Khemsy and Mezhegeisky coal deposits on component composition of coal tar, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(4), 606–619. DOI: 10.17516/1998-2836-0209

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: mongush983@mail.ru

Влияние удержания летучих веществ в зоне пиролиза углей Каа-Хемского и Межегейского месторождений на компонентный состав каменноугольной смолы

**Г.Р. Монгуш^а, К.К. Чульдум^а,
Н.В. Гарынцева^б, Б.Н. Кузнецов^б**

*^аТувинский институт комплексного освоения
природных ресурсов СО РАН
Российская Федерация, Кызыл*

*^бИнститут химии и химической технологии
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Исследован пиролиз каменных углей Каа-Хемского и Межегейского месторождений при повышении температуры до 900 °С, с изменением давления в реакторе, путем увеличения времени удержания летучих веществ в зоне пиролиза при 600 и 640 °С. Жидкие продукты пиролиза углей экстрагировали гексаном и бензолом. Состав жидких экстрактов изучен методами химического анализа, ГХ-МС и ИК-спектроскопии, твердого остатка экстракции – элементным анализом и сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что природа каменных углей и условия проведения их пиролиза оказывают существенное влияние на выход жидких, твердых и газообразных продуктов. Также продолжительность удержания летучих веществ в зоне пиролиза углей влияет на выход твердого продукта (увеличивается с 60 до 73 % вес.) и на состав гексан- и бензолрастворимых фракций смолы. Этому же способствует и увеличение давления в реакторе в результате выделения в зоне пиролиза летучих веществ из углей.

Ключевые слова: каменный уголь, пиролиз, удержание летучих, каменноугольная смола, экстракция гексаном и бензолом, жидкие продукты, твердый остаток, состав.

Цитирование: Монгуш, Г.Р. Влияние удержания летучих веществ в зоне пиролиза углей Каа-Хемского и Межегейского месторождений на компонентный состав каменноугольной смолы / Г.Р. Монгуш, К.К. Чульдум, Н.В. Гарынцева, Б.Н. Кузнецов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(4). С. 606–619. DOI: 10.17516/1998-2836-0209

Введение

Каменноугольная смола является одним из побочных продуктов термической деструкции органической массы угольных смесей при коксовании, которые удаляют из камер коксовых печей вместе с другими летучими веществами. Нестабильность и разнородность сырьевой базы коксования влияет на качество кокса и выход химических продуктов коксования. При составлении угольных шихт, куда входят десятки различных марок углей, в первую очередь

руководствуются спекающимися и коксующимися свойствами компонентов. В этих условиях, кроме классических методов анализа качества сырья (технический анализ, спекаемость и петрографический анализ), необходимо также оценивать состав и выход химических продуктов коксования, так как они являются источником ценных химических продуктов [1].

В работе [2] исследовано влияние качественных характеристик концентратов углей Кузнецкого бассейна на выход химических продуктов коксования. Анализ полученных данных показал, что с увеличением выхода летучих веществ и с увеличением содержания витринита выход смолы и бензольных углеводородов возрастает, а выход кокса снижается. Продолжая исследование, авторы [3] разработали математическую модель, позволяющую прогнозировать выход химических продуктов по характеристикам качества исходных углей. В другой работе [4] установлены технологические факторы в коксовых батареях, которые влияют на выход и качественные характеристики смолы. Основные из них: температура и скорость коксования, влажность, степень измельчения шихты и плотность ее загрузки, размер подсводового пространства и температура в нем, условия работы отделения конденсации. От совокупности изменений данных параметров в камере коксования и подсводовом пространстве зависит состав смолы, образующейся в результате протекания сложного комплекса химических реакций: термической деструкции нестабильных соединений, конденсации, полимеризации, ароматизации, алкилирования и т.д. Эти реакции приводят к накоплению в смоле высококонденсированных соединений, а значит, к изменению ее физико-химических свойств.

Физико-химические свойства коксов и сопутствующих продуктов (каменноугольной смолы и коксового газа), полученных из углей перспективных месторождений, исследованы в ряде работ [5–7]. Каменноугольная смола представляет собой смесь преимущественно (до 95 %) би- и полициклических ароматических углеводородов, в том числе содержащих гетероатомы. В ее составе можно найти до 10 000 веществ, из которых идентифицированы около 500. Основные из них: бензольные углеводороды, хинолиновые и пиридиновые основания, фенольные соединения, нафталин, поглотительные масла и каменноугольный пек [8].

В работе [9] определен групповой состав каменноугольной смолы (в качестве растворителей использовали бензол, гексан) низкотемпературного пиролиза (600 °С) каменного угля марки К (Березовское месторождение) на лабораторной установке: асфальтены (5,6 %), масла (29,1 %), смолы (65,3 %). Хромато-масс-спектрометрический анализ легкой фракции углеводородов показал, что она в основном состоит из алифатических (n-алканы) и моноциклических соединений. Среди моноаренов обнаружены бензол, толуол и их производные. Кислородсодержащие соединения представлены преимущественно ароматическими фенолами с алкильными заместителями, эфирами и фуранами.

Методом хромато-масс-спектрометрического анализа [10] установлено, что дистиллятная фракция каменноугольной смолы ОАО «Алтай-кокс» состоит в основном из алкилпроизводных ароматических углеводородов с числом ароматических колец 1–4. В составе дистиллятов также идентифицированы вещества с $T_{кип.}$ до 180 °С – бензол и его метил-, этил-, пропилпроизводные; с $T_{кип.}$ 180–230 °С – триметил- и этилпроизводные бензола, фенола и его метилпроизводных, инден, нафталин и их алкилпроизводные, а также в небольшом количестве дифенил, аценафтен и дибензфуран; с $T_{кип.}$ 230–280 °С – индивидуальные ароматические соединения и их производные с более высокой молекулярной массой.

Изучая состав групповых фракций каменноугольной смолы, можно получить представление о строении основных структурных единиц исходного угля, а также о перспективах получения на основе смолы термического разложения угля ценных химических продуктов. В настоящее время основные исследования по переработке каменноугольной смолы направлены на получение следующей продукции:

- чистых и технических ароматических углеводородов – нафталина, крезолов, ксилолов и их технических смесей, фенолов, оснований [11];
- различных моторных топлив, технических масел, смазок, покрытий и т.д. [12–15];
- сырья для производства углеграфитовых материалов – каменноугольного пека и пекового кокса и т.д. [16].

В Республике Тыва находится Улуг-Хемский угольный бассейн, где имеется стратегический запас угля марки ИГЖ, Ж, пригодного для коксохимической промышленности. Состав и свойства углей и их продуктов коксования, особенно каменноугольной смолы, недостаточно изучены.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния изменения давления в реакторе путем удержания летучих веществ на выход продуктов пиролиза каменных углей Каа-Хемского и Межегейского месторождений и на компонентный состав смолы, изученный с использованием химического анализа, методов хромато-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Методика эксперимента

Для исследования были отобраны пробы углей по общепринятым методикам (ГОСТ 9815-75) на Каа-Хемском и Межегейском угольных месторождениях.

Технический анализ каменного угля проводили согласно стандартным методам: ГОСТ 11022-95 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности; ГОСТ 33503-2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе; ГОСТ Р 55660-2013 Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ; ГОСТ 30404-2013 (ISO 157:1996) Топливо твердое минеральное. Определение форм серы; ГОСТ 147-2013 (ISO 1928-2009) Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания.

Элементный анализ на содержание углерода и водорода выполнен по ГОСТ 2408.1-95 «Топливо твердое, методы определения углерода и водорода». Содержание кислорода (по остатку) и атомное соотношение Н:С, О:С расчетное.

Эксперименты по пиролизу каменного угля проводили на установке, состоящей из металлического реактора объемом 0,05 л и системы отбора жидких и газообразных продуктов. Реактор с навеской угля 30 г помещали в муфельную печь, которую нагревали со скоростью 10 град/мин до температуры 900 °С. Время выдержки при температуре 900 °С составляло 2 ч.

В табл. 1 представлены условия процесса пиролиза каменных углей. Эксперимент 1 был выполнен в условиях свободного выхода газообразных продуктов (без газосборника, в вытяжной шкаф, давление атмосферное). В экспериментах 2 и 3 давление в реакторе создавалось за счет сопротивления водяного столба (давление до 0,11 МПа) в газосборнике. В экспериментах

Таблица 1. Условия проведения эксперимента по пиролизу каменных углей

Table 1. Experimental conditions of coal pyrolysis

№ эксперимента	Наименование образца угля	Максимальное давление при пиролизе, МПа	Температура удержания, летучих продуктов, °С
1	Каа-Хемский уголь	До 0,10	-
2	Межегейский уголь	До 0,11	-
3	Каа-Хемский уголь	До 0,11	-
4	Каа-Хемский уголь	До 4,90	До 600
5	Каа-Хемский уголь	До 5,10	До 640

4 и 5 давление в реакторе создавали путем удерживания выделяемых газов в реакторе с помощью вентиля.

Газообразные продукты пиролиза угля после охлаждения в теплообменнике собирали в газометре и определяли их объем.

Фракционирование каменноугольной смолы, полученной при сборе жидких продуктов, осуществляли путем последующей экстракции растворителями (гексаном и бензолом) с использованием аппарата Сосклета.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хроматографе Agilent 7000A Triple Quad. Регистрация площадей пиков проходила при полном ионном токе. Идентификация проводилась с использованием базы данных прибора NIST MS Search 2.0.

ИК-спектральный анализ осуществляли с помощью ИК-Фурье-спектрометра «Tensor 2» в области волновых чисел 400–4000 см⁻¹. Для измерения растворимых в бензоле фракций использовали жидкостную кювету. Количественная оценка интенсивности полос поглощения производилась методом базовых линий и относительных оптических плотностей.

Полуколичественный элементный анализ и изучение морфологии поверхности нерастворимого остатка после экстракции растворителями (гексаном и бензолом) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000.

Результаты и обсуждение

Результаты технического анализа и изучения элементного состава образцов каменных углей Каа-Хемского и Межегейского месторождений представлены в табл. 2.

Оба вида каменных углей являются малозольными, имеют высокий выход летучих веществ и большую теплотворную способность. Содержание в углях общей серы составляет доли процента (до 0,5 %), следовательно, они низкосернистые. Данные элементного анализа свидетельствуют о различии в химическом составе углей Каа-Хемского и Межегейского месторождений, что должно приводить к изменению выхода и состава продуктов их коксования.

Как следует из данных табл. 3, природа углей и условия пиролиза оказывают влияние на выход и состав продуктов пиролиза. Выход твердого коксового остатка варьируется от 52,3 до 72,6 % вес. Существенное увеличение его выхода в экспериментах 4 и 5, очевидно, обусловлено вторичным науглероживанием [17] поверхности твердого остатка продуктами термодес-

Таблица 2. Характеристика исследованных образцов каменных углей

Table 2. Characteristics of the studied samples of coals

Образец	Технический анализ, %					Элементный состав, %			Атомное отношение	
	A ^a , %	W ^a , %	V _{daf} , %	S _d , %	Q _r ⁱ , ккал/кг	C, %	H, %	O+N+S, %	H:C	O:C
Уголь 1ГЖ (Каа-Хемское месторождение)	2,1	2,0	46	0,21	7461	81,94	4,8	11,16	0,7	0,1
Уголь Ж (Межегейское месторождение)	3,5	0,9	40,4	0,42	7820	88,41	4,02	4,07	0,5	0,03

Таблица 3. Выход продуктов пиролиза каменных углей

Table 3. Yield of coal pyrolysis products

Продукт	Выход продуктов вес, %				
	Эксперимент № 1	Эксперимент № 2	Эксперимент № 3	Эксперимент № 4	Эксперимент № 5
Смола и надсмольная вода	13,3	16,0	13,4	10,0	10,4
Кокс	59,3	67,0	68,0	71,5	72,6
Газы, потери	27,3	17,0	18,6	18,5	17,0

струкции летучих веществ при удержании их в зоне реактора при повышенной температуре. Соответственно, в этих экспериментах наблюдается снижение с 13 до 10 % вес. содержания каменноугольных смол. В условиях эксперимента 1, когда летучие вещества каменного угля свободно покидают зону пиролиза, можно видеть повышение выхода газов и снижение выхода коксового остатка.

На рис. 1 не представлены данные эксперимента 1, так как он проводился без газосборника, т.е. без измерения объема газа.

В экспериментах 2 и 3 (рис. 1) газовые компоненты выходили достаточно равномерно и их максимальное выделение наблюдалось при температурах 600–650 °С. В экспериментах 4 и 5 открытие вентиля высокого давления при температурах 600 и 640 °С соответственно приводило к резкому удалению летучих веществ из зоны пиролиза угля, после чего они достаточно равномерно выходили с ростом температуры до 900 °С. Факт интенсивного разложения органической массы данных образцов углей (ГЖ и Ж) до температуры 650 °С был установлен методом термогравиметрии [18].

Природа угля оказывает существенное влияние на выход растворимых в гексане и бензоле, фракций каменноугольной смолы (табл. 4). В смоле, полученной из Каа-Хемского угля, содержание гексанрастворимой фракции больше, а бензолрастворимой – меньше, чем в смоле из Межегейского угля. В смолах Каа-Хемского угля, полученных в условиях удержания летучих веществ угля в зоне пиролиза, обнаружено резкое снижение фракций растворимых как в гексане, так и в бензоле. Вероятно, компоненты этих фракций участвуют во вторичных реакциях конденсации и полимеризации. При этом происходит осаждение (крекинг) углеродных

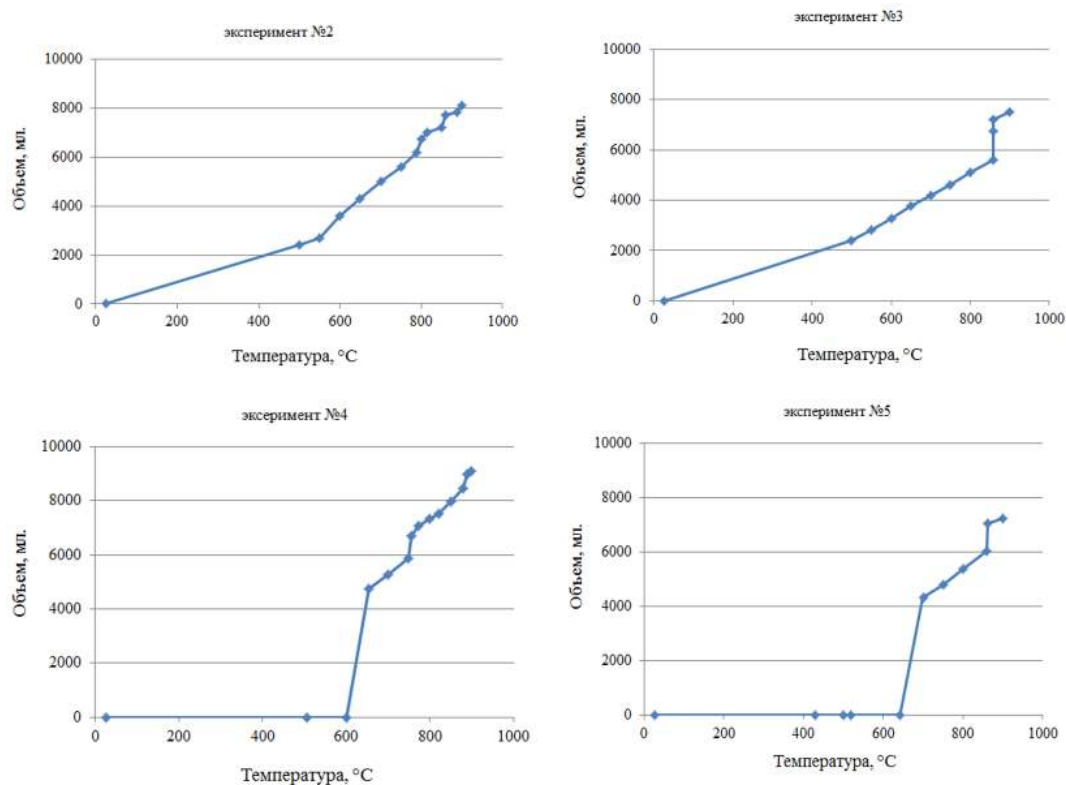


Рис. 1. Выделение газообразных продуктов при изменении температуры и времени удержания летучих веществ в процессе пиролиза каменных углей (номера экспериментов из табл. 1)

Fig. 1. The release of gaseous products when the temperature and the retention time of volatile substances during pyrolysis of coal are changed (experiment number from Table 1)

Таблица 4. Выход фракций жидких продуктов, экстрагируемых гексаном и бензолом из каменноугольных смол

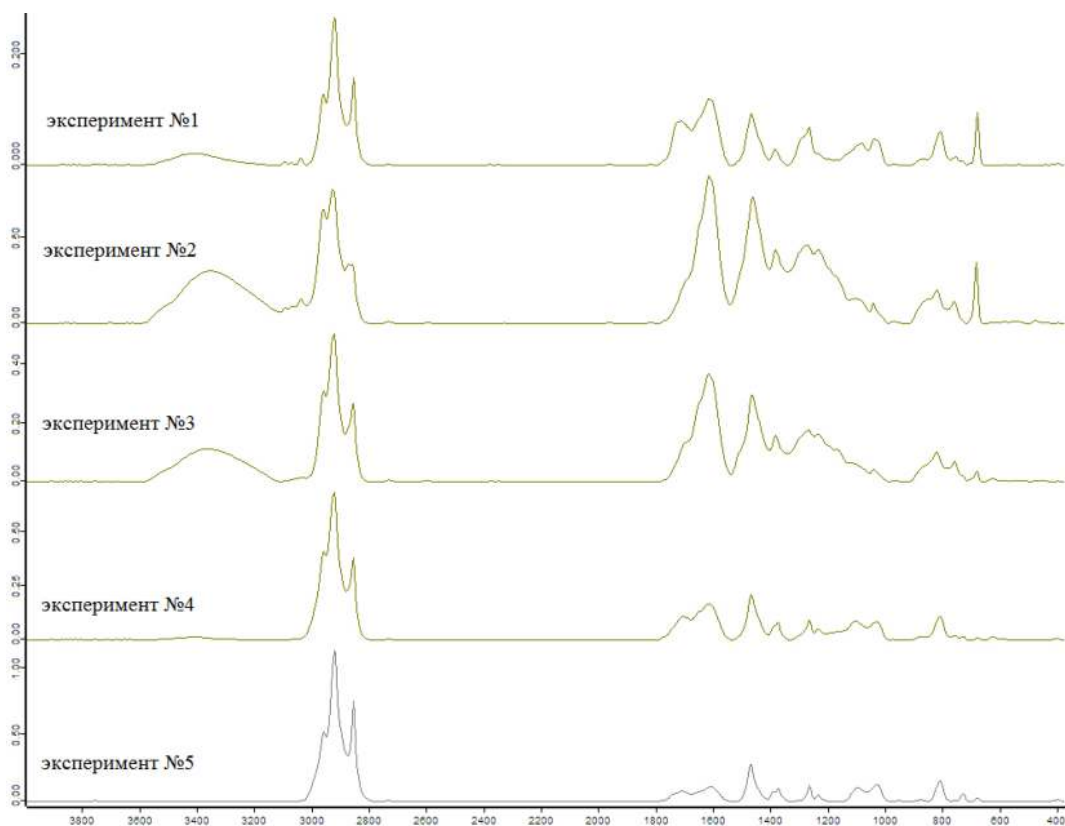
Table 4. Yield of fraction of liquid products extracted by hexane and benzene from coal tars

№ эксперимента	Наименование образца угля*	Максимальное давление при пиролизе, МПа	Фракция, растворимая в гексане, %	Фракция, растворимая в бензоле, %	Нерастворимый остаток, %
1	Каа-Хемский	0,10	58	10	32
2	Межегейский	0,11	41	19	40
3	Каа-Хемский	0,11	64	8	28
4	Каа-Хемский	4,90	8	2	90
5	Каа-Хемский	5,10	2	3	95

*См. табл. 1.

продуктов на поверхность нерастворимого остатка, о чем свидетельствует резкое возрастание его выхода.

В ИК-спектрах жидких фракций каменноугольной смолы, растворимых в бензоле (рис. 2) присутствуют полосы поглощения при 1600, 3040, 700–870 cm^{-1} , указывающие на



*Номер образца смолы соответствует номеру эксперимента в табл. 1.

Рис. 2. ИК-спектры бензолрастворимых фракций каменноугольной смолы Каа-Хемских и Межегейских углей

Fig. 2. IR spectra of benzene-soluble fraction of tars of Kaa-Khemsky and Mezhegeysky coals

наличие соединений ароматического характера [8]. Повышенная интенсивность полос в интервале $700\text{--}870\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о конденсированном состоянии бензольных циклов [8]. Поглощение в области валентных ($2925, 2850\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($720, 970, 1470\text{ см}^{-1}$) колебаний CH_2 - алифатических групп указывает на достаточно высокое содержание гидрированных циклов. Группа полос поглощения при 3400 и $1310\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ отвечает фенольным гидроксильным группам, $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ – карбоксильным группам, $1030\text{--}1120$ и $1260\text{--}1350$ – эфирам и циклическим спиртам [6].

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о различии компонентного состава бензолрастворимых фракций каменноугольных смол, полученных обычным пиролизом угля (образцы 1–3) и с удержанием летучих в зоне пиролиза (образцы 4–5).

В спектрах образцов 1–3 присутствуют интенсивные полосы поглощения в областях 2925 см^{-1} (алифатические углеводороды), $3040, 1600, 750\text{--}870\text{ см}^{-1}$ (ароматические углеводороды), 3400 см^{-1} (фенольные гидроксилы), которые характерны для асфальтенов [8]. В ИК-спектрах образцов 4–5 наблюдается снижение интенсивности полос в области 3400 см^{-1} и $3040, 1600\text{ см}^{-1}$, характерных для фенольных гидроксильных и ароматических CH -связей.

Для анализа ИК-спектроскопических данных в качестве структурных параметров были выбраны следующие отношения интенсивностей характеристических полос поглощения: $\text{CH}_{\text{аром.}}/\text{CH}_{\text{алиф.}}$ (D_{3040}/D_{2920}). Этот параметр используется для оценки степени ароматичности углей [19], как и соотношение интенсивностей СН-связей ароматической системы и алифатических структур и соотношение $\text{C}_{\text{аром.}}/\text{CH}_{\text{метил.}}$ (D_{1600}/D_{1440}), характеризующее вклад деформационных колебаний С-Н-связей в ароматических фрагментах органической массы угля. Также были использованы соотношения интенсивностей $\text{C}_{\text{аром.}}/\text{CH}_{\text{алиф.}}$ (D_{1600}/D_{2920}) и $\text{OH}/\text{CH}_{\text{алиф.}}$ (D_{3400}/D_{2920}), характеризующие вклад скелетных колебаний ароматических колец С-С-связей и ОН фенольных гидроксиллов с учетом внутреннего стандарта полосы поглощения алифатических СН-связей при 2920 см^{-1} [20] (рис. 3).

Из характера изменения структурных параметров (рис. 3) следует, что для бензолрастворимых фракций каменноугольной смолы, полученной под давлением собственных летучих веществ (образцы 4 и 5) и с удержанием их в зоне нагрева до температуры $600 \text{ }^\circ\text{C}$, происходит заметное снижение параметров, характеризующих содержание фенольных гидроксиллов, ароматических СН-связей и скелетных колебаний С-С-связей ароматических колец. Ранее [18] при изучении пиролиза углей марок ГЖ и Ж методом дифференциальной сканирующей калориметрии были выявлены скачки выделения летучих веществ в интер-

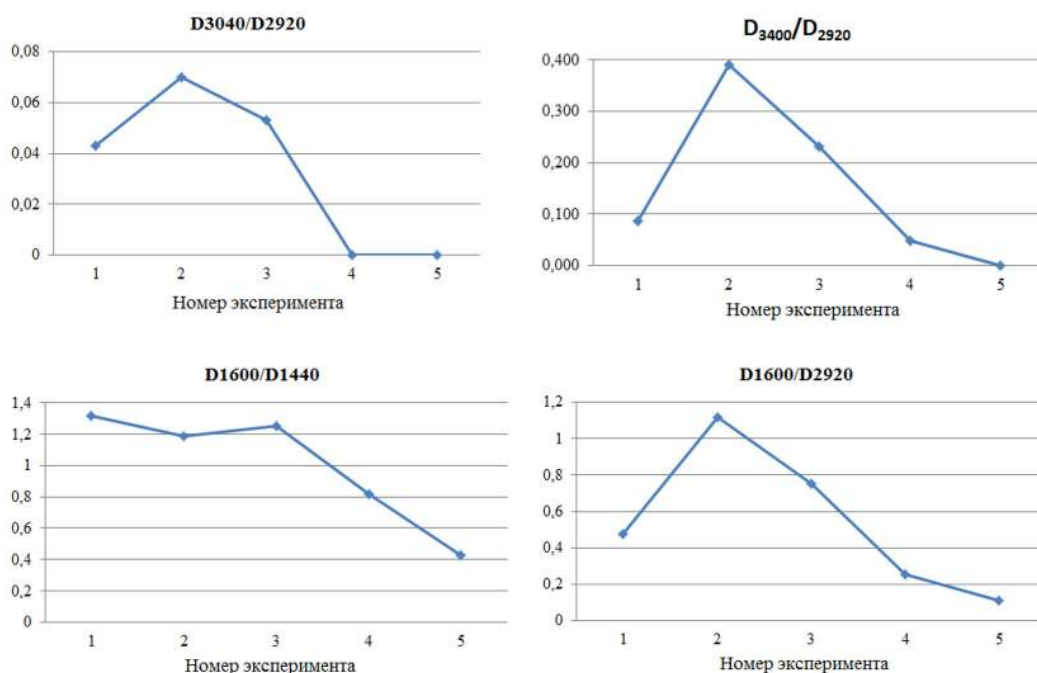


Рис. 3. Структурные параметры ИК-спектров образцов бензолрастворимых фракций каменноугольной смолы: А – $\text{CH}_{\text{аром.}}/\text{CH}_{\text{алиф.}}$ (D_{3040}/D_{2920}); Б – $\text{CH}_{\text{аром.}}/\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ (D_{3040}/D_{1600}); В – $\text{CH}_{\text{алиф.}}/\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ (D_{2920}/D_{1600}); Г – $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}/\text{CH}_{\text{метил.}}$ (D_{1600}/D_{1440}) (номер образца смолы соответствует номеру эксперимента в табл. 1)

Fig. 3. Structural parameters of IR spectra of benzene-soluble fractions of coal tar: А – $\text{CH}_{\text{аром.}}/\text{CH}_{\text{алиф.}}$ (D_{3040}/D_{2920}); Б – $\text{CH}_{\text{аром.}}/\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ (D_{3040}/D_{1600}); В – $\text{CH}_{\text{алиф.}}/\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$ (D_{2920}/D_{1600}); Г – $\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}/\text{CH}_{\text{метил.}}$ (D_{1600}/D_{1440}) (number of tar sample corresponds to number of experiment in Table 1)

валах 250–350 °С (соответствует деструкции алифатических и ациклических фрагментов угля) и 320–440 °С (соответствует разрушению ароматических структур) при удержании летучих в зоне пиролиза.

Неполярные растворители экстрагируют из каменноугольной смолы в основном масла и т.н. мальтены [21]. Хромато-масс-спектрометрический анализ растворимых в гексане фракций каменноугольной смолы из Каа-Хемских углей показал (табл. 5), что она в основном содержит парафины, производные бензола и нафталина, замещенные фенолы, сложные эфиры, алифатические спирты и т.д. Образцы смолы, полученной в условиях удержания летучих веществ (4 и 5), содержат меньше бензола, нафталина, фенола и больше парафинов, сложных эфиров (рис. 4).

Нерастворимые остатки экстракции каменноугольных смол имеют схожие элементный состав и морфологию поверхности. В частности, нерастворимый остаток, образующийся после экстракции гексаном и бензолом каменноугольной смолы из Каа-Хемского угля (эксперимент 1

Таблица 5. Компонентный состав гексанрастворимой фракции каменноугольных смол (данные ГХ-МС)
Table 5. Composition of the hexane-soluble fraction of coal tars (GC-MS data)

Групповой состав (% отн.)	Номер образца смолы *				
	1	2	3	4	5
Спирты	2,2	1,7	5,1	3,3	5,7
Парафины	21,6	27,4	13,0	44,8	43,1
Сложные эфиры	3,3	2,6	1,7	10,0	7,9
Производные бензола	12,2	12,7	11,0	7,5	2,6
Производные нафталина	26,7	27,4	20,2	12,7	10,4
Замещенные фенолы	27,9	19,9	36,9	9,4	10,1
Альдегиды	0,1	0,1	0,3	2,0	4,4
Серосодержащие соединения	4,1	5,6	7,4	4,1	5,4
Прочие ароматические соединения	1,6	2,1	2,8	4,3	9,6
Неидентифицированные	0,3	0,6	1,7	2,1	0,9

*Соответствует номеру эксперимента в табл. 1.

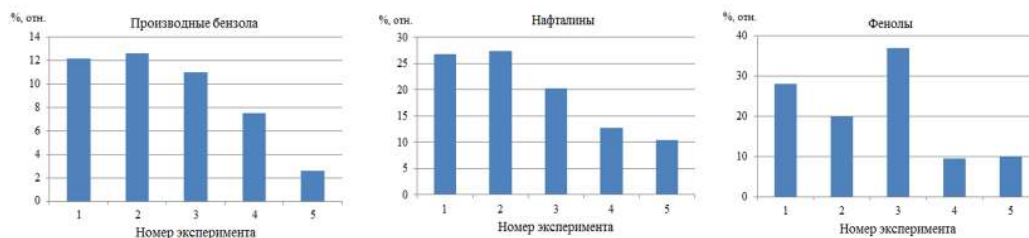


Рис. 4. Содержание основных компонентов в составе гексанрастворимых фракций каменноугольной смолы (номер образца смолы соответствует номеру эксперимента в табл. 1)

Fig. 4. Content of the main components in hexane-soluble fractions of coal tar (number of tar sample corresponds to number of experiment in Table 1)

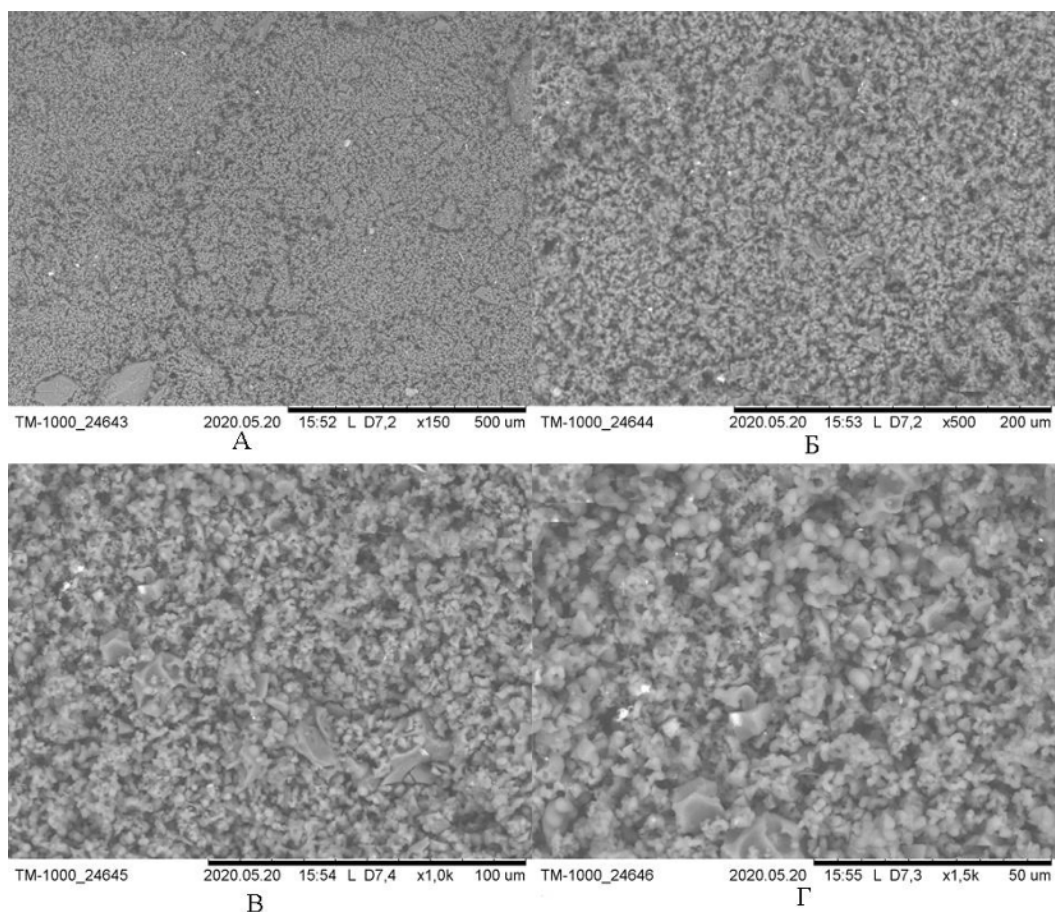


Рис. 5. СЭМ-изображения нерастворимого остатка экстракции гексаном и бензолом каменноугольной смолы (образец 5): А – увеличение в 150 раз; Б – увеличение в 500 раз; В – увеличение в 1000 раз; Г – увеличение в 1500 раз

Fig. 5. SEM images of the insoluble residue of coal tar extraction with hexane and benzene (sample 5): А – zoom by 150 times; Б – zoom by 500 times; В – zoom by 1000 times; Г – zoom by 1500 times

в табл. 1), обладает пористой структурой и определенной комковатостью (рис. 5). Его элементный состав (%): С – 84.9, О – 7.5, Fe – 4.8, Cl – 1.3, N – 0.9, S – 0.6.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что природа и условия проведения пиролиза каменных углей Каа-Хемского и Межегейского месторождений оказывают существенное влияние на выход твердых, жидких и газообразных продуктов. Установлено влияние продолжительности удержания летучих веществ в зоне пиролиза на выход продуктов и их состав. Методами ГХ-МС и ИКС установлено существенное влияние природы углей и условий их пиролиза на компонентный состав гексан- и бензолрастворимых фракций каменноугольной смолы.

Можно ожидать, что при промышленном коксовании тувинских углей образующаяся в качестве побочного продукта каменноугольная смола будет служить сырьем для получения

ценных химических продуктов, включая производные бензола, фенола, нафталина, парафины, эфиры, альдегиды.

Благодарности / Acknowledgments

При выполнении физико-химических методов анализа использовалось оборудование Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

When performing physicochemical methods of analysis, the equipment of the Center for Collective Use of the Federal Research Center of the KSC SB RAS was used.

Список литературы / References

1. Fedorova N.I., Gavrilyuk O.M., Zaostrovsky A.N. et al. Yield and Composition of Semicoking Tars from Low-Quality Coal. *Coke and Chemistry* 2018. 61, P. 338–343

2. Васильева Е.В., Черкасова Т.Г. Исследование влияния качественных характеристик концентратов углей Кузнецкого бассейна на выход химических продуктов коксования. *Вестник Кузбасского технического университета* 2015. Т. 4(110), С. 105–110. [Vasil'eva E.V., Cherkasova T.G. Investigation of the influence of qualitative characteristics of coal concentrates in the Kuznetsk basin on the yield of chemical coking products. *Bulletin of the Kuzbass state technical University* 2015. Vol. 4(110), P. 105–110. (In Russ.)]

3. Васильева Е.В., Черкасова Т.Г., Неведров А.В., Папин А.В., Субботин С.П. Кластерный анализ результатов экспериментальной оценки выхода химических продуктов коксования. *Вестник Кузбасского технического университета* 2019. № 2, С. 87–95. [Vasil'eva E.V., Cherkasova T.G., Nevedrov A.V., Papin A.V., Subbotin S.P. Cluster analysis of the results of experimental evaluation of the yield of chemical coking products. *Bulletin of the Kuzbass state technical University* 2019. No. 2, P. 87–95. (In Russ.)]

4. Волощук Т.Г. Анализ влияния различных факторов на качество каменноугольной смолы. *Наука и производство Урала* 2017. № 13, С. 9–13. [Voloshchuk T.G. Analysis of the influence of various factors on the quality of coal tar. *Science and production in the Urals* 2017. No. 13, P. 9–13. (In Russ.)]

5. Baikenov Ma.F., Amerkhanova M.I. et al. Effect of cavitation treatment on the chemical composition of coal tar. *Solid Fuel Chemistry* 2011. 45, P. 353.

6. Семенова С.А., Гаврилюк О.М., Патраков Ю.Ф. Применение газофазного озонирования для модификации состава каменноугольной смолы. *Экология и промышленность России* 2011. № 6, С. 13–15. [Semenova S.A., Gavrilyuk O.M., Patrakov Yu.F. Application of gas-phase ozonation to modify the composition of coal tar. *Ecology and industry in Russia* 2011. No. 6, P. 13–15. (In Russ.)]

7. Ощепков И.А., Ченченко И.М. Особенности образования и переработки каменноугольной смолы. *Вестник Кузбасского государственного технического университета* 2009. Т. 2 (72), С. 78–82. [Oshchepkov I.A., Chenchenko I.M. Features of coal tar formation and processing. *Bulletin of the Kuzbass state technical University* 2009. 2 (72), P. 78–82. (In Russ.)]

8. Семенова С.А., Гаврилюк О.М., Патраков Ю.Ф. Анализ компонентного состава групповых фракций каменноугольной коксохимической смолы. *Вестник Кузбасского государственного университета* 2010. Т. 5(81), С. 135–139. [Semenova S.A., Gavrilyuk O.M., Patrakov YU.F.

Analysis of the component composition of coal coking resin group fractions. *Bulletin of the Kuzbass state technical University* 2010. 5(81), P. 135–139. (In Russ.)]

9. Романова Т.А., Гаврилюк О.М., Михайлова Е.С. Исследование жидких продуктов низкотемпературного пиролиза коксового угля. *Ежегодная конференция молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН «Развитие – 2018» Кемерово*, 10–12 апреля 2018 г., С. 124–133. [Romanova T.A., Gavriilyuk O.M. Mihajlova E.S. Investigation of liquid products of low-temperature pyrolysis of coke coal. *Annual conference of young scientists The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of SB RAS “Development – 2018” Kemerovo*, April 10–12, 2018. P. 124–133 (In Russ.)]

10. Maloletnev A.S., Gyu’maliev A.M., Mazneva O.A. Chemical composition of the distillate fractions of coal tar from OAO Altai-Koks. *Solid Fuel Chemistry* 2014. 48, P. 11–21.

11. Al’tshuler G.N. Synthesis of pyridinecarboxylic acids by the catalytic oxidation of coal tar components on metal-polymer nanocomposites. *Solid Fuel Chemistry* 2012. 46, P. 275–278.

12. Maloletnev A.S., Kairbekov Z.K., Smagulova N.T. et al. Catalytic cracking of the semicoking tar of coal from the Shubarkol deposit. *Solid Fuel Chemistry* 2016. Vol. 50, P. 158–162.

13. Ордабаева А.Т., Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов Ж.Х., Мейрамов М.Г., Дюсеке-нов А.М. Использование каменноугольной смолы и сланцев в производстве альтернативного топлива. *Экология и промышленность* 2017. Т. 3–4(52–53), С. 103–108. [Ordabaeva A.T., Ahmetkarimova Zh.S., Muldahmetov Zh.H., Mejramov M.G., Dyusekenov A.M. The use of coal tar and shale in the production of alternative fuels. *Ecology and industry* 2017. 3–4(52–53), P. 103–108. (In Russ.)]

14. Sevost’yanova K.A., Omasheva A.V., Baikenov M.I. et al. Effect of coal tar on the properties of butadiene–nitrile rubbers. *Solid Fuel Chemistry* 2016. 50, P. 376–380.

15. Меркулов В.В., Ибатов М.К., Измаилова Г.Г., Жаксыбаева Г.С., Мانتлер С.Н. Применение модифицированной коксохимической смолы для обработки асфальтобетонных дорожных покрытий. *Современные наукоемкие технологии* 2016. № 10–2, С. 267–270. [Merkulov V.V., Ibatov M.K., Izmailova G.G., Zhaksybayeva G.S., Mantler S.N. Application of modified coke-chemical resin for processing asphalt concrete road surfaces. *Modern science-intensive technologies* 2016. 10–2, P. 267–270 (In Russ.)]

16. Андрейков Е.И. Сырье для углеродных материалов на базе продуктов коксохимии и термического растворения углей. *Химия в интересах устойчивого развития* 2016. Т. 24(3), С. 317–323. [Andreikov E.I. Raw material for carbon materials on the basis of the products of coke chemistry and thermal dissolution of coal. *Chemistry for sustainable development* 2016. 24(3), P. 317–323. (In Russ.)]

17. Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г., Хабарова Т.В., Тамаркина Ю.В. Влияние температуры химической активации на формирование пористой структуры адсорбентов из бурого угля. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2009. Т. 2(3), С. 223–231. [Kucherenko V.A., Shendrik T.G., Khabarovsk T.V., Tamarkina Yu.V. Influence of chemical activation temperature on the formation of a porous structure of adsorbents from brown coal. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2009, 2(3), P. 223–231. (In Russ.)]

18. Монгуш Г.Р., Самойло А.С. Исследование реакционной способности углерода и его газовых продуктов в процессах термоокислительной деструкции. *Современные наукоемкие технологии* 2018. Т. 12(2), С. 318–325. [Mongush G.R., Samoilo A.S. Investigation of the reactivity

of carbon and its gas products in the processes of thermo-oxidative destruction. *Modern science-intensive technologies* 2018. 12(2), P. 318–325 (In Russ.)]

19. Фарберова Е.А., Чиркова Н.А., Ходяшев Н.Б., Тиньгаева Е.А. Исследование ископаемых углей методом инфракрасной спектроскопии. *Научно-технический вестник Поволжья* 2014, № 5, С. 86–90. [Farberova E.A., Chirkova N.A., Hodyashev N.B., Tin'gaeva E.A. Study of fossil coals by infrared spectroscopy. *Scientific and technical Volga region bulletin* 2014. 5, P. 86–90. (In Russ.)]

20. Михайлова А.Н., Габдрахманов Д.Т., Каюкова Г.П., Бабаев В.М., Вандюкова И.И. Сравнительное исследование структурно-группового состава асфальтенов из продуктов гидротермальных превращений органического вещества пород доманиковых и пермских отложений с применением метода ИК-спектроскопии. *Вестник Технологического университета. Казань* 2017. Т. 15(20), С. 45–49. [Mikhailova A.N., Gabdrakhmanov D.T., Kayukova G.P., Babaev V.M., Vandyukova I.I. Comparative study of the structural and group composition of asphaltenes from products of hydrothermal transformations of organic matter of domanic and Permian sediments using the IR spectroscopy method. *Bulletin of the Technological University. Kazan* 2017. 15 (20). P. 45–49. (In Russ.)]

21. Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Федорцов А.П., Пронькин С.П. Исследование механизмов повреждения битумных композитов в условиях воздействия биологических агрессивных сред. *Фундаментальные исследования* 2015. № 2 (ч. 13), С. 2787–2800. [Erofeev V.T., Bogatov A.D., Fedortsov A.P., Pronkin S.P. Investigation of mechanisms of damage to bituminous composites under the influence of biological aggressive media. *Fundamental research*. 2015. 2 (part 13), P. 2787–2800 (In Russ.)]