

Улсын бүртгэлийн

дугаар..... Нууцын зэрэглэл: Б

**Аравтын бүрэн Төсөл хэрэгжүүлэх гэрээний ангиллын код дугаар:
2019/13**

ШИНЖЛЭХ УХААНЫ АКАДЕМИ ХИМИ, ХИМИЙН ТЕХНОЛОГИЙН ХҮРЭЭЛЭН

**НҮҮРСТӨРӨГЧСӨН МАТЕРИАЛЫН ҮЙЛДВЭРЛЭЛИЙН ТҮҮХИЙ ЭД БОЛОХ
ПОЛИКОНДЕНСАЦЛАГДСАН АРОМАТИК НҮҮРСУСТӨРӨГЧДИЙГ ГАРГАН
АВАХ НҮҮРСНИЙ ОРГАНИК БОДИСЫГ УУСГАН ДЕПОЛИМЕРЖУУЛАХ
ПРОЦЕССЫН СУУРЬ ҮНДСИЙГ БҮРДҮҮЛЭХ**

Гадаадтай хамтарсан төслийн тайлан

2019-2022

Төслийн удирдагч: Б. АВИД, ШУА-ийн Хими, химийн технологийн
хүрээлэнгийн ЭШТА

Санхүүжүүлэгч байгууллага: Шинжлэх ухаан технологийн сан

Захиалагч байгууллага: Боловсрол, шинжлэх ухааны яам

Тайлан өмчлөгч: ШУА-ийн Хими, химийн-технологийн
Хүрээлэн, Энхтайваны өргөн чөлөө 54б,
Баянзүрх дүүрэг, Улаанбаатар 13330

УЛААНБААТАР ХОТ

2022

Улсын бүртгэлийн

дугаар..... Нууцын зэрэглэл: Б

**Аравтын бүрэн Төсөл хэрэгжүүлэх гэрээний ангиллын код дугаар:
2019/13**

ШИНЖЛЭХ УХААНЫ АКАДЕМИ ХИМИ, ХИМИЙН ТЕХНОЛОГИЙН ХҮРЭЭЛЭН

**НҮҮРСТӨРӨГЧСӨН МАТЕРИАЛЫН ҮЙЛДВЭРЛЭЛИЙН ТҮҮХИЙ ЭД БОЛОХ
ПОЛИКОНДЕНСАЦЛАГДСАН АРОМАТИК НҮҮРСУСТӨРӨГЧДИЙГ ГАРГАН
АВАХ НҮҮРСНИЙ ОРГАНИК БОДИСЫГ УУСГАН ДЕПОЛИМЕРЖУУЛАХ
ПРОЦЕССЫН СУУРЬ ҮНДСИЙГ БҮРДҮҮЛЭХ**

Гадаадтай хамтарсан төслийн тайлан

2019-2022

Төслийн удирдагч: Б. АВИД, ШУА-ийн Хими, химийн технологийн
хүрээлэнгийн ЭШТА

Санхүүжүүлэгч байгууллага: Шинжлэх ухаан технологийн сан

Захиалагч байгууллага: Боловсрол, шинжлэх ухааны яам

Тайлан өмчлөгч: ШУА-ийн Хими, химийн-технологийн
Хүрээлэн, Энхтайваны өргөн чөлөө 54б,
Баянзүрх дүүрэг, Улаанбаатар 13330

УЛААНБААТАР ХОТ

2022

Реферат

Нүүрсний давирхайг боловсруулж гарган авдаг пекийг хар болон өнгөт төмөрлөг, литий-ионы батарейн үйлдвэрлэл зэрэгт ашигладаг ба цаашид эдгээр бүтээгдэхүүний үйлдвэрлэлийн хэмжээ өсөн нэмэгдэх хандлагатай байна. Улам бүр нэмэгдэж байгаа энэ хэрэглээг хангахын тулд нүүрсний давирхайнаас гадна өөр аргаар үйлдвэрлэх шаардлага байгаа бөгөөд нүүрсийг уусгагчийн орчинд өндөр температурт боловсруулж гарган авах нь боломжит хувилбарын нэг.

Нөгөө талаас нүүрсний арвин их баялагтай Орос болон Монгол орны хувьд нүүрсийг байгаль орчинд ээлтэй аргаар боловсруулж үнэт бүтээгдэхүүн гарган авах нь тулгамдсан зорилт юм. Эдгээр асуудлын хүрээнд Монгол болон ОХУ-ын янз бүрийн насжилт бүхий нүүрсний томоохон 18 ордын дээжийн химийн найрлага, хими технологийн үзүүлэлтүүд, алифатик ба ароматик фрагментуудын бүтэц, дулаан задралд орох шинж чанар, кинетик параметруудийг орчин үеийн физик химийн аргаар судалж энэхүү процессыг явуулах тохиромжтой горим, гарган авсан пек төст бүтээгдэхүүний шинж чанарыг судаллаа. Төслийн хүрээнд нүүрсийг ашиглах алтернатив хувилбарын шинжлэх ухааны үндэслэлийг тогтоохын зэрэгцээ, энэ чиглэлийн зарим арга, аргачлалаас суралцах, нүүрсний салбарын хүний нөөцийг чадавхжуулах, олон улсын томоохон сэтгүүлд хамтарсан өгүүлэл хэвлүүлэх, туршлага солилцох зэрэг ажлууд хийгдлээ.

Судалгааны ажлын зорилго

Төслийн зорилго нь нүүрсстөрөгчин шинэ материалын түүхий эд болох поликонденсацлагдсан ароматик нүүрсустөрөгчийг нүүрсний органик цулыг уусгагчийн орчинд деполимержуулан гарган авах процессын физик-химийн үндэс суурийг бий болгоход оршино. Нүүрсний дулааны уусгалтаар явагдах процессын урвалын идэвхийн талаарх шинэ мэдлэг бий болгоход энэхүү төсөл чиглэгдэнэ.

Дүгнэлт

1. Монгол болон ОХУ-ын янз бүрийн төрлийн нүүрсний томоохон ордын дээжүүдийн химийн найрлага, хими технологийн үзүүлэлтүүд, алифатик ба ароматик фрагментүүдийн бүтэц, дулаан задралд орох шинж чанар, кинетик параметруудийг орчин үеийн физик химийн

аргаар тогтоож, хими технологийн үзүүлэлтүүдийн хоорондын хамаарлыг гаргалаа.

2. Дулааны уусгалтын процесст модель органик уусгагч, нүүрс болон нефтийн гаралтай техникийн уусгагч ашиглан нүүрсний урвалын идэвхийг тогтоов. Модель уусгагчаас тетралин доод шатны Д ба Г маркийн, нүүрсний давирхайн антрацены фракц нь илүү өндөр шатны ГЖ ба Ж маркийн чулуун нүүрсийг уусгахад илүү үр дүнтэй байв.
3. Нүүрсний устөрөгч ба нүүрстөрөгчөөр тооцсон ароматикжилтийн хэмжээ ба нүүрсний хувирлын хэмжээ, түүнчлэн нүүрсний органик цулын алифатик бүтэц дэх метилен ба метиний бүлгийн харьцаа ба нүүрсний хувирлын хооронд сайн хамаарал байгааг тогтоолоо. Нүүрстөрөгчийн агуулга, дэгдэмхий бодисын гарц, витринитийн ойлтын зэрэг үзүүлэлтээс нүүрсний хувирал хамаарсан өндөр детерминацын коэффициент бүхий хамаарлыг тогтоов.
4. 80 %-иас дээш гарцтай экстрактыг дулааны уусгалтаар гарган авахад тохиромжтой нүүрсний үзүүлэлтүүдийг нүүрстөрөгчийн агуулга, дэгдэмхий бодисын хэмжээ, витринитийн ойлтын зэрэг, уян харимхай массын зузаан зэрэг шинж чанараар нь гаргалаа.
5. Бөсөх чанартай чулуун нүүрсний хувьд ароматик фрагментүүдийн хоорондын хамгийн сул гүүрэн холбоосоор нүүрсний органик цул деполимержих процесст орж байгааг тогтоов.
6. Нүүрсний давирхай, нүүрсний давирхайн антрацены фракц, тэдгээрийн нефтийн нэрлэгийн хүнд газойлтэй хольц бүхий уусгагч ашиглан гарган авсан экстракт буюу пек төст бүтээгдэхүүний зөөлрөх температур нь 73-125 °С, хиолинд үл уусах бодисын хэмжээ 6-21 %, толуолд үл уусах бодисын хэмжээ 23-36 % байв. Спектрийн шинжилгээгээр полиароматик бүтэцтэй болохыг тогтоов.
7. Дулааны уусгалтын процессын үед гарган авсан экстрактын химийн болон бүлгийн найрлага, зөөлрөх температур болон бусад үзүүлэлтийг тогтоон, үйлдвэрийн пектэй харьцуулахад, бензпирений агуулга бага, шинж чанар нь пекийн техникийн үзүүлэлтийн хэмжээнд байв. Хэрэглэж буй уусгагчаас хамаарч, экстракт дахь бензпирений агуулга 0.04-4.92 мг/г -ийн хооронд хэлбэлзэж байсан ба энэ үзүүлэлт

нь уусгагч дахь үзүүлэлтээс бага байгаа нь дулааны уусгалтын үед бензпирен хувирч байгаатай холбоотой гэж үзлээ.

Түлхүүр үгс: Нүүрс, дулааны уусгалт, пек төст материал, нил улаан туяа, термогравиметрийн шинжилгээ,

Талархал

Энэхүү судалгааны ажил нь Оросын суурь судалгааны сан ба Монгол улсын Боловсрол, соёл, шинжлэх ухаан, спортын яамны хамтарсан санхүүжилт бүхий №19-53-44001 дугаар бүхий төслөөр хийгдсэн болно.

Хамтарсан төслийн гүйцэтгэгчид

1. Б.Авид, ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн ЭШТА, академич, төслийн удирдагч
2. Б. Пүрэвсүрэн, ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн ЭШТА, академич, төслийн гүйцэтгэгч.....
3. Г. Шийрав, ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн НХТЛ-ийн эрхлэгч, доктор (Ph.D), төслийн гүйцэтгэгч.....
4. М.Батцэцэг, ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн ЭШДА, төслийн гүйцэтгэгч.....
5. П.Н.Кузнецов, ОШУА-ын Красноярскийн хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн ЭШТА, доктор, проф, Оросын талын төслийн удирдагч.....

Төслийн хүрээнд хэвлэгдсэн бүтээлийн жагсаалт

Олон улсын сэтгүүлд хэвлэгдсэн өгүүллүүд

1. Kuznetsov, P.N., Ismagilov, Z.R., Kuznetsova, L.I., Avid, B., Fan, X., Mikhailova, E.S. , The composition and properties of soluble products from the coal thermosolvolytic with hydrocarbon residues and blends as solvents, ***Eurasian chemical-technological journal***, 2022, 24 (3), 183-190
2. Kuznetsov, P.N., Fetisova, O.Y., Kuznetsova, L.I., Fan, X., Avid, B., Purevsuren, B., Key Peculiarities of the Pyrolysis behavior of different rank coals, and characterization of the pyrolysis products, ***Eurasian chemical-technological journal***, 2022, 24 (2), 137-147
3. Safin, V.A., Kuznetsov, P.N., Avid, B., Kuznetsova, L.I., Fan, X. & Ismagilov, Z.R., The relationship between the molecular composition of coal and the conversion of its organic matter during thermal dissolution, ***Carbon letter***, 2022, 32 (4), 1101-1109
4. Avid, B., Battsetseg, M., Purevsuren, B., Shiirav, G., Kuznetsov, P.N., Kuznetsova, L.I., Kamenskii, E.S., Properties of pitch like materials obtained using coal extraction, ***Carbon letters***, 2022, 32 (2), 605-614
5. Kuznetsov, P.N., Avid, B., Kuznetsova, L.I., Perminov, N.V., Kamensky, E.S., Ismagilov, Z.R, Co-processing of bituminous coal with heavy hydrocarbon fractions of coal and petroleum origins into soluble pitch-like products, ***Chemistry for sustainable development***, 2021, 2, 213-223
6. Kuznetsov, P.N., Safin, V.A., Avid, B., Kuznetsova, L.I., Purevsuren, B., Ismagilov, Z.R., Thermal Dissolution of Coals of the Metamorphism Series in the Anthracene Fraction of Coking Tar: An Analysis of Correlations with the Chemical and Technological Properties of Coals, ***Solid fuel chemistry***, 2021, 55(2), 69-77
7. Purevsuren, B., Batbileg, S., Battsetseg, M., Jargalmaа, S., Avid, B., Ariunaa, A., Kuznetsov, P.N., Kamenskii, E.S., Kuznetsova, L.I., Properties of coals from Mongolian deposits and semicoking products, ***Coke and chemistry***, 2021, 2, 2-8
8. Fetisova, O.Yu, Kuznetsov, P.N., Purevsuren, B., Avid, B., A Kinetic study of the stepwise thermal decomposition of various coals from Mongolia, ***Solid fuel chemistry***, 2021, 55(1), 1-7
9. Kuznetsov, P.N., Avid, B., Fan, X., Perminov, N.V., Kuznetsova, L.I., Korolkova, I.V., Thermal dissolution of bituminous coal in heavy coal semicoking tar and in binary blends with the anthracene oil, ***Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies***, 2020 13(8), 1018–1027

Дотоодод хэвлэгдсэн өгүүллүүд

1. Батцэцэг, М., Авид, Б., Пүрэвсүрэн, Б., Кузнецов, П.Н., Дулааны уусгалтаар гарган авсан пек төст бүтээгдэхүүний термогравиметрийн судалгаа, ***Химийн нийгэмлэгийн бүтээл***, 2020, 15, 56-63
2. Батцэцэг, М., Батбилэг, С., Жаргалмаа, С., Авид, Б., Пүрэвсүрэн, Б., Кузнецов, П.Н., Каменский, Е.С., Наумова, С.А., Нүүрсний халууны уусгалтаар пек төст бүтээгдэхүүн гарган авах судалгаа, ***Химийн нийгэмлэгийн бүтээл***, 2019, 14, 42-50

Олон улсын хуралд илтгэсэн илтгэлүүд

1. Kuznetsov, P.N., Avid, B., Kuznetsova, L.I., Purevsuren, B., Fan, X., Ismagilov, Z.R., Safin, V., Thermal Solvolysis of Coals Under Mild Conditions as an Alternative Way to Produce Aromatics for Carbon Materials, *5th International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resource*, 2021, 98-107
2. Авид, Б., Кузнецов, П.Н., Ксинг, Ф., Исмагилов, З.Р., Свойства пекоподобных продуктов термосольволизного растворения спекающегося угля в технических углеводородных смесях, *Международный Российско-Казахстанский симпозиум углехимия и экология Кузбасса*, 12-13 Июля, 2021, г. Кемерово
3. Сафин, В.А., Кузнецов, П.Н., Исмагилов, З.Р., Авид, Б., Пурэвсүрэн, Б., Анализ корреляционных связей между конверсией углей ряда метаморфизма при терморазложении и их характеристиками, *Международный Российско-Казахстанский симпозиум углехимия и экология Кузбасса*, 12-13 октября 2020, г. Кемерово
4. Авид, Б., Пурэвсүрэн, Б., Кузнецов, П.Н., Перминов Н.В., Фетисова, О.Ю., Наумова, С.А., Сравнительная активность углей ряда метаморфизма месторождений Монголии и России в процессах термического разложения и терморазложения, *Международный Российско-Казахстанский симпозиум углехимия и экология Кузбасса*, 6-10 октября 2019, г. Кемерово

Гарчиг

Хүснэгтийн жагсаалт.....	10
Зургийн жагсаалт.....	12
Нэр томьёо, товчилсон үгийн тайлбар.....	14
Төслийн үр дүнгийн даалгавар, түүний биелэлт.....	15
Оршил.....	19
НЭГДҮГЭЭР БҮЛЭГ. ХЭВЛЭЛИЙН ТОЙМ.....	20
ХОЁРДУГААР БҮЛЭГ. СУДАЛГААНЫ АРГА ЗҮЙ.....	33
ГУРАВДУГААР БҮЛЭГ. ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ.....	37
3.1. Судалгаанд хэрэглэсэн дээжийн найрлага, шинж чанар.....	37
3.2. Дулааны уусгалтын судалгаа.....	49
3.3. Термогравиметрийн судалгаа.....	51
3.4. Нүүрсний хими-технологийн шинж чанар ба харилцан хамаарлын судалгаа.....	56
3.5. Гарган авсан пек төст материалыг үйлдвэрийн пектэй харьцуулсан судалгаа.....	65
Дүгнэлт.....	69
Талархал.....	70
Зөвлөмж.....	71
Ашигласан материалын жагсаалт.....	73
Хавсралт.....	77

Хүснэгтийн жагсаалт

1-р хүснэгт. Нүүрсний техникийн ба элементийн шинжилгээ.....	37
2-р хүснэгт. НУТ ба ЦСР-ын спектр дээр үндэслэн гаргасан нүүрсний молекул бүтцийн үзүүлэлтүүд.....	40
3-р хүснэгт. Нүүрс дэх графит төст хэсгийн бүтцийн үзүүлэлтүүд.....	42
4-р хүснэгт. Судалгаанд авсан дээжийн термогравиметрийн шинжилгээний өгөгдлүүд.....	43
5-р хүснэгт. Коутс-Редферны аргаар тодорхойлсон кинетик үзүүлэлтүүд, $R^2 \geq 0.889$	45
6-р хүснэгт. Нүүрсний пиролизын идэвхжилийн энерги, $R^2 \geq 0.997$	46
7-р хүснэгт. Нүүрсний дулааны задралын процессын компенсацийн эффeктийн тэгшитгэл дэх туршилтын тогтмолууд.....	49
8-р хүснэгт. 1-метилнафталины орчинд нүүрсийг дулааны уусгалтад оруулсан туршилтын дүн (урвалын хугацаа 1 ц.).....	49
9-р хүснэгт. Төрөл бүрийн нүүрсийг янз бүрийн уусгаагчийн орчинд дулааны уусгалтад оруулсан дүн ($T_{урвалын} 380^\circ\text{C}$, хугацаа 1 ц.).....	50
10-р хүснэгт. Төрөл бүрийн уусгаагчийн орчинд гарган авсан экстрактын шинж чанар.....	51
11-р хүснэгт. Төрөл бүрийн уусгаагчийн орчинд гарган авсан экстрактын термогравиметрийн шинжилгээний дүн.....	54
12-р хүснэгт. Нүүрсний техникийн болон физик химийн үзүүлэлтүүд, органик цулын хувирлын хэмжээ.....	57
13-р хүснэгт. 380°C -т нүүрсийг дулааны уусгалтаар гаргаж авсан давирхай төст бүтээгдэхүүний найрлага.....	59
14-р хүснэгт. НОЦ-ын хувирал ба нүүрсний шинж чанарын аналитик үзүүлэлтүүдийн хоорондын хамаарлын коэффициент.....	60
15-р хүснэгт. Халуун уусгалтын процессоор хиолинд уусдаг бүтээгдэхүүнүүд гарган авахад тохиромжтой нүүрснүүдийн шинж чанарын үзүүлэлтүүдийн оптималь утгууд.....	64
16-р хүснэгт. Гарган авсан экстракт ба үйлдвэрлэлийн пекийн химийн найрлагын харьцуулалт.....	66
17-р хүснэгт. Пекийн молекулын параметруудийн ^1H ЦСР-ийн өгөгдлүүд.....	66
18-р хүснэгт. Гарган авсан ба үйлдвэрлэлийн пекийн харьцуулсан үзүүлэлтүүд.....	67

19-р хүснэгт. Хагас коксын графит төст компонентын бүтцийн
үзүүлэлтүүд.....68

Зургийн жагсаалт

1-р зураг. Монгол орны нүүрсний томоохон ордууд, тэдгээрийн байршил, нөөц.....	20
2-р зураг. Монгол орны нүүрсний олборлолт, борлуулалт, экспортын хэмжээ /2017-2021/.....	20
3-р зураг. Коксын үйлдвэрлэлийн хэмжээ, сая тонн, 1993-2018.....	21
4-р зураг. АНУ-ын зарим нүүрсний экстрактын судалгаа.....	22
5-р зураг. Нүүрсний зөөлрөх температур ба экстрактын гарцын хамаарал...23	
6-р зураг. Хүчлээр боловсруулсан ба түүхий нүүрсний экстрактын гарц.....	24
7-р зураг. Янз бүрийн уусгагчийн орчин дахь нүүрсний экстрактын гарц.....	25
8-р зураг. 1-метилнафталин ба тетралин ашиглан нүүрсийг дулааны уусгалтад оруулсан туршилт.....	26
9-р зураг. Гарган авсан пек төст материал (EP-2, EP-3) ба үйлдвэрлэлийн пек (СТР, РР)-ийн НУТ спектр.....	27
10-р зураг. Нүүрстөрөгчийн агуулга ба экстрактын гарцын хамаарал.....	27
11-р зураг. Экстрактын гарц ба С/Н-ын харьцааны хамаарал.....	29
12-р зураг. Янз бүрийн аргаар гарган авсан пекийн масс абсорбцын коэффициент.....	30
13-р зураг. ТГ муруйд үзүүлж буй халаалтын хурдын нөлөөлөл.....	31
14-р зураг. ДТГ муруйд үзүүлж буй халаалтын хурдын нөлөөлөл.....	31
15-р зураг. Автоклавын схем.....	34
16-р зураг. Зарим нүүрсний эх дээжийн нил улаан туяаны спектр.....	38
17-р зураг. Зарим дээжийн ¹³ С ЦСР-ын спектрүүд.....	39
18-р зураг. Зарим нүүрсний дифрактограммын фрагментууд.....	41
19-р зураг. Нүүрсний орон зайн бүтцийн найрлага.....	41
20-р зураг. Зарим ордын дээжийн термогравиметрийн ТГ ба ДТГ муруйнууд.....	43
21-р зураг. Дулааны боловсруулалтын үеийн идэвхжилийн энерги ба хувирлын зэргийн хамаарал.....	46
22-р зураг. Нүүрсний дулааны задралын идэвхжилийн энергийн коэффициентоос хамаарсан хамаарал.....	48
23-р зураг. Төрөл бүрийн уусгагчийн орчинд гарган авсан экстрактын ТГ муруйнууд.....	53
24-р зураг. Төрөл бүрийн уусгагчийн орчинд гарган авсан экстрактын ДТГ муруйнууд.....	53

25-р зураг. Нүүрсний давирхай болон хүнд газойлийн орчинд гарган авсан экстрактын ТГ болон ДТГ муруйнууд.....	55
26-р зураг. НД орчинд гарган авсан экстрактын 10, 20, 40 °C/мин хурдтай халааж гаргаж авсан ТГ ба ДТГ муруйнууд.....	56
27-р зураг. ХГ орчинд гарган авсан экстрактын 10, 20, 40 °C/мин хурдтай халааж гаргаж авсан ТГ ба ДТГ муруйнууд.....	56
28-р зураг. Янз бүрийн нүүрсний C^{daf} , V^{daf} ба $R_{o,r}$ -ийн үзүүлэлтүүдийн хоорондын хамаарал.....	58
29-р зураг. Нүүрсний дулааны задралын үндсэн үе шат болох C^{daf} , V^{daf} ба $R_{o,r}$ үзүүлэлтүүд ба T_{max} температурын хоорондын хамаарал.....	59
30-р зураг. Нүүрсний халуун уусгалтын хувирлын үзүүлэлтүүд болох найрлага ба хими технологийн шинж чанарын хоорондын харилцан хамаарал.....	62
31-р зураг. 1-хинолинд уусдаг хэсэг, 2-толуолд уусдаг хэсэг, 3-хинолонд уусдаг, толуолд үл уусах хэсэг, 4-толуолд үл уусах хэсэг, А-хүрэн+хийн тослог, В-тослог + коксжих, С-тослог+ хагас тарчиг, бөсөх, D- тослог+ хийн тослог нүүрсний бинар холимог.....	65

Нэр томьёо, товчилсон үгийн тайлбар

Б – Хүрэн нүүрс

Г – Хийн нүүрс

ГЖ – Хийн тослог нүүрс

Д – Урт дөлт

ДТА -

ДТГ- Дифференциал термогравиметрийн муруй

Ж – Тослог нүүрс

МН- Метилнафталин

НД – Нүүрсний давирхай

НДАФ -Нүүрсний давирхайн антрацены фракц

НМП- Н-метил-2-пирролидинон

НОЦ- Нүүрсний органик цул

НУТС - Нил улаан туяаны спектроскоп

ОС – Хагас тарчиг, бөсөх нүүрс

ПХД – Пиролизын хүнд давирхай

ТГ-Термогравиметрийн муруй

УНД -Усгүйжүүлсэн нүүрсний давирхай

ЦСР – Цөмийн соронзон резонанс

ХГ – Хүнд газойл

Төслийн үр дүнгийн даалгавар, түүний биелэлт

№	Төслөөр бий болох үр дүнгийн даалгавар	Гэрээнд заагдсан ажлын үр дүнгийн товч танилцуулга	Үр дүнгийн баталгаажуулалт
	Судалгааны чиглэлийн дагуу хэвлэлийн тойм бэлтгэх, судалгааны дээж бэлтгэх, шаардлагатай дээжийг хамтрагч Красноярскийн хүрээлэн рүү илгээх	Судалгааны чиглэлийн дагуу хэвлэгдсэн, голчлон олон улсын өгүүллүүдээр тойм бэлтгэсэн. Монголын 4 ордын нүүрсийг хамтрагч Красноярскийн хүрээлэн рүү илгээж судлуулсан болно.	1. Kuznetsov, P.N., Ismagilov, Z.R., Kuznetsova, L.I., Avid, B., Fan, X., Mikhailova, E.S. , The composition and properties of soluble products from the coal thermosolvolytic with hydrocarbon residues and blends as solvents, <i>Eurasian chemical-technological journal</i> , 2022, 24 (3), 183-190
	Доод ба дундаж метаморфийн зэрэг бүхий хүрэн ба чулуун нүүрсний дээж бэлтгэх, холбогдох техникийн болон элементийн шинжилгээ хийж гүйцэтгэх	Багануур ба Шивээ-Овоог хүрэн, Нарийнсухайт ба Тавантолгойг чулуун нүүрсний дээж болгон сонгож холбогдох шинжилгээг хийж гүйцэтгэлээ.	2. Kuznetsov, P.N., Fetisova, O.Y., Kuznetsova, L.I., Fan, X., Avid, B., Purevsuren, B., Key Peculiarities of the Pyrolysis behavior of different rank coals, and characterization of the pyrolysis products, <i>Eurasian chemical-technological journal</i> , 2022, 24 (2), 137-147
	Бэлтгэсэн дээж дээр дулааны уусгалтын судалгаа явуулж пек төст бүтээгдэхүүн гарган авах цуврал туршилтуудыг хийх	Сонгон авсан дээж дээр дулааны уусгалтын судалгаа хийж, пек төст бүтээгдэхүүн гарган авах цуврал туршилтыг температур, уусгагчаас	3. Safin, V.A., Kuznetsov, P.N., Avid, B., Kuznetsova, L.I., Fan, X. & Ismagilov, Z.R., The relationship between the molecular composition of coal and the conversion
	Дулааны уусгалтын цуврал туршилтыг сонгон авсан нүүрсэн дээр хийх, пек төст бүтээгдэхүүн гарган авах оновчтой горим тогтоох судалгаа хийх	нь хамааруулан гүйцэтгэлээ. 300-380 °C-ийн температурт загвар уусгагч болон үйлдвэрлэлийн уусгагч ашиглан туршилт явуулж оновчтой горим	

		тогтоох ажил хийж гүйцэтгэв.	of its organic matter during thermal dissolution, Carbon letter , 2022, 32 (4), 1101-1109
	Термогравиметр, нил улаан туяаны спектрометр болон бусад багаж тоног төхөөрөмж ашиглан пек төст бүтээгдэхүүний судалгаа хийх	Гарган авсан пек төст бүтээгдэхүүнийг элементийн, нил улаан туяаны, цөмийн соронзон резонансын, термогравиметрийн төхөөрөмж ашиглан бүтэц, шинж чанарыг судлав. Түүнчлэн хамтрагч байгууллагад гарган авсан пек төст бүтээгдэхүүнийг авчирч, янз бүрийн уусгагчаар хандлан, төрөл бүрийн фракц гарган авч, түүнийг термогравиметр, хромато-масс спектрийн шинжилгээ болон нил улаан туяаны шинжилгээний аргаар судаллаа.	4. Avid, B., Battsetseg, M., Purevsuren, B., Shiirav, G., Kuznetsov, P.N., Kuznetsova, L.I., Kamenskii, E.S., Properties of pitch like materials obtained using coal extraction, Carbon letters , 2022, 32 (2), 605-614
	Пек төст бүтээгдэхүүн гарган авах, хамтрагч байгууллагатай бүтээгдэхүүн солилцох, хамтарсан судалгаа хийх		5. Kuznetsov, P.N., Avid, B., Kuznetsova, L.I., Perminov, N.V., Kamensky, E.S., Ismagilov, Z.R., Co-processing of bituminous coal with heavy hydrocarbon fractions of coal and petroleum origins into soluble pitch-like products, Chemistry for sustainable development , 2021, 2, 213-223
	Судалгааны янз бүрийн шатанд гарган авсан өгөгдөхүүнүүдийг боловсруулах	Янз бүрийн аргаар гарган авсан пек төст бүтээгдэхүүний шинж чанарыг судалж, тэдгээрийн өгөгдлийн боловсруулан олон улсын сэтгүүл 9 өгүүлэл, дотоодод 2 өгүүлэл хэвлүүлж, олон улсын хуралд 4 удаа	6. Kuznetsov, P.N., Safin, V.A., Avid, B., Kuznetsova, L.I., Purevsuren, B., Ismagilov, Z.R., Thermal Dissolution of Coals of the Metamorphism Series in the Anthracene Fraction of Coking Tar: An Analysis of
	Гарган авсан үр дүнгээр илтгэл болон өгүүлэл хэвлүүлэхэд бэлтгэх		

		<p>ИЛТГЭЛ ХЭЛЭЛЦҮҮЛСЭН болно.</p>	<p>Correlations with the Chemical and Technological Properties of Coals, <i>Solid fuel chemistry, 2021, 55(2), 69-77</i></p> <p>7. Purevsuren, B., Batbileg, S., Battsetseg, M., Jargalmaa, S., Avid, B., Ariunaa, A., Kuznetsov, P.N., Kamenskii, E.S., Kuznetsova, L.I., Properties of coals from Mongolian deposits and semicoking products, <i>Coke and chemistry, 2021, 2, 2-8</i></p> <p>8. Fetisova, O.Yu, Kuznetsov, P.N., Purevsuren, B., Avid, B., A Kinetic study of the stepwise thermal decomposition of various coals from Mongolia, <i>Solid fuel chemistry, 2021, 55(1), 1-7</i></p> <p>9. Kuznetsov, P.N., Avid, B., Fan, X., Perminov, N.V., Kuznetsova, L.I., Korolkova, I.V., Thermal dissolution of bituminous coal in heavy coal semicoking tar and in binary blends with the anthracene oil, <i>Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies,</i></p>
--	--	---------------------------------------	--

			<p>2020 13(8), 1018–1027</p> <p>Дотоодод хэвлэгдсэн өгүүллүүд</p> <p>1. Батцэцэг, М., Авид, Б., Пүрэвсүрэн, Б., Кузнецов, П.Н., Дулааны уусгалтаар гарган авсан пек төст бүтээгдэхүүний термогравиметрийн судалгаа, Химийн нийгэмлэгийн бүтээл, 2020, 15, 56-63</p> <p>2. Батцэцэг, М., Батбилэг, С., Жаргалмаа, С., Авид, Б., Пүрэвсүрэн, Б., Кузнецов, П.Н., Каменский, Е.С., Наумова, С.А., Нүүрсний халууны уусгалтаар пек төст бүтээгдэхүүн гарган авах судалгаа, Химийн нийгэмлэгийн бүтээл, 2019, 14, 42-50</p>
	Санхүүгийн болон үйл ажиллагааны эцсийн тайлан бичиж, санхүүжүүлэгч, захиалагчид хүргүүлэх	Төслийн үр дүнгээр тайлан бичиж 2023 оны 1-р сард дуусгав.	Эцсийн тайлан

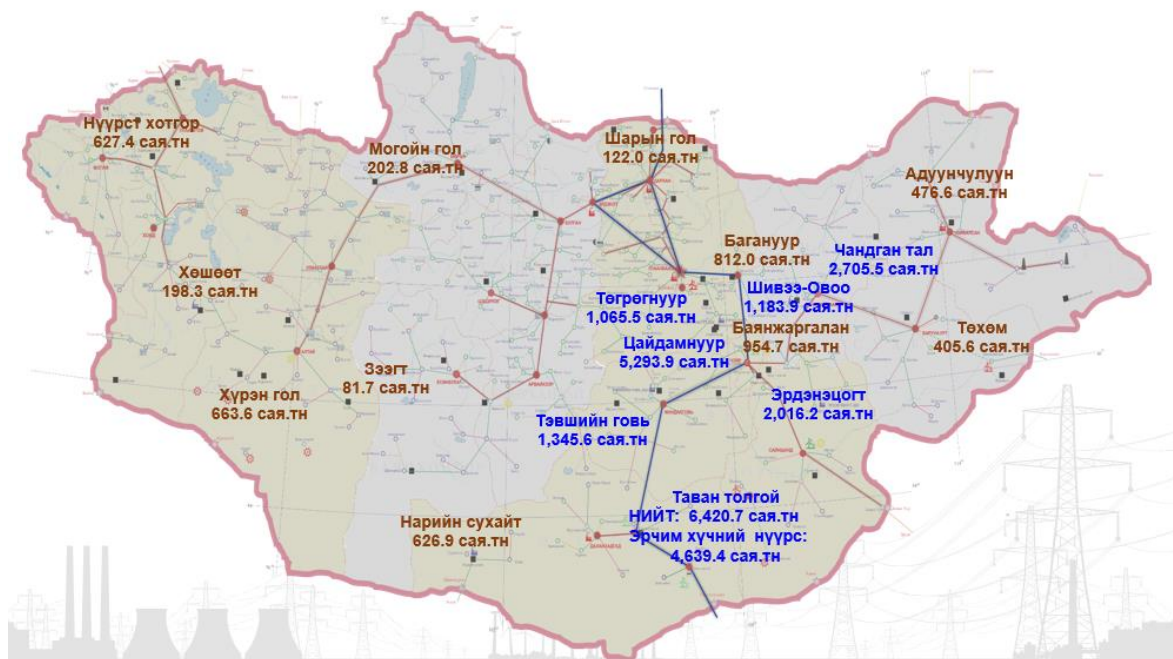
Оршил

Сүүлийн 10 жилд нүүрстөрөгчин болон композит материал гарган авах нь ихээхэн өргөн дэлгэрсэн. Тэдгээрийн ихэнхийг нефть химийн болон кокс химийн бүтээгдэхүүнээс гарган авч байна. Нүүрсний давирхай нь хэдийгээр бага гарцтай боловч зарим төрлийн үнэт химийн бодисын гарган авахад оруулшгүй түүхий эд юм. Харин үнэтэй коксын зарцуулалтыг багасган, аль болох кокс ашиглахгүй аргыг илүүд үзэн, нүүрстөрөгчийн ул мөрийг бууруулах арга хэмжээ нь кокс химийн үйлдвэрлэл, түүн дотор нүүрсний давирхайн үйлдвэрлэлийг багасгахад хүргэж байна. Нөгөө талаас нүүрсний давирхай нь хавдар үүсгэх шинж чанартай. Эдгээр нь металлурги, багаж, тоног төхөөрөмж болон машин үйлдвэрлэлийн салбарт нэн хэрэгцээтэй байгаа нүүрстөрөгчин материалыг өөр алтернатив хувилбараар үйлдвэрлэх шаардлагыг бий болгож байна. Нүүрсний органик цулын найрлагад молекул, олигомер, мультимер хэлбэрээр бие биетэйгээр валентын бус болон валентын холбоогоор холбогдсон ароматик нэгдлүүд оршдог. Нүүрснээс тэдгээрийг салгах нь нүүрсний бүтэц, түүнчлэн органик бодисын урвалын идэвх, зөөлөн нөхцөлд зорилтот бүтээгдэхүүн гарган авах тухай шинэ мэдлэг ихээхэн шаардана.

Нүүрсний арвин их баялагтай Орос болон Монгол орны хувьд нүүрсийг байгаль орчинд ээлтэй аргаар боловсруулж үнэт бүтээгдэхүүн гарган авах нь тулгамдсан зорилт юм.

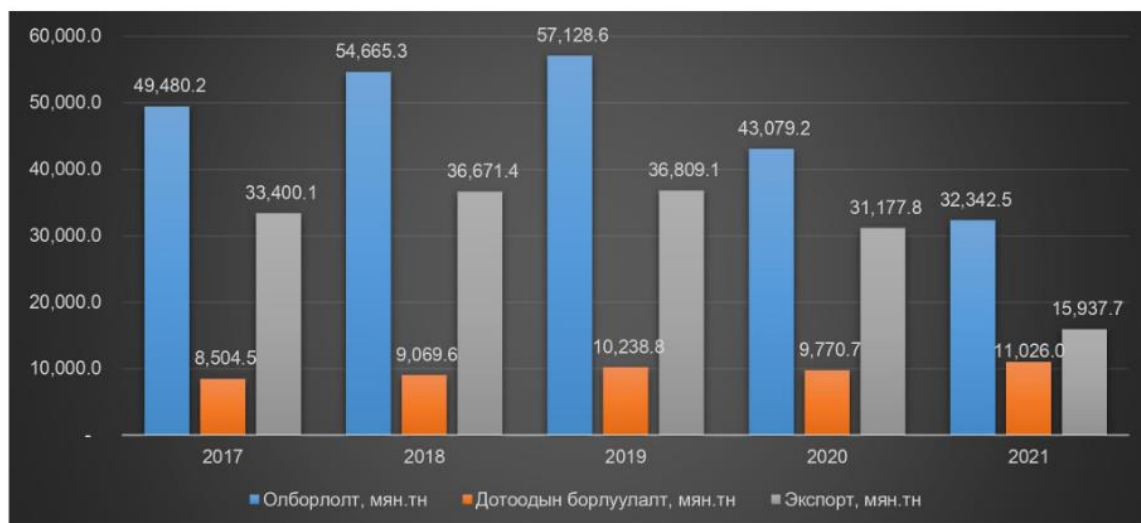
НЭГДҮГЭЭР БҮЛЭГ. ХЭВЛЭЛИЙН ТОЙМ

Монгол орон нүүрсний арвин их баялагтай, геологийн таамаг нөөц нь 173.3 тэрбум тонн ба үүнээс 21.5 тэрбум тонн нүүрсний нөөцийг урьдчилсан болон нарийвчилсан хайгуулын үр дүнгээр тогтоожээ [1-2].



1-р зураг. Монгол орны нүүрсний томоохон ордууд, тэдгээрийн байршил, нөөц

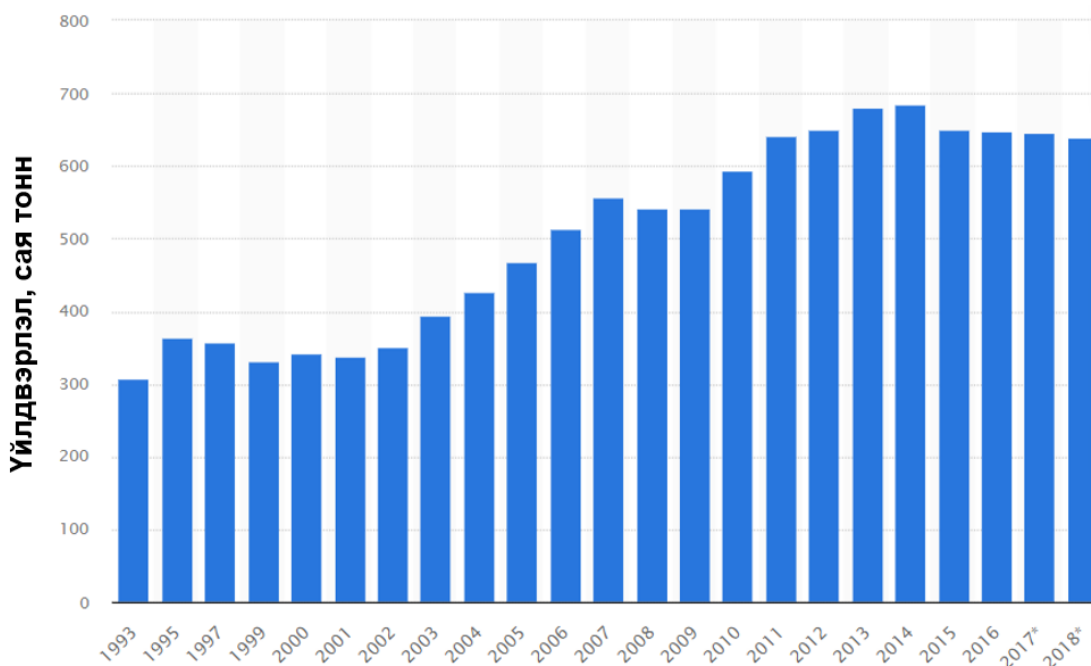
Голчлон шууд шатаах замаар эрчим хүч үйлдвэрлэж байгаа ба цаашид гүнзгий боловсруулж нэмэгдсэн өртөг бүхий бүтээгдэхүүн гарган авах нь эдийн засгийн ихээхэн ач холбогдолтой [1-2]. Ашигт малтмал, газрын тосны газрын мэдээллээр, 2021 онд Монгол улс 32,317.5 мян. тонн нүүрс олборлож, 26,741.5 мян. тонныг борлуулснаас 15,932.9 мян.тонныг экспортолжээ.



2-р зураг. Монгол орны нүүрсний олборлолт, борлуулалт, экспортын хэмжээ /2017-2021/

Нүүрсийг гүн боловсруулж кокс, нийлэг хий, шингэн түлш зэрэг бүтээгдэхүүн гарган авахаас гадна төрөл бүрийн шинэ материал гарган авах нь ирээдүйтэй чиглэлийн нэг юм [3].

Нефтийн үлдэгдэл, мазут, нүүрс болон нүүрсний давирхай нь олон жилийн турш нүүрстөрөгчийн үйлдвэрлэлд ашиглагдаж ирсэн ба кокс, нүүрстөрөгч, нийлэг бал чулуу гарган авахад хэрэглэж байв. Харин одоо дэвшилтэд нүүрстөрөгч материал болох нүүрсэн мезофаз, мяндас зэрэг материалыг үйлдвэрлэх ирээдүй бий. Нүүрстөрөгчин материал ба түүний композитуудыг голчлон ароматик болон тэдгээрийн холимог дээр суурилан үйлдвэрлэж байна. Дан цагаригт ароматикуудын уламжлалт нэгдлүүдийн хэрэгцээг нефть химийн, олон цагаригт ароматикуудын уламжлалт нэгдлүүдийн хэрэгцээг кокс химийн үйлдвэрлэл дээр үндэслэн хангаж байна [3-4]. Коксын үйлдвэрлэлийн хэмжээг 3-р зурагт харууллаа.



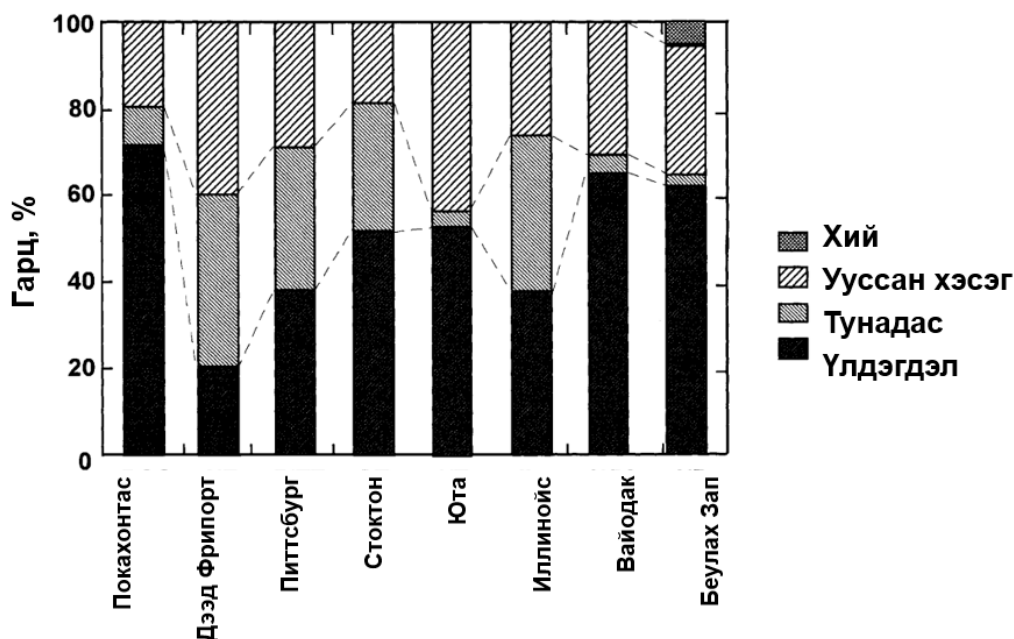
3-р зураг. Коксын үйлдвэрлэлийн хэмжээ, сая тонн, 1993-2018

Харин кокс химийн үйлдвэрлэл нь их хэмжээний нүүрсхүчлийн хий ялгаруулдаг, өндөр үнэтэй, нөгөө талаас коксжих нүүрсний нөөц багасаж байгаа зэрэг шалтгаанаар дэлхий даяар энэ үйлдвэрлэлийн хэмжээг бууруулах бодлого баримталж буй тул дагавар бүтээгдэхүүн болох давирхайн хэмжээ дагаад буурч байна [5-7].

Коксын давирхайг боловсруулж гарган авдаг пекийг хар болон өнгөт төмөрлөгийн үйлдвэрлэл, литий-ионы батарей үйлдвэрлэхэд ашигладаг ба цаашид эдгээр үйлдвэрлэлийн хэмжээ өсөн нэмэгдэхийн хэрээр пекийн

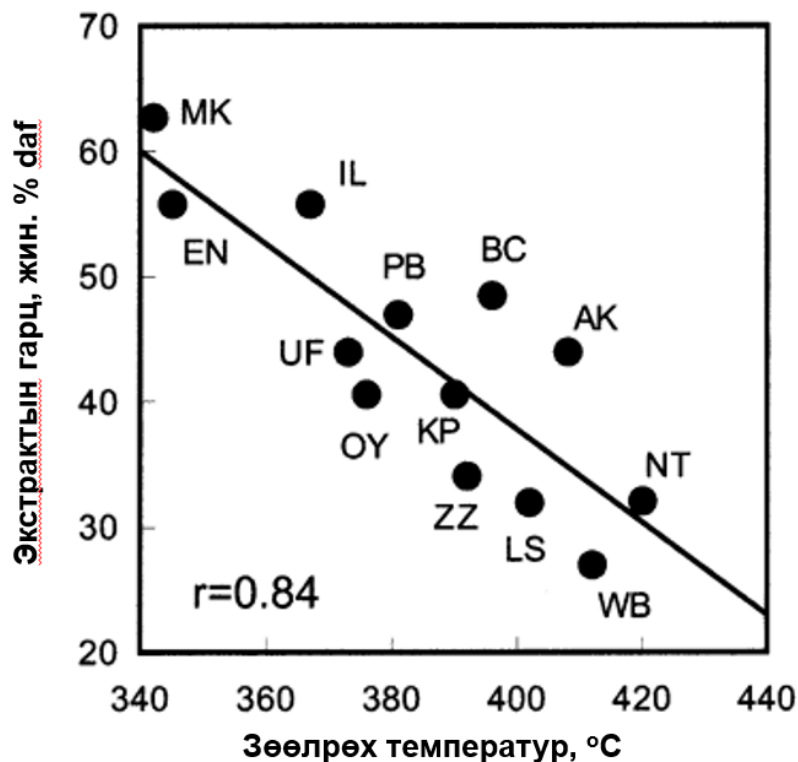
хэрэгцээ улам бүр нэмэгдэж байгаа тул нүүрсний давирхайнаас гарган авахаас гадна өөр аргаар үйлдвэрлэх шаардлага байгаа [8-12] бөгөөд боломжит хувилбарын нэг нь нүүрсийг уусгагчийн орчинд дулааны уусгалтад оруулах процесс юм.

Судалгаанаас үзэхэд дулааны уусгалтын процессоор үүсэх бүтээгдэхүүний гарц болон шинж чанар нь нүүрс ба уусгагчийн үзүүлэлтээр тодорхойлогддог байна [13-21]. Миура тэргүүтэй судлаачид Австралийн хүрэн нүүрс ба Аргонын чулуун нүүрсийг тетралин болон 1-метилнафталины орчинд дулааны уусгалтад оруулж 65-80 % гарц бүхий бүтээгдэхүүн гаргаж авсан байна [13]. 350 °C-д 60 мин турш тетралины орчинд уусган гарган дүнг доорх зургаар харууллаа. Ууссан хэсэг ба тунадас хэсэг хоёрыг нийлүүлэн нийт экстрактын хэмжээг тооцож гаргасан дүнгээ илтгэсэн ба тухайлбал, тэд нарын судалгаагаар Дээд фрипортын нүүрсний хувьд 80 %-д хүргэсэн байх жишээтэй.



4-р зураг. АНУ-ын зарим нүүрсний экстрактын судалгаа

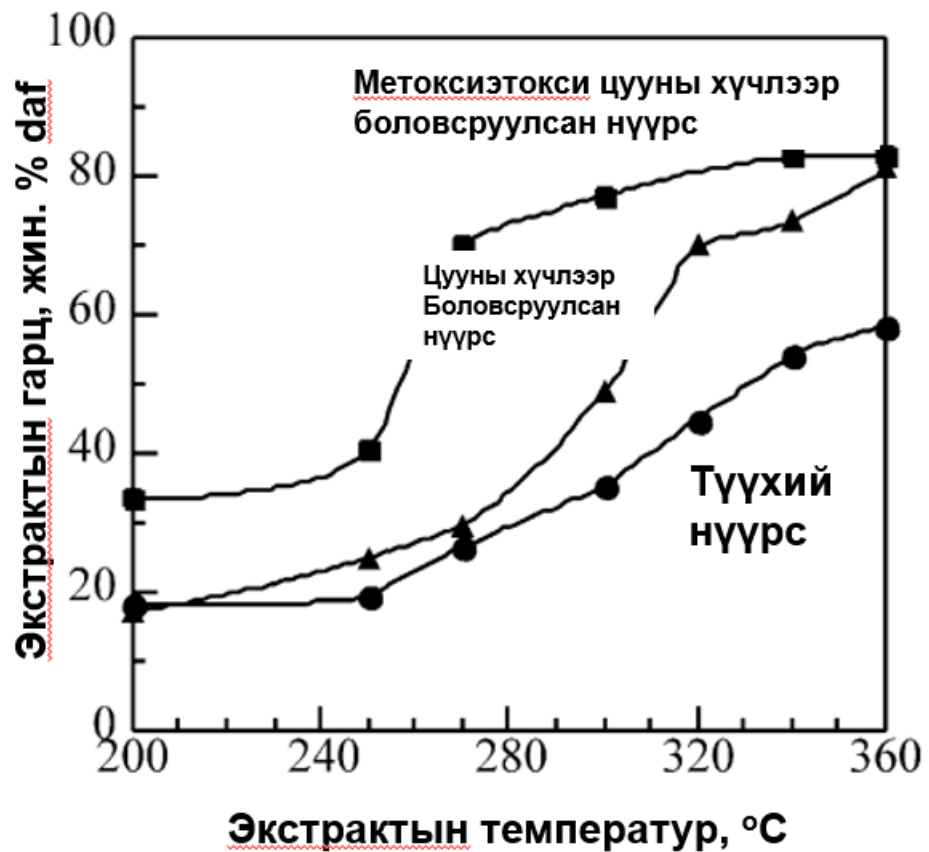
Ёошида хөнгөн газойл (Light cycle oil) ашиглан 14 чулуун нүүрсийг 360 °C температурт уусгаж, голчлон 60 %-иас дээш гарц бүхий экстракт гарган авсан байна. Тэрээр нүүрсний зөөлрөх температур ба экстрактын гарцын хоорондын хамаарлыг тогтоосон ба энэ судалгаагаар нүүрсний зөөлрөх температур багасах тутам түүний экстрактын гарц ихсэж байгаа хамаарлыг тогтоосон бөгөөд корреляцийн коэффициент нь 0.84 буюу тун боломжийн үр дүн гарган авчээ [14].



5-р зураг. Нүүрсний зөөлрөх температур ба экстрактын гарцын хамаарал

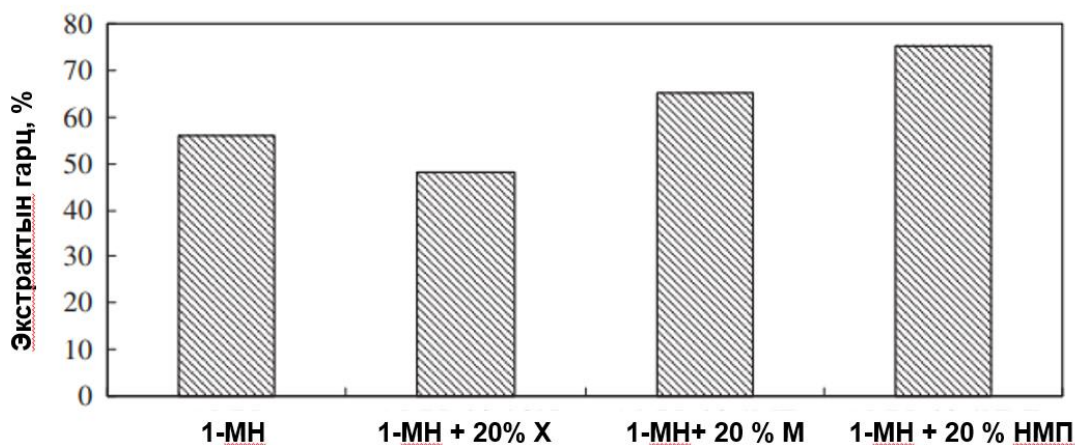
Түүнчлэн экстрактын гарц нүүрсний төрлөөс төдийлөн хамаараагүй бөгөөд харьцангуй сайн үр дүнг туйлгүй, устөрөгчийн донор биш уусгагч ашиглан гарган авсан гэж дүгнэжээ.

Зарим судлаачид дулааны уусгалтын үр ашгийг дээшлүүлэхийн тулд эхэлж хүчлээр боловсруулалт хийгээд дараа нь хандалсан ба судалгааны дүнгээс үзэхэд Вайомингийн нүүрсний ууссан хэсгийн хэмжээ 58.4-75 % болтлоо өсжээ [15]. Янз бүрийн температурт нүүрсийг түүхийгээр нь, мөн цууны хүчлээр болон метоксиэтоксицууны хүчлээр боловсруулан экстракт гарган авсан дүнг доорх зургаар харууллаа. Түүхий нүүрсний хувьд 200-250 °C-ын хооронд ямар нэг ялгаа гараагүй ба улмаар температурыг 360 °C хүртэл нэмэгдүүлэхэд экстрактын гарц тасралтгүй өссөн байна. Цууны хүчлээр боловсруулсан нүүрсний хувьд 270 °C хүртэл түүхий нүүрсний үзүүлэлттэй адил байсан ба түүнээс дээших температурт гарц огцом нэмэгдэж 320 °C-д 69.8 %-д хүрсэн байна. Энэ үзүүлэлт нь түүхий нүүрсний 360 °C-д үзүүлсэн дүнгээс өндөр байв. Метоксиэтоксицууны хүчлээр боловсруулсан нүүрсний хувьд экстрактын гарц 200-250 °C-д түүхий нүүрс болон цууны хүчлээр боловсруулсан нүүрснээс харьцангуй өндөр, 270 °C-д 70.2 % -д хүрсэн үзүүлэлттэй байв.



6-р зураг. Хүчлээр боловсруулсан ба түүхий нүүрсний экстрактын гарц
 Эндээс үзэхэд хүчлийн боловсруулалтаар нүүрсний бүтцэт нэлээд өөрчлөлт орсон болов уу гэж судлаачид дүгнэжээ.

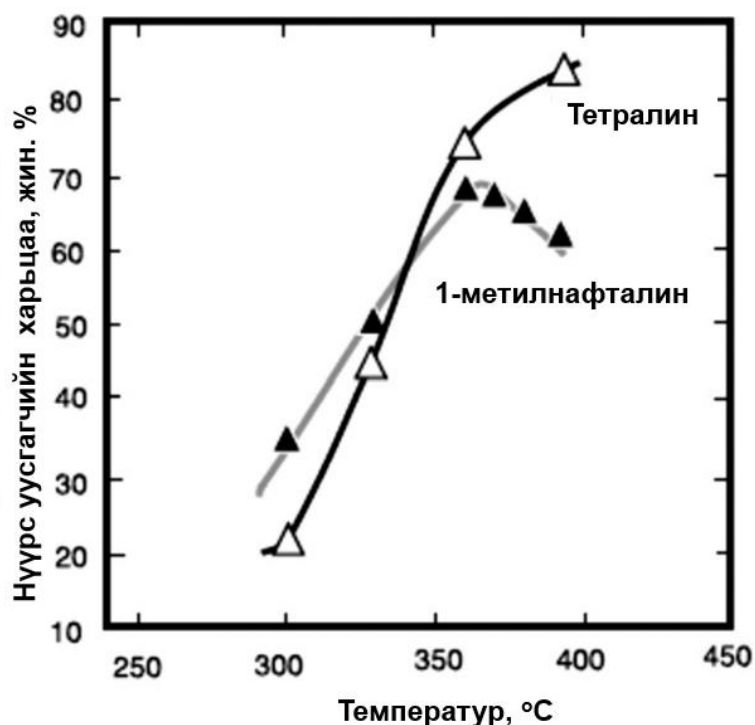
Харьцангуй бага халагдсан ароматик цагариг агуулсан болон устөрөгчийн донорын шинж чанартай уусгагч ашиглан явуулахад чулуун нүүрсний дулааны уусгалтын процесс илүү үр дүнтэй явж байгааг тогтоосон байна [16]. Түүнчлэн нүүрсний давирхайн антрацены фракц ба нүүрсний давирхайн орчинд явуулсан судалгаагаар 78-85 %-ийн гарц бүхий экстрактыг ГЖ маркийн нүүрснээс гарган авсан байна. Уян харимхай масс ба полиароматик фрагмент нэлээд өндөр хэмжээгээр агуулсан коксжих нүүрс уусгагчаар нүүрсний давирхайн антрацены фракц ашигласан үед харьцангуй сайн ууссан үр дүн үзүүлжээ [17]. Шуйгийн судалгаа [18] туйлгүй уусгагч болох 1 метилнафталин дээр 20 %-ийн хиолин, метанол болон Н-метил-2-пирролидинон нэмсэн туршилт хийсэн ба туршилтаар хиолин нэмсэн тохиолдолд гарц нь 56 %-иас 48 % болж буурсан бол метанол ба Н-метил-2-пирролидинон нэмсэн үед экстрактын гарц 65 % ба 75 % болж нэмэгджээ. Хиолиныг нүүрсний хандлалтад 1-метилнафталинаас муу уусгагч гэж үзсэн бол туйлтай уусгагч нэмэх нь хандлалтыг нэмэгдүүлж байна гэж дүгнэжээ.



МН-Метилнафталин, Х- Хинолин, М-Метанол, НМП- Н-метил-2-пирролидинон

7-р зураг. Янз бүрийн уусгагчийн орчин дахь нүүрсний экстрактын гарц

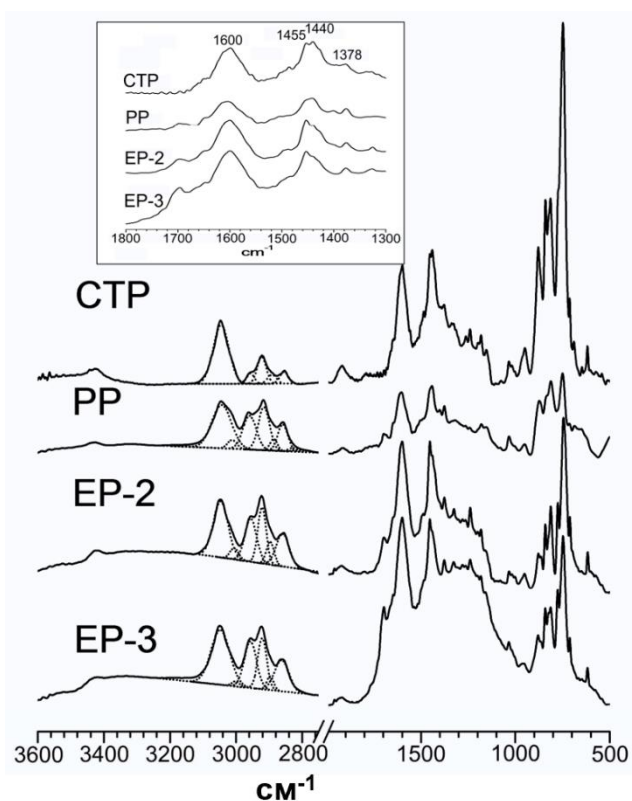
Рахман тэргүүтэй судлаачид [19] Канадын зарим хүрэн нүүрснээс 1-метилнафталин, хүнд ароматик нүүрсустөрөгч ба гидроболовсруулалт хийсэн хүнд ароматик нүүрсустөрөгч гэсэн үйлдвэрлэлийн уусгагчийн орчинд үнсгүй нүүрс (Ash free coal) гарган авах судалгааг 200-450 °C-д хийсэн байна. 300 °C-ээс бага температурт хандлалт буюу уусгах урвал үндсэндээ яваагүй байна. Харин 450 °C -ээс дээших температурт экстрактын гарц буурч байсан ба энэ нь чөлөөт радикалууд дахин хуваарилалтад орсонтой холбоотой гэж дүгнэжээ. Туршилтаар 400 °C-д 73 %-ийн хамгийн өндөр гарцтай экстракт гарган авсан байна. Дээрх уусгагчаас гидроболовсруулалт хийсэн уусгагч нь илүү сайн үр дүн өгчээ. Витринитийн агуулга ихтэй нүүрснээс харьцангуй өндөр гарц бүхий экстракт гарган авсан ба үүнийг витринитийн урвалын идэвхээр тайлбарлажээ. Харин гарц бага байсан нүүрсний хувьд инертинитийн хэмжээ их байсантай холбоотой гэжээ. Экстрактын гарц бага байсан өөр нэг нүүрсний хувьд, түүндэх хүчилтөрөгчийн агуулга өндөр байсан ба үүний улмаас хийн бүтээгдэхүүний гарц ихсэж, улмаар экстрактын гарц бага байсан гэж үзсэн байна. Ер нь гидрогенжсэн молекулууд агуулсан уусгагчууд, тухайлбал, задралаар үүссэн язгуур хэсгүүдийг тетралин устөрөгчөөр хангах байдлаар өндөр температурт явуулсан дулааны уусгалтад нөлөө үзүүлдэг байна [20].



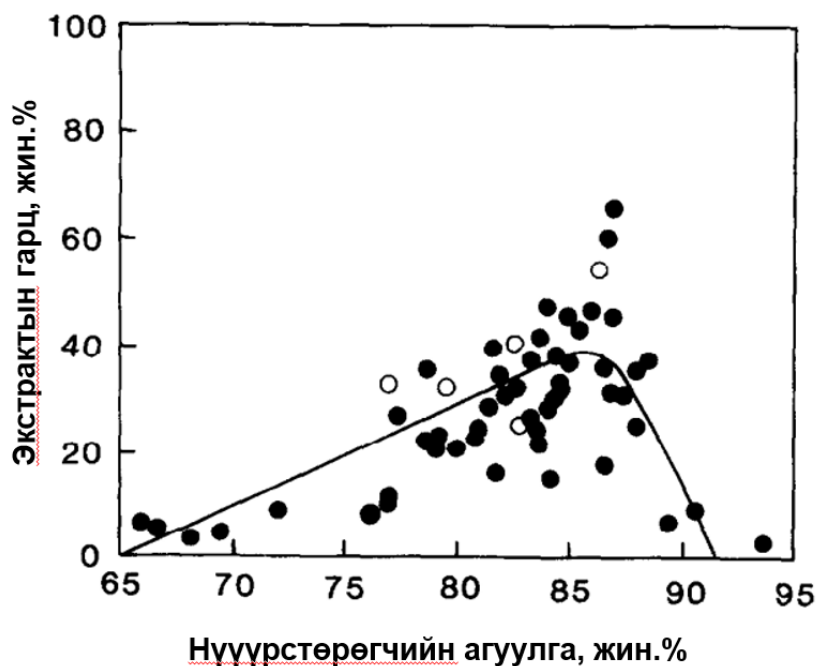
8-р зураг. 1-метилнафталин ба тетралин ашиглан нүүрсийг дулааны уусгалтад оруулсан туршилт

Ерөнхийд нь харвал, өндөр температурт туйлт уусгагч ашиглахад үүсэх бүтээгдэхүүний гарц өндөр [19] байхын зэрэгцээ 1-метилнафталин < полиароматик нүүрсустөрөгчдийн хольц < гидрогенжсэн полиароматик нүүрсустөрөгчид гэсэн дарааллаар хүрэн нүүрсний дулааны уусгалтын идэвх нэмэгдсэн байна. Нүүрсний давирхайн антрацены фракц ашиглан чулуун нүүрсний дулааны уусгалтаар гарган авсан пек нь кокс хими ба нефтийн түүхий эд ашиглан гарган авч буй үйлдвэрлэлийн пектэй техникийн болон бусад шинж чанараараа (9-р зураг) их дөхсөн байна [21]. Иногийн [22] судалгаагаар дисульфид нүүрсстөрөгч ба N-метил-2 пирролидинон бүхий бинар уусгагчид 56 нүүрсний сорьцуудын дулааны уусгалтын үр дүнг авч үзсэн. Энд нүүрсэн дэх нүүрсстөрөгчийн агуулга ба дулааны уусгалтын гарцын хооронд корреляцийн хамаарлыг (10-р зураг) тогтоосон (үүний корреляцийн коэффициент нь 0.72). Иймэрхүү корреляцийн хамаарал метаморфизмын үзүүлэлт болох дэгдэмхий бодисын гарцаас хамааралтайгаар ажиглагдаагүй байна. Гриффит тэргүүтэй [23] зохиогчид катализаторт крекингийн хөнгөн тосонд C^{daf} 66.0-87.6% бүхий нүүрсийг дулааны уусгалтад оруулан судалжээ. Нүүрсний хувирлын хэмжээ нь 350 °C-д V^{daf} -ын өсөлт, C^{daf} -ын бууралттай

хамааралтай шугаман байдлаар өссөн ба корреляцийн коэффициент нь $R^2=0.73$ ба 0.81 байсан байна.



9-р зураг. Гарган авсан пек төст материал (EP-2, EP-3) ба үйлдвэрлэлийн пек (CTP, PP)-ийн НУТ спектр



10-р зураг. Нүүрстөрөгчийн агуулга ба экстрактын гарцын хамаарал

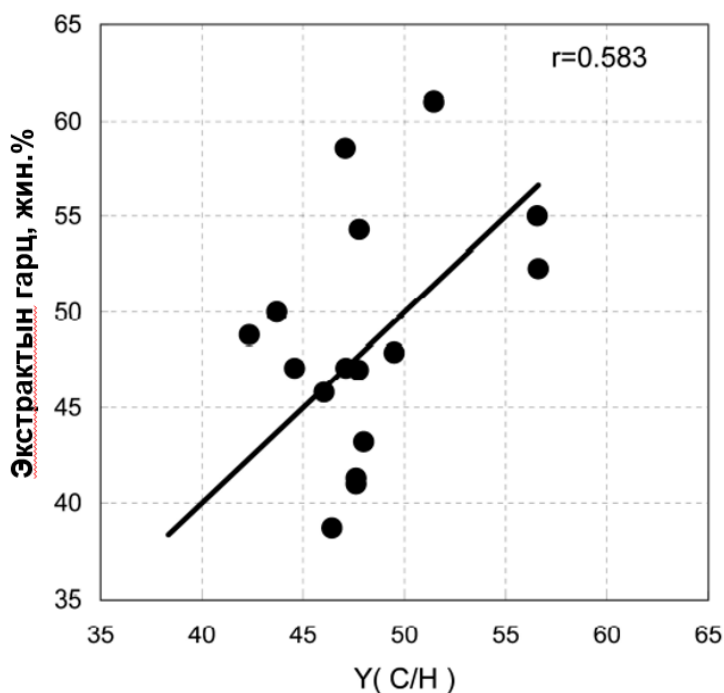
Харин Мочида [24]-ийн хувьд нүүрсийг пирений орчинд дулааны уусгалтад оруулахад ууссан бүтээгдэхүүний гарц нь C^{daf} 78-аас 90% бүхий

нүүрсний хувьд гарц нь 20%-иас 93% байсан ба энэ үед C^{daf} -тай хамаарал ажиглагдаагүй байна. Рахман [19] нүүрсний дулааны уусгалтыг катализаторт крекингийн хөнгөн газойл болон түүний хольцыг туйлтай уусгагчтай хольсон нөхцөлд туршсан үр дүнг нийтэлсэн байна. Сакимото 350 °C-д хандлагдсан бүтээгдэхүүний гарц 30-аас 50 % байсан ба үндсэндээ нүүрсэн дэх витринитийн агуулгаас, мөн түүн дэх хүчилтөрөгчийн хэмжээнээс хамаарч байсан байна [25].

Түүнчлэн дараах ажлуудад [24,26-27] төрөл бүрийн нүүрсний халуун уусгалтын процессыг зөөлрөх температур ($T_{зөөлрөх}$)-аас, нүүрсний органик цулын (НОЦ) молекулын фрагментуудын тусгалын хөдлөмтгий чанараас мөн температурын нөлөөгөөр тэдний релаксацын чадвараас тус тус хамааруулан судалсан байна. Энэ судалгаагаар $T_{зөөлрөх}$ нь ууссан бодисуудын үүсэлтийг дэмжсэн чухал үзүүлэлт гэж дүгнэжээ [26-27]. Мөн эдгээр бүтээлүүдэд хийгдсэн корреляцийн зэрэг нь төдийлөн өндөр биш бөгөөд шугаман регрессийн тэгшитгэлийн корреляцийн коэффициент (R^2) нь 0.52 болохыг баталсан байна. Харин [23]-д хэвлэгдсэн мэдээллүүдээс үзэхэд, ийм холбоос байхгүй байгааг нотолсон. Мөн харьцангуй өмнөх ажилд [24] нотолсноор нүүрсний зөөлрөх температурын нөлөөллийн зэрэг нь түүний дулааны уусгалтын үзүүлэлтэд нөлөөлж тэр нь уусгагчийн шинж чанараар тодорхойлогддог болохыг тогтоожээ.

Пирений орчинд 390°C-д нүүрсийг дулааны уусгалтад оруулахад $T_{зөөлрөх}$ -ын өсөлт 360 °C-ээс 420 °C хүртэл өсөхөд, ууссан бүтээгдэхүүнээр илэрхийлэгдэх нүүрсний хувирлын зэрэг нь багассан зүй тогтол илэрсэн ба $T_{зөөлрөх}$ нь 390 °C-ээс дээш нүүрснийх энэ зүй тогтол илүү байсан (өөрөөр хэлбэл урвалын температур илүү гэсэн үг юм). Мөн түүнчлэн нүүрсний органик цулын (НОМ) химийн холбоонуудыг сольволизод оруулах чадвартай илүү идэвхтэй уусгагчийн орчинд $T_{зөөлрөх}$ -аас хамаарсан дээр ажиглагдсан хамаарал ажиглагдаагүй. Эдгээр 2 урвалын явцад C^{daf} 78-90% нүүрснүүдийн ууссан бүтээгдэхүүнүүдийн гарц хоорондоо их ялгаатай байсан ба энэ тохиолдлуудад C^{daf} хамаарал ажиглагдаагүй. Кояаногийн судалгаагаар [28], нүүрснүүдийн дулааны уусгалтын чиглэлээр Япон судлаачдын хийсэн үнсгүй нүүрс "Hyper coal" [25-27] гарган авах талаар хийгдсэн маш олон туршилтуудаар гарган авсан, олон тооны мэдээллүүдэд үндэслэн, корреляцийн хамаарлыг тогтоох оролдлогыг хийсэн байна. Янз

бүрийн нүүрсний 76 сорьцуудын өгөгдөл экстрактуудын гарцын хувьд маш их ялгаатай байсан ба тухайлбал, 1-метилнафталины орчинд 360°C - 370°C -д гарц нь 14-82%-иар хэлбэлзэж байв. Мөн тус ажилд зохиогчид нь экстрактуудын гарц нь нүүрстөрөгчийн агуулга, хүчилтөрөгч, дэгдэмхий бодисуудын гарц зэрэг нүүрсний ерөнхий шинж чанаруудаас хамаарсан корреляцийн хамаарлыг тогтоож чадаагүй. Зөвхөн хэдхэн нүүрсний хувьд үзүүлэлтүүдийг янз бүрийн хувилбараар, тухайлбал, $V^{\text{daf}}/Q^{\text{daf}}$ ба C/H гэх мэт харьцаанаас хамааруулан тодорхой корреляцийн хамаарлыг (детерминацын коэффициент R^2 -ыг 0.59 хүртэл) өсгөж чадсан байна.

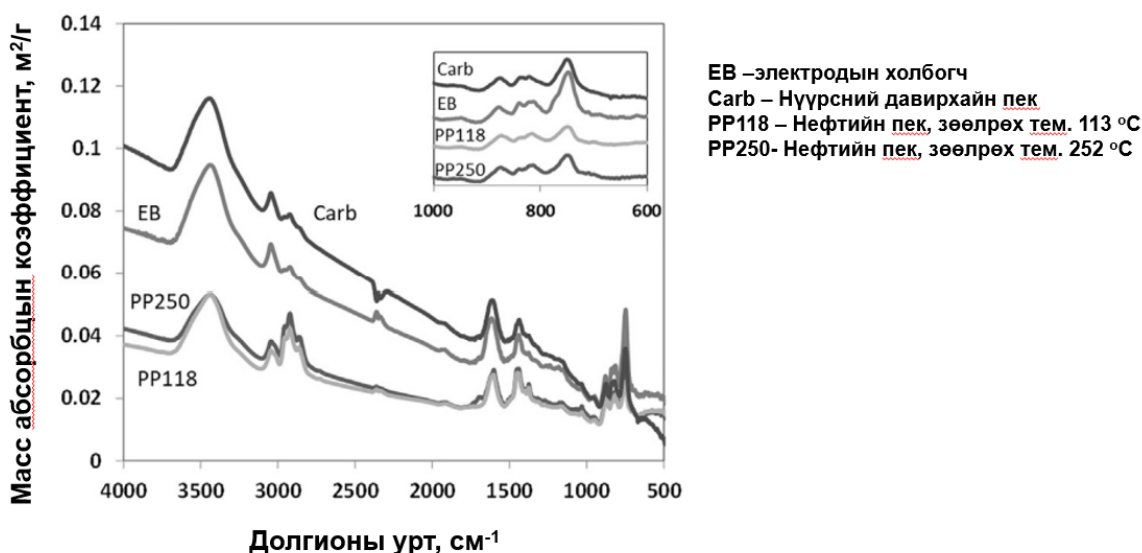


11-р зураг. Экстрактын гарц ба C/H-ын харьцааны хамаарал

Энэхүү төсөлд оролцогсдын өмнөх судалгаагаар [29], нүүрсний давирхай, катализаторт крекингийн хүнд газойл ба давирхайны антрацены фракц зэрэг уусгагчийн орчинд ууссан бүтээгдэхүүнүүдийн гарц өндөр байсан ба энэ хамаарал нь харьцангуй бага температурт уян харимхай төлөвт шилжих чадвар ба урвалын нөхцөл дэх уусгагчийн шингэн төлөвийн байдал гэсэн 2 хүчин зүйлээс хамаарч байгааг тогтоосон. Шингэн төлөвт байгаа уусгагч нь нүүрсний уян харимхай массыг дисперсэд оруулахгүй байх нөхцөлийг бүрдүүлснээр нүүрс бөсөхгүй байснаар дээр дурдсан нөхцөл бүрдсэн гэж үзжээ. Нөгөө талаас нь авч үзвэл, шингэн төлөвийн орчинд үүссэн поликондинсацлагдсан ароматик молекулууд (нүүрсний уян харимхай масст болон уусгагчид байгаа) устөрөгчийн зөөгчийн үүрэг

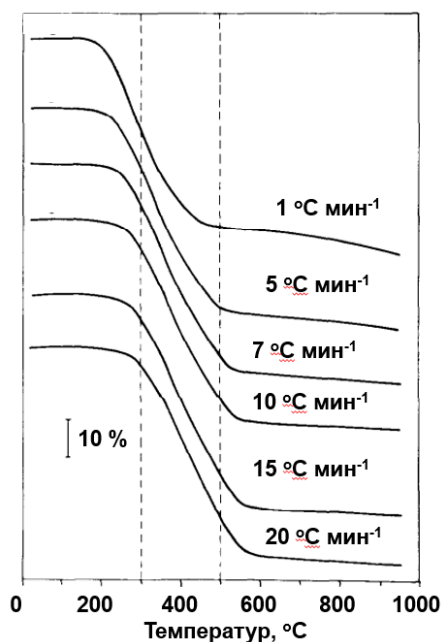
гүйцэтгэн улмаар халууны нөхцөлд үүсэж байгаа радикалуудыг тогтвортой байлгах нөхцөлийг бүрдүүлсэн.

Дулааны уусгалтын экстрактыг гаргаж авах нөхцөл, ялангуяа уусгагчийн төрөл болон халаалтын температур, түүнчлэн гарган авсан экстрактын нил улаан туяаны судалгааг түлхүү хийсэн байна. Пекийн хэрэглээ, нэмүү өртөг шингэсэн бүтээгдэхүүн гарган авахад түүний бүтцийн болон найрлагын шинж чанарыг сайн судлах шаардлагатай нь тодорхой. Нүүрсний давирхай болон нефтийн аргаар гарган авсан пекийг элемент, масс-спектрометр, нил улаан туяаны зэрэг олон аргаар судалсан дүн нэлээд бий [30]. Энэхүү судалгаагаар масс-спектр болон бусад спектрийн шинжилгээ нь пекийг судлахад ихээхэн тохиромжтой арга болохыг тогтоосны зэрэгцээ, масс абсорбцын коэффициентийг дээрх аргыг ашиглан тооцсон байна.

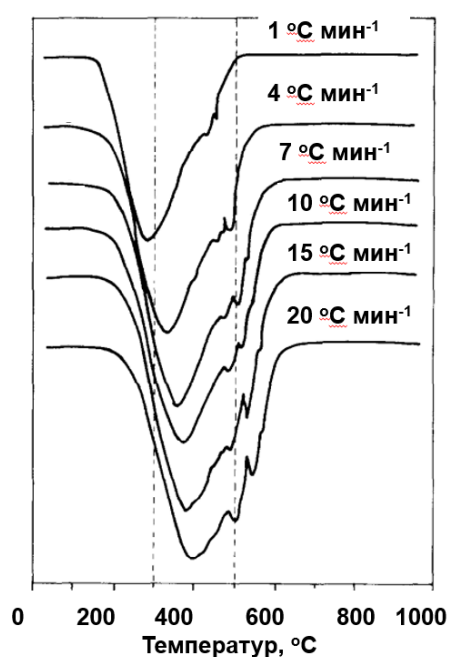


12-р зураг. Янз бүрийн аргаар гарган авсан пекийн масс абсорбцын коэффициент

Уламжлалт арга буюу нүүрсний давирхай болон нефтийн боловсруулалтаар гарган авсан пекийг термогравиметрийн аргаар судалсан дүн нэлээд байна [31-35]. Бермежо тэргүүтэй судлаачид нүүрсний давирхайнаас гарган авсан пекийн үзүүлэлтүүдийг термогравиметрийн аргаар судлаад ихэнх пекүүд 200-600 °C-ийн температурт нэг үе шаттайгаар задарч байгаа, 600°C-ээс дээших температур дахь задралын хэмжээ маш бага, халаалтын хурд ихсэх тутам пекийн задарч эхлэх хугацаа болон пиролизын температур өсөж байгааг тогтоосон байна.



13-р зураг. ТГ муруйд үзүүлж буй халаалтын хурдын нөлөөлөл



14-р зураг. ДТГ муруйд үзүүлж буй халаалтын хурдын нөлөөлөл

Тухайлбал, халаалтын хурдыг $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ -аас $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ болтол нэмэгдүүлэхэд пиролизын задралын оргил цэг 363 -аас $381\text{ }^{\circ}\text{C}$ болтлоо нэмэгдсэн байна [31]. Өөр нэг судалгааны ажил бол нефтийн боловсруулалтаар $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ийн температурт гарган авсан пек төст бүтээгдэхүүний жингийн фракцын 75% нь мезофазаас тогтсон, 70.5% -ийн гарцтай байсан байна. Агаар болон азотын орчинд термогравиметрийн судалгаа хийж пекийн зөөлрөх температур $295\text{ }^{\circ}\text{C}$ болохыг тогтоосны дээр тухайн пек нь нүүрстөрөгчин мяндас (fiber) материал гарган авахад тохиромжтой түүхий эд болохыг тогтоожээ [32].

Термогравиметрийн судалгаа нь пекийг судлахад ихээхэн тохиромжтой, пиролизын процесст үнэлгээ өгөх боломжтой арга юм гэж судлаачид дүгнэжээ. Аценафталеныг загвар бодис болгон ашиглаж пекийн задралыг ойлгох гэж судалсан термогравиметрийн шинжилгээгээр пекийн пиролизын үед явагдах полимержих болон поликонденсацад орох урвал нь экзотермик, деполимержих, дэгдэмхий хэсгийн уурших болон задралд орох процесс нь эндотермик урвалууд болохыг тогтоосон байна. Түүнчлэн нүүрсний давирхайнаас гарган авсан пекийн үндсэн задрал 206 - $539\text{ }^{\circ}\text{C}$, эл үзүүлэлт нефтийн боловсруулалтаар гарган авсан пекэд 232 - $554\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурт тохиож байгааг тогтоосон байна. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -т нүүрсний давирхайн пекийн 29% , нефтийн пекийн 25% , $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -т нүүрсний давирхайн пекийн 60.2% , нефтийн 64.2% задарч байгааг тогтоосон байна. Харин дээрх хоёр дээжийн хувьд

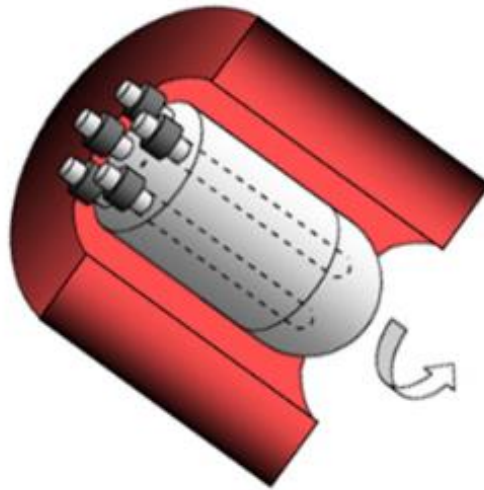
термогравиметрийн ДТА муруйнууд нэлээд ялгаатай гарсан байна [33, 34]. Нүүрсний давирхайн нэрлэгээр гарган авсан 9 янзын пекэд термогравиметрийн шинжилгээ хийж пекийн дулааны задралын төлөвийг судалжээ [35]. Пекийн задрал хэдий чинээ эрт эхэлнэ, төдий чинээ задралын хэмжээ их буюу үүсэх коксын гарц бага байсан байна. Харин пекийн коксын гарц их тутам, түүнээс гарган авах электродын чанарт эергээр нөлөөлдөг байна. Харин пек гарган авах алтернатив хувилбар болох нүүрсний дулааны уусгалтын аргаар пек төст бүтээгдэхүүний дулааны задралын төлөвийн судалгаа бараг хийгдээгүй байна.

Өндөр-технологийн нүүрстөрөгчин материалуудын томоохон хэсгийг чулуун нүүрсний давирхайны нэрлэгийн үлдэгдэл болох пекийн үндсэн хэсэг болох поликонденсацлагдсан ароматик нүүрсустөрөгчдийг ашиглан гарган авдаг [36]. Пекийн үлдсэн хэсгийг хөнгөнцагааны электролизийн нүүрсэн анодын холбогч болгон бэлтгэхэд хэрэглэдэг. Мөн графитжуулсан электродуудын, коксын, графитжуулсан эдлэлийн болон хийн трубины, нисэх онгоцны, пуужинт сансрын аппаратуудын ба цөмийн техникүүд, автомашины ба бусад салбарын техникүүдийн хийцийн материалуудын үйлдвэрлэлд нэлээн хэмжээгээр хэрэглэдэг. Нүүрсний анодыг ашигласан хөнгөнцагааны электролизын үйлдвэрлэл өндөр хурдтайгаар хөгжиж байгаа ба анод хөнгөнцагааны хэрэгцээ нь үйлдвэрлэлээсээ түрүүлж байна. Одоогоор нэлээд улс орнуудад тухайлбал Хятад улсад хөнгөнцагаан электродын процесст пекийн хэрэгцээ хүрэлцэхгүй болж байгаа нь уг пекийн чанар муутай холбоотой юм. Мөн энэ асуудалтай холбоотойгоор бал чулуун электродтой цахилгаан нумын зууханд өндөр чанартай ган хайлуулах болон үүнтэй холбоотойгоор электродын материалыг нь бэлтгэж хийхэд чулуун нүүрсний пек их хэмжээгээр шаардлагатай байдаг. Янз бүрийн чиглэлийн үйлдвэрүүдийн чиг хандлага ба чулуун нүүрсний давирхай ба пекийн хэрэглээтэй холбоотой олон улс оронд хамаатайгаар коксжуулах процессгүйгээр чулуун нүүрсний давирхайны орлуулагч гарган авах аргуудыг боловсруулах шаардлагатайг харуулж байгаа юм. Түүнчлэн өөр өөр судлаачдын дүгнэлтүүд нь хоорондоо зөрөөтэй, бие биеэ үгүйсгэдэг нь урвалыг явуулах нөхцөлүүд нь өвөрмөц, төвөгтэй, түүнчлэн нүүрсний полифункционал фрагментүүд ба уусгагчийн молекулуудын хоорондоо урвалд орох төлөв байдал бүрэн судлагдаагүйтэй холбоотой.

ХОЁРДУГААР БҮЛЭГ. СУДАЛГААНЫ АРГА ЗҮЙ

Судалгаанд ОХУ-ын Зүүн Сибирийн бассейнд хамаарах Латынцев, Бородин, Черемхов болон Саян-Партизан, Тувагийн Каа-Хем ба Чаданы, Кузнецийн нэлээд хэдэн ордын, Монголоос Багануур, Шивээ Овоо, Тавантолгой ба Нарийн сухайтын ордын хүрэн ба чулуун нүүрсний 18 дээжийг хэрэглэлээ. Нүүрсний дээжийн техникийн болон элементийн шинжилгээг холбогдох стандарт аргаар хийсэн. Тухайлбал, нүүрсийг хатаахдаа ГОСТ Р 52911-2013, үнсийг ГОСТ Р 55661-2013 (ISO1171:2010) стандартаар тодорхойлов. Нүүрсний элементийн шинжилгээг "FlashEATM1112"-ийг ашиглан хийлээ. Хүчилтөрөгчийн агуулгыг элементийн ялгаагаар тооцлоо. Петрографийн шинжилгээг ГОСТ Р 55662-2013-ийн дагуу "SIAMS-620" автомат аппарат дээр тосон иммерсийн орчинд хийлээ. Микрокомпонентүүдийг тооцохдоо сарнисан гэрлийг 300 дахин өсгөсөн орчинд автомат аргыг хэрэглэсэн. Нүүрсний пластометрийн үзүүлэлтүүдийг ГОСТ 1186-2014-ын дагуу тодорхойлсон. Нүүрс болон экстрактын термогравиметрийн судалгааг термоанализын STA 449 F1 Jupiter дээр корундан тигельд, түүнчлэн TG/DTA7300 маркийн багаж дээр ойролцоогоор 10 мг хүртэлх хэмжээгээр жинлэн авч, 25°C-1000°C хүртэлх температурт тасралтгүй 10°C/мин, 20°C/мин, 40°C/мин хурдтайгаар аргоны урсгалд халааж явууллаа.

Нүүрсний дулааны уусгалтын туршилтыг 80 мл-ийн автоклавт (15-р зураг) хийж гүйцэтгэсэн ба автогенийн даралт ашигласан. Автоклавт 4 г хуурай нүүрсний дээж хийж (0.5-0.25 мм), 8 г уусгагч хийж, азотоор үлээлгэн бин битүү эсэхийг шалгаж, автоклавыг нэг доор 3 ширхгийг эргэгч цахилгаан зуухаар халаадаг элсэн ваннд байрлуулсан. Дулааны уусгалтын туршилтад 1-метилнафталин, N-метилпирролидон, тетралин зэрэг модель уусгагч, түүнчлэн үйлдвэрлэлийн уусгагч болох нүүрсний давирхай (НД), усгүйжүүлсэн нүүрсний давирхай (УНД), хүнд газойл (ХГ), пиролизын хүнд давирхай (ПХД), НД ба ХГ –ийн хольц, нүүрсний давирхайн антрацены фракц (НДАФ), түүний ХГ-тэй (НДАФ + ХГ) хольц зэрэг уусгагчийг ашиглалаа.



15-р зураг. Автоклавын схем

Температурыг автоматаар хянаж, температурын хэлбэлзэл $\pm 3^{\circ}\text{C}$ -ээс хэтрүүлэлгүй ажиллуулсан. Урвалын хугацаа нь 300, 350, 380 $^{\circ}\text{C}$ хэмд хүрснээс хойш 1 цагаар явуулав. Автоклавтай элсэн ванны эргэлтийн хурд 90 эр/мин. байхаар тохируулсан бөгөөд энэ ингэхдээ урвалд орж байгаа бодисуудын концентрац ба температурыг туршилтын үр дүнтэй хутгалт ба холилттой байхаар тохируулсан. Процессыг дууссаны дараа автоклавыг тасралтгүй эргүүлэх аргаар хөргөнө. Хий байдалтай бүтээгдэхүүнийг хийн саванд цуглуулж авна. Автоклавт байгаа бүх материалыг цаасан шүүлтүүрээр шүүнэ. Энэхүү цаасан шүүлтүүрийг толуолоор тасралтгүй хандлагдах сокслетын аппаратад байрлуулна. Толуолд уусдаггүй үлдэгдлийг ГОСТ 10200-83 стандартын дагуу хинолиноор хандална. Дараа нь пентанаар угааж хиолин ба түүнд ууссан бодисыг бүрэн хандлах ба дараа нь хатааж жигнэн үнслэгийг нь тодорхойлно. Нүүрсний органик нүүрсний массын хувирлыг тодорхойлохдоо хиолинд үл уусах үлдэгдлийн жин ба түүний үнслэгийнх нь өөрчлөлтөөр, дараах томъёогоор тооцоолно.

$$\text{НОМ} - \text{ын хувирал} = \frac{1 - A_0^d/A_{Qi}^a}{1 - A_0^d/100} \times 100$$

Энд A_0^d -эх нүүрсний үнслэг, A_{Qi}^a -хиолинд үл уусах үлдэгдлийн үнслэг.

Ижил нөхцөл дэх дулааны уусгалтыг 2-оос 3 удаа давтан туршиж хувирлын хэмжигдэхүүний хэлбэлзлийг тооцох ба 4%-иас хэтрэхгүй байх ёстой.

Антрацены фракц нь дараах элементийн бүрэлдэхүүнтэй (масс %): Нүүрстөрөгч 87.6%, устөрөгч 5.2%, азот, хүчилтөрөгч ба хүхэр нийлбэрээр 7.2%. Програмчилсан халаалтын дүнд дэгдэмхий бодисуудын ялгарал 150°C -

д эхэлсэн, массын алдагдлын хамгийн их хурд 290-295°C-д ажиглагдсан. Антрацены фракцын бүрэлдэхүүний найрлага хүрэлцээтэй сайн судлагдсан. Үүнд тэрээр финантрен (20-25 жин. %), антрацен (5-6 жин. %), нафталин ба метилнафталин (ойролцоогоор 7 жин. %), аценафтен (5 жин. %), пирен (4–6 жин. %) бусад поликонденсацлагдсан ароматик нэгдлүүд. Азот агуулсан гетероцагаригт нэгдлүүд ерөнхийдөө карбозол (5-6%) болон хинолин (0.5 жин. %), хүчилтөрөгч ба хүхэр нафталин (2-3 жин.%) болон бензофуран ба бензотиофений янз бүрийн уламжлалын бүрэлдэхүүнд ордог. Эдгээр заасан гетероцагаригт нэгдлүүд нүүрсний компонентуудтай давсажсан шинжтэй байдаг.

Дээжийг KBr-той хольж шахмал бэлтгэн, Брукер фирмийн Тенсор 27 спектрометр дээр нил улаан туяаны спектрийн шинжилгээг хийлээ. Спектр дэх шингээлтийн 2700-3100 см⁻¹ муж дахь үзүүлэлтүүдэд шинжилгээ хийж нүүрсний молекулын бүрэлдэхүүн ба уусгагчийн өгөгдлүүдийг тогтоолоо. Үүнд, ароматикжилтийн индекс буюу ароматик устөрөгчийн хэмжээг ароматик ба алифатик устөрөгчийн агуулгуудын болон CH₃/CH₂ бүлгийн харьцаагаар тодорхойллоо. Браун-Ладнерын аргаар ароматикжилтийг тооцлоо [37]. 3100-3000 см⁻¹ мужид илэрсэн ароматик C-H (A_{ar}) ба 3000-2800 см⁻¹ муж дахь алифатик C-H (A_{al}) холбооны валентийн хэлбэлзлийн шингээлтийн эрчмийг харьцуулах аргаар ароматикжилтийн индекс (H_{ar})-ийг тодорхойллоо. Молекул дахь CH₃/CH₂ бүлгийн харьцааг 2960 ба 2920 см⁻¹ муж дахь шингээлтийн эрчмийн харьцаагаар илэрхийлэв. Эдгээр үзүүлэлтүүдийг тодорхойлохдоо экстинкцийн коэффициентийг ароматик C-H бүлгийн валентийн хэлбэлзэлд 0.2, CH₂ ба CH₃ бүлэг дэх C-H холбоонд 0.5-аар тооцлоо [38].

$$\text{Ароматикжилтийн индекс } H_{ar} = \frac{A_{ar}/0.2A_{al}}{1 + (A_{ar}/0.2A_{al})} \times 100 \% \quad (1)$$

$$\text{CH}_3/\text{CH}_2 = 0.5(A_{2958\text{cm}^{-1}}/A_{2920\text{cm}^{-1}}) \quad (2)$$

Хатуу биеийн цөмийн соронзон резонансын судалгааг Bruker Avance III 300 WB маркийн спектрометр дээр хийж гүйцэтгэв. Ароматикжилтийн зэргийг ¹³C ЦСР-ын аргаар доорх томъёог ашиглан гаргалаа.

$$f_a = \frac{C_{ar-O} + C_{ar} + C_{ar-H}}{100}$$

C_{ar}-O- Хүчилтөрөгчийн атомтой холбогдсон ароматик нүүрстөрөгчийн агуулга, C_{ar}- Ароматик нүүрстөрөгч, C_{ar}-H – устөрөгчийн атомтой холбогдсон ароматик нүүрстөрөгч

Коутс–Редферны загварын болон Озава-Флинн-Уоллын загварын бус чөлөөт тооцооны аргын тусламжтай термогравиметрийн шинжилгээнд тулгуурлан пиролизын кинетик параметруудийг тодорхойлсон. Идэвхжилийн энерги тодорхойлохдоо изотерм бус нөхцөлд хатуу фазын урвалын хурдны ерөнхий илэрхийлэл дээр үндэслэлээ.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{Ea}{RT}} f(\alpha)$$

Энд A – экспоненциалийн үржигдхүүн (s^{-1}), β - халаалтын хурд (град/мин), Ea – идэвхжилийн энерги (Ж/моль), R - хийн тогтмол (Ж/моль · K^{-1}), T – температур (K), $f(\alpha)$ – нэгжгүй кинетик функцийн математик загвар, урвалын төрөл, механизмаас хамаарна. Тэгшитгэлийн α утга нь нүүрсний хувирлын харьцангуй зэрэг бөгөөд $\alpha = (m_s - m) / m_s - m_f$, гэж тодорхойлогддог ба энд m_s ба m_f нь бодисын анхны ба эцсийн жин, m нь тухайн хэмжилтийн үеийн бодисын жин.

Коутс-Редферны аргад ашигласан үндсэн тэгшитгэл:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{\beta Ea} \right) - \frac{Ea}{RT}$$

Энд, $g(\alpha)$ - $f(\alpha)$ функцийн интеграл хэлбэр

Озава-Флинн-Уоллын загвард дараах үндсэн тэгшитгэлийг ашигласан болно.

$$\ln \beta_i = \ln \left[\frac{A_\alpha Ea}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{Ea}{RT_{\alpha,i}} \right]$$

Халаалтын хурдны логарифм ($\ln \beta$)-ийг температурын урвуу утга ($1/T$)-д харьцуулсан харьцаа нь $-1.052E_a/R$ -тай тэнцүү налуу шугам юм.

ГУРАВДУГААР БҮЛЭГ. ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

3.1. Судалгаанд хэрэглэсэн нүүрсний дээжийн найрлага, шинж чанар

Судалгаанд хэрэглэсэн дээжүүдийн техникийн болон элементийн шинжилгээний дүнг 1-р хүснэгтээр харууллаа.

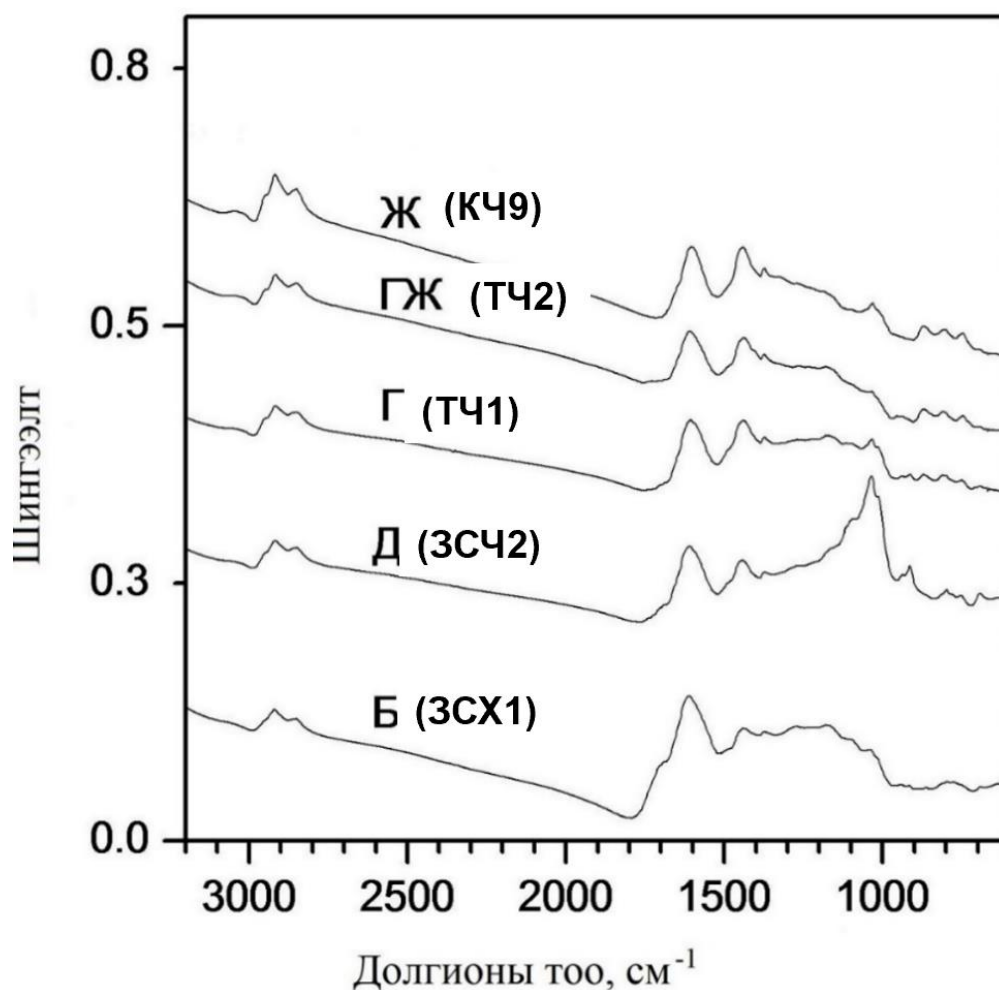
1-р хүснэгт. Нүүрсний техникийн ба элементийн шинжилгээ

Ордын нэрс	Код	Ангилал	A ^d , жин. %	V ^{daf} , жин. %	Элементийн найрлага, жин. %, daf					Н/С
					С	Н	N	S	O*	
<i>Зүүн Сибирийн сав газар</i>										
<i>Латынцев</i>	ЗСХ1	Б	7.7	44.8	72.0	5.1	1.1	0.3	21.5	0.85
<i>Бородин</i>	ЗСХ2	Б	6.5	44.7	71.0	4.9	0.7	0.3	23.1	0.83
<i>Саян-Партизан</i>	ЗСЧ1	Г	7.5	44.0	75.7	5.1	1.7	0.6	17.5	0.81
<i>Черемхов</i>	ЗСЧ2	Д	18.7	45.5	76.2	5.5	1.4	0.7	16.2	0.87
<i>Тувагийн сав газар</i>										
<i>Каа-Хем</i>	ТЧ1	Г	8.2	45.2	78.0	6.2	1.2	0.3	14.7	0.95
<i>Чадан</i>	ТЧ2	ГЖ	5.6	35.8	84.7	5.5	1.3	0.6	7.9	0.78
<i>Кузнецын сав газар</i>										
<i>Польсаев</i>	КЧ1	Г	5.7	42.3	82.9	6.0	2.3	0.30	8.5	0.87
<i>Усков</i>	КЧ2	ГЖ	3.4	38.7	85.4	5.9	1.1	0.30	7.3	0.83
<i>Распадын уурхай</i>	КЧ3	ГЖ	6.3	38.7	86.6	5.7	1.0	0.70	6.0	0.79
<i>Кировын нэрэмжит уурхай</i>	КЧ4	ГЖ	3.8	40.6	85.5	6.1	1.1	0.30	7.0	0.86
<i>Распадын мөргөөцөг</i>	КЧ5	ГЖ	9.6	38.4	86.7	5.5	1.1	1.20	5.5	0.76
<i>Ерунаков</i>	КЧ6	Ж	11.2	34.5	87.5	5.6	0.9	0.50	5.5	0.77
<i>Коксын хэсэг</i>	КЧ7	К	7.0	19.4	90.0	4.6	2.0	1.40	2.0	0.61
<i>Коксын хэсэг</i>	КЧ8	ОС	6.1	20.6	89.6	4.8	1.9	0.30	3.4	0.64
<i>Чертийн</i>	КЧ9	Ж	25.9	37.5	86.0	5.8	2.7	0.5	5.0	0.85
<i>Монгол улсын нүүрс</i>										
<i>Багануур</i>	МХ1	Б	5.1	44.7	70.9	5.2	1.0	0.5	22.4	0.88
<i>Шивээ-Овоо</i>	МХ2	Д	18.7	44.8	73.1	4.3	1.0	0.9	20.7	0.71
<i>Нарийнсухайт</i>	МЧ1	ГЖ	6.8	36.1	84.4	4.7	1.6	1.0	8.3	0.67
<i>Тавантолгой</i>	МЧ2	КЖ	8.2	27.7	87.8	5.2	1.2	0.4	5.4	0.71

*Хүчилтөрөгчийн агуулгыг зөрүүгээр тооцоолсон

Нүүрстөрөгчийн агуулга 71.0-аас 90.0%, хүчилтөрөгч 2.0-23.1%, дэгдэмхий бодисын гарц 19.4- 45.5% байна. Эдгээр нүүрс нь хүхэр, азотын агуулга нь харьцангуй багатай, мөн эрдэс бодис (4 сорьцоос бусад нь 10 %-иас доогуур)-ын бага байгаа ба энэ нь дулааны уусгалтын процесст үзүүлэх сөрөг нөлөөллийг багасгаж байгаа юм. Ерөнхийдөө хүрэн нүүрснүүд нь үнс өндөртэй, үнсний агуулга ч бас ихтэй байна.

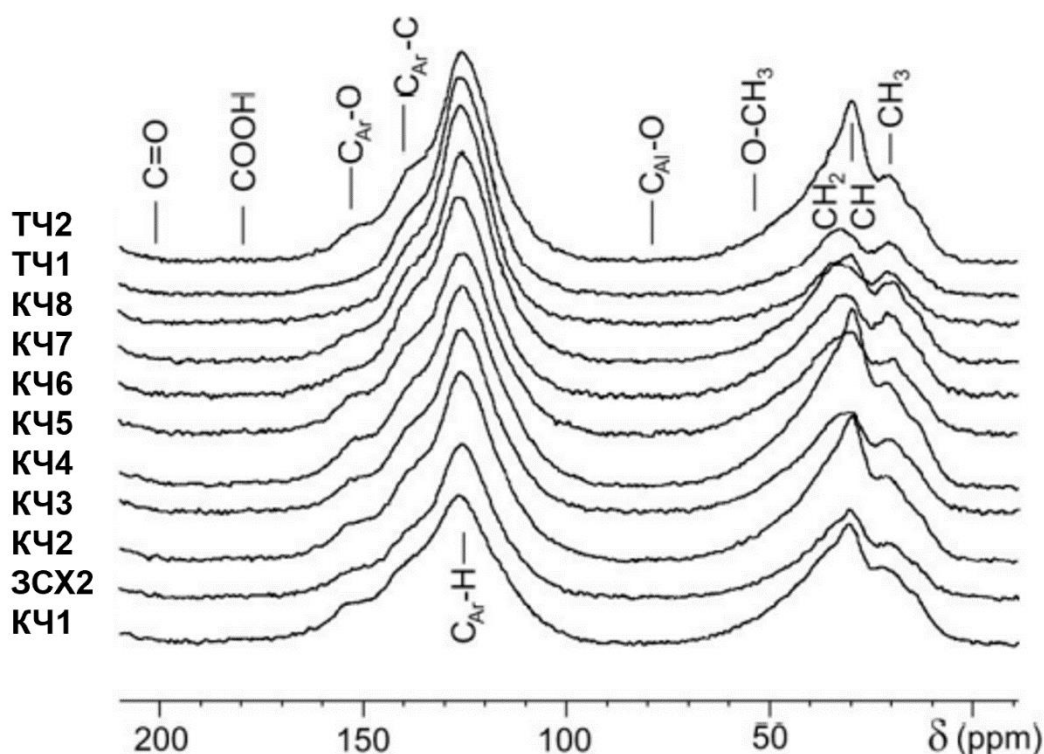
Нүүрсний дээжийг Нил улаан туяаны (НУТ) спектр, Цөмийн соронзон резонанс (ЦСР)-ын спектр болон термогравиметрийн аргаар судалж шинж чанарт үнэлгээ өгөхийг зорилоо. Судалгаанд хамрагдсан нүүрснээс сонгон эх дээжийг нь НУТ, Хатуу биеийн ЦСР-ын аргаар судалж, нүүрсний молекулын бүтэц, фрагментуудын найрлага зэргийг тогтоолоо. НУТ-ны спектрт нүүрсний ароматик фрагментыг илэрхийлдэг устөрөгч (H_{ar}) ба нүүрстөрөгч (C_{ar})-ийн ароматикжилтийн индекс, алкил гинжин холбооны уртыг илэрхийлдэг CH_3/CH_2 бүлгийн агуулгын харьцааг тодорхойлов. Зарим дээжийн НУТС-ийг 16-р, ^{13}C ЦСР-ын спектрийг 17-р зургаар харууллаа.



16-р зураг. Зарим нүүрсний эх дээжийн нил улаан туяаны спектр

Нил улаан туяаны спектрийн 2950–2750 см^{-1} , 1440–1450 ба 1375 см^{-1} мужуудад ханасан C-H холбооны валентын ба деформацийн хэлбэлзлийн шингээлтүүд илэрсэн байна. Спектрийн 3030 см^{-1} , 1600 см^{-1} ба 700–900 см^{-1} мужууд дахь шингээлтүүд нь нүүрсний ароматик бүтцэд хамаарна. 700–900 см^{-1} ба 1000-1300 см^{-1} мужууд дахь шингээлтийн харьцангуй эрчим нь нүүрсний төрлөөс хамаарах ба нүүрсэнд агуулагдах Si-O ба Al-O бүхий холбоотой силикатын ба алюмосиликатын эрдсүүдээс үүдэлтэйгээр илүү тодорхой гаргах боломжгүй юм. Шингээлтийн 1700–1750 см^{-1} мужид карбонилийн, карбоксилийн ба нийлмэл эфирийн буюу хүчилтөрөгч агуулсан бүлгүүдийн сул шингээлт ажиглагдлаа. Тослог (КЧ9) нүүрсэнд эдгээр бүтцүүд тодорхой гараагүй болно. Нил улаан туяаны спектрийн шинжилгээнээс харахад доод шатны нүүрсний органик цулд голчлон алифатик болон хүчилтөрөгч агуулсан нэгдлүүд зонхилж байсан бол ТЧ2 ба КЧ9 маркийн чулуун нүүрсэнд ароматик бүтэц голлож байв.

Хатуу биеийн ^{13}C ЦСР-ын аргаар дээжүүд дэх молекул бүлгийн нүүрстөрөгчийн хуваарилалт, түүн дотор ароматик ба алифатик нүүрстөрөгч, карбоксил, фенол, спиртийн ба метоксил бүлгийн эзлэх хувь зэргийг тогтоосон ба зарим дээжийн спектрийг 17-р зурагт харууллаа.



17-р зураг. Зарим дээжийн ^{13}C ЦСР-ын спектрууд

НУТС ба ЦСР-ын спектрийн дүнд холбогдох аргачлалын дагуу тооцоо хийж, гарган авсан молекул бүтцийн үзүүлэлтүүдийг 2-р хүснэгтээр харууллаа.

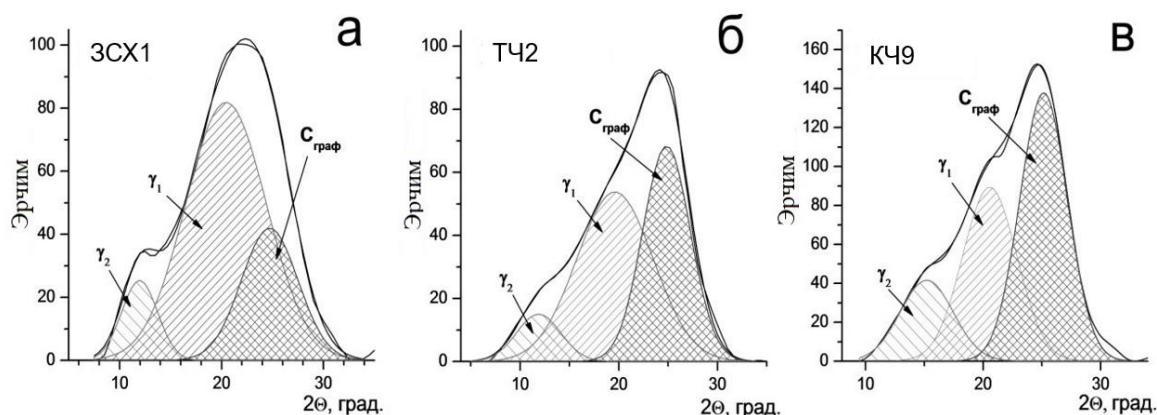
2-р хүснэгт. НУТ ба ЦСР-ын спектр дээр үндэслэн гаргасан нүүрсний молекул бүтцийн үзүүлэлтүүд

Дээж	НУТС-ийн өгөгдлүүд			¹³ C ЦСР-ын спектрийн өгөгдлүүд								
	C _{ар}	H _{ар}	CH ₃ / CH ₂	CH ₃	CH ₂ + CH	O- CH ₃	C- O-C	Ar- H	Ar-C	Ar- O	COOH+ C=O	f _a
				0-25	25-51	51- 67	67- 93	93- 129	129- 148	148- 171	171-235	
ЗСХ1	0.65	0.17	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-	0.58
ЗСХ2	-	-	-	0.40	28.34	3.2	4.58	39.5	12.79	5.42	5.79	0.58
ЗСЧ	0.65	0.19	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ТЧ1	0.67	0.21	0.30	2.86	26.34	3.13	0.60	31.4	32.36	2.65	0.70	0.66
ТЧ2	0.69	-	-	2.54	27.3	0.93	0.29	47.2	19.0	2.65	0.15	0.69
КЧ1	0.67	0.22	0.27	2.19	26.93	1.37	0.07	39.2	24.96	4.55	0.74	0.69
КЧ2	0.71	0.29	0.24	2.59	26.44	0.89	0.06	47.2	17.81	4.73	0.28	0.70
КЧ3	0.73	0.31	0.29	2.79	23.97	0.62	0.24	49.8	18.70	3.71	0.15	0.72
КЧ4	0.67	0.23	0.25	2.92	27.75	1.72	0.05	43.3	18.03	5.72	0.49	0.67
КЧ5	0.74	0.31	0.18	3.00	22.49	1.50	0.21	46.9	21.99	3.35	0.51	0.72
КЧ6	0.73	0.28	0.24	3.20	22.41	0.61	0.12	53.7	16.99	2.78	0.17	0.74
КЧ7	0.83	0.46	0.29	4.03	11.74	0.69	0.06	65.0	15.72	2.05	0.68	0.83
КЧ8	0.82	0.45	0.30	3.75	13.38	0.61	0.16	64.5	15.57	1.78	0.23	0.82
МХ	0.66	0.19	0.29	0.43	26.56	3.27	5.93	35.5	18.39	4.79	5.12	0.59
МЧ1	0.76	0.36	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
МЧ2	0.76	0.41	0.23	3.47	17.9	0.61	0.14	59.1	16.3	2.28	0.20	0.77

Хүснэгтээс харахад нүүрсний насжилт дээшлэх тутам түүний ароматикжилт (f_a) 0.58-аас 0.83, ароматикжилтийн индекс устөрөгчөөр тооцоноор (H_{ар}) 0.17-оос 0.46 болтлоо өссөн нь харагдаж байгаа бол алифатик фрагментүүд дэх метилений бүлгийн хэмжээ метилийн бүлэгтэй харьцуулахад нэмэгдсэн байна. Өөрөөр хэлбэл CH₃/CH₂-ийн харьцаа 0.28-өөс 0.18 болтлоо буурчээ.

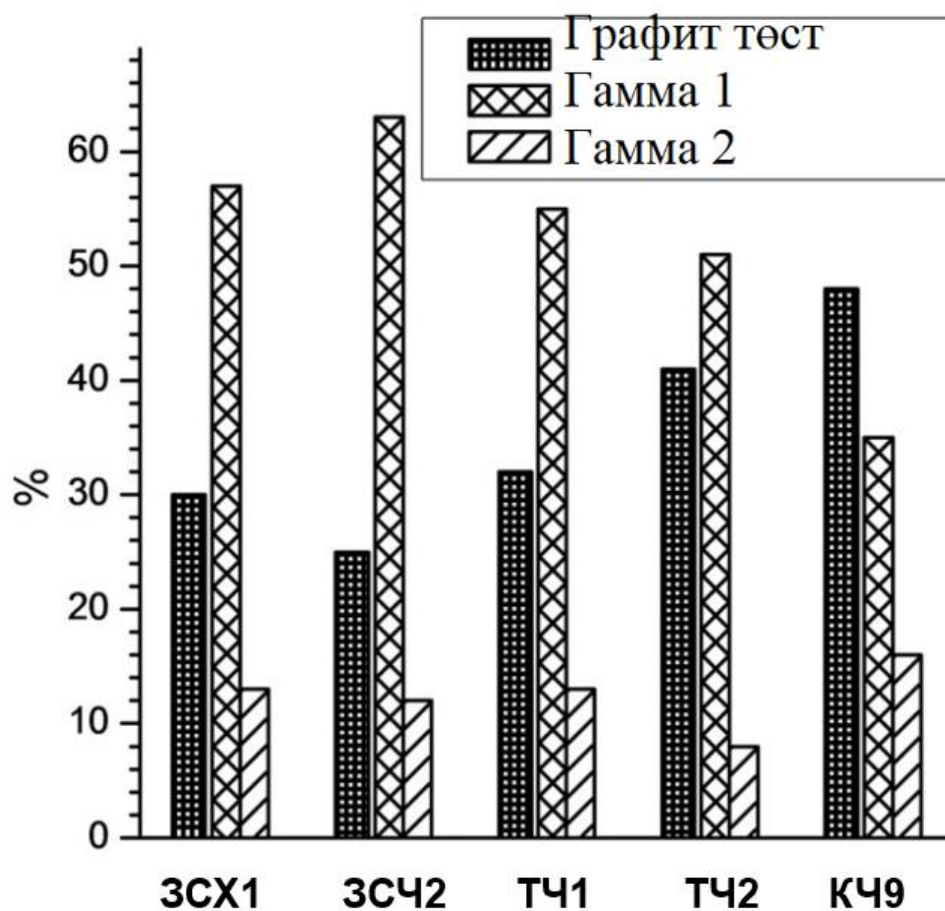
Рентген дифрактометрийн шинжилгээгээр нүүрсний орон зайн бүтцийн онцлогийг тодорхойлсон ба дифрактограммаас харахад 2 тета өнцгийн 7-34° ба 34-52°-ийн мужид нүүрсний органик массын тодорхой дэс дараатай фрагментүүдтэй холбоотой өргөн рефлекс гарсан байна. ЗСХ1, ТЧ2 ба КЧ9

маркийн нүүрсний 2 тета өнцгийн 7-34° муж дахь ассиметрик рефлексийг задалж үзэхэд Гауссын тархалтын гурван муруй (18-р зураг) харагдаж байна.



18-р зураг. Зарим нүүрсний дифрактограммын фрагментүүд

Тархалтыг харахад хавтгай полиароматик молекулууд агуулсан 25° утгад максимум бүхий дэс дараатай, графитын төрлийн бүтэцтэй нэг, ойролцоогоор 17-18° ба 8-11° утгуудад максимумтай, дэс дараа багатай 2 муруй байна. Нүүрсний орон зайн бүтцийн найрлагыг график хэлбэрээр 19-р зурагт үзүүллээ.



19-р зураг. Нүүрсний орон зайн бүтцийн найрлага

Энэхүү зургаас үзэхэд доод шатны нүүрсний органик массын эмх замбараагүй бүтэц бүхий хэсгийн хэмжээ 75 % хүрч байсан бол энэ үзүүлэлт КЧ9 маркийн нүүрсэнд 52 % орчим байгаа буюу нөгөө талаас дэс дараатай полиароматик багцын хэмжээ 48 % орчим байна. Түүнээс гадна дэс дараа хамгийн багатай хэсгийн хэмжээ 8-16 % хооронд хэлбэлзэж байна. Графит төст буюу эмх замбараатай бүтцийн үзүүлэлтүүдийг 3-р хүснэгтээр харууллаа. Хүснэгтээс үзэхэд графит төст хэсгийн нэгж дэх үе хоорондын зай 3.57-3.7 Å хооронд хэлбэлзэж байна. Харин нүүрсжилтийн зэрэг ихсэх тутам нэгж дэх графен маягийн үеийн тоо 3.7-4.4, түүний диаметр 15.1- 20.1 Å болтлоо өсөж байна.

3-р хүснэгт. Нүүрс дэх графит төст хэсгийн бүтцийн үзүүлэлтүүд

Нүүрсний төрөл	Графит төст хэсгийн бүтцийн үзүүлэлтүүд			
	d_{002} , Å	L_c , Å	n	L_a , Å
ЗСХ1	3.67	10.1	3.7	15.9
ЗСЧ2	3.67	10.2	3.8	18.0
ТЧ1	3.70	11.5	4.1	18.6
ТЧ2	3.64	12.1	4.3	19.1
КЧ9	3.57	12.3	4.4	20.1

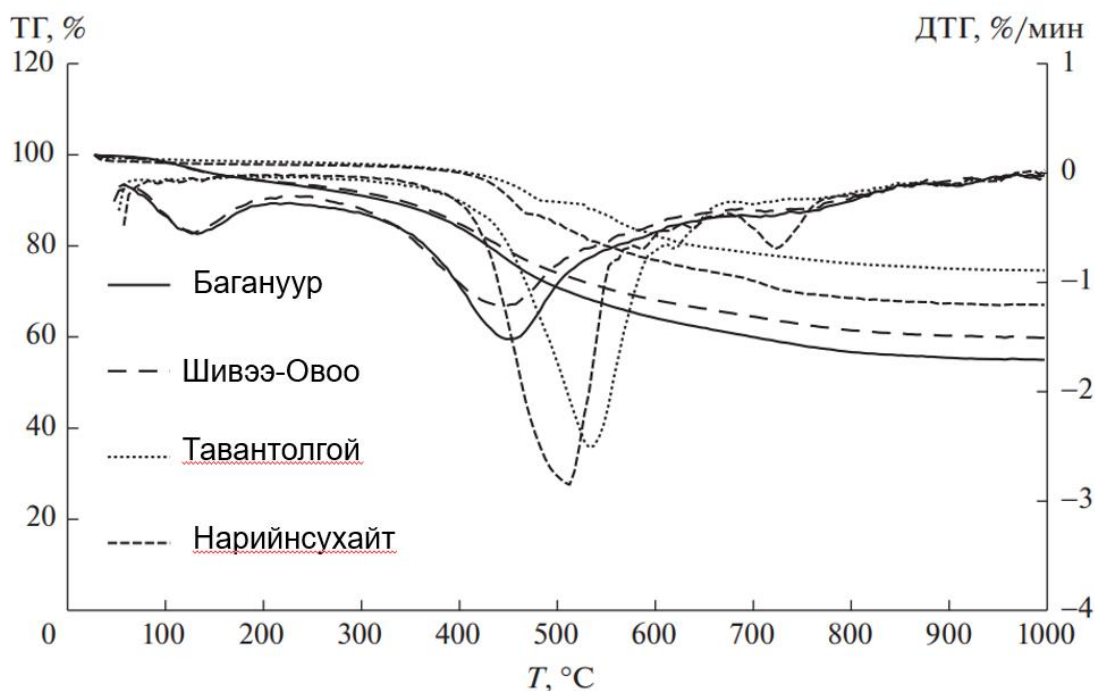
D_{002} – нэгж дэх үе хоорондын зай, L_c – нэгжийн зузаан, n – нэгж дэх үеийн дундаж тоо, L_a – үеийн диаметр

Эмх замбараатай байдал багатай бүтэц буюу гамма 1 нэгжүүд нь сэвсгэр маягийн аморф бүтэцтэйгээрээ онцлог байсан ба нэгж дэх үе хоорондын зай 6.1-6.8 Å хооронд хэлбэлзэж байгаа тул уусгагчтай урвалд ороход эхний ээлжид сэвсгэр маягийн фрагментүүд түрүүлж урвалд орох магадлалтай. Мөн эмх замбараатай графит төст компонентүүдийн агуулга нүүрсний ароматикжилтийн хэмжээг давхар илтгэдэг гэж үздэг [39].

Ароматикийн үзүүлэлтээс үзэхэд ЗСХ1 ба ЗСЧ2 нүүрсний нүүрстөрөгчийн ароматик атомуудын хагас нь графит төст компонентын бүрэлдэхүүнд орж байсан бол нүүрсжилтийн зэрэг өндөртэй КЧ9 маркийн нүүрсний хувьд ароматик нүүрстөрөгчийн ихэнх нь буюу ойролцоогоор 75 % нь графит төст компонентын найрлагад, дөнгөж 25 % нь эмх замбараа багатай хэсгийн найрлага бүтцэт орж байна.

Судалгаанд хэрэглэсэн зарим ордын нүүрсний дулааны задралыг термогравиметрийн аргаар судалж термогравиметр (ТГ)-ийн ба

дифференциал термогравиметр (ДТГ)-ийн шинжилгээний дүнг 20-р зургаар илэрхийллээ.



20-р зураг. Зарим ордын дээжийн термогравиметрийн ТГ ба ДТГ муруйнууд

ТГ ба ДТГ муруйнаас харахад нүүрсний задралын температурыг 3 үндсэн муж болгон хувааж болох ба гарсан дүнг 4-р хүснэгтээр харууллаа.

4-р хүснэгт. Судалгаанд авсан дээжийн термогравиметрийн шинжилгээний өгөгдлүүд

Дээж	Температурын муж, °C	T _{макс} , °C	V _{макс} , %/мин	Жингийн алдагдал		1000 °C дэх коксын үлдэгдэл, daf-д, %
				%	daf-д, %	
Багануур	30-239	110	-0.65	6.90	7.3	55.0
	239-655	440	-1.61	31.37	33.2	
	655-1000	-	-	6.67	7.1	
Шивээ-Овоо	30-254	110	-0.66	6.86	8.4	59.9
	254-653	440	-1.29	27.23	33.5	
	654-1000	-	-	6.13	-	
Нарийнсухайт	30-335	-	-	2.6	2.8	67.1
	335-738	510	-3.00	27.37	29.4	

	738-1000	-	-	2.91	3.1	
Тавантолгой	30-385	-	-	3.20	3.5	74.7
	385-700	527	-2.80	18.42	20.2	
	700-1000	-	-	3.72	4.1	

1) Багануур ба Шивээ-Овоогийн нүүрсний дулааны задралын эхний муж болох 30-239 °C ба 30-254°C-ийн температурын мужид чийг, шингээгдсэн хий ялгарах ба жийнгийн алдагдал 6.9% орчим байна. Чулуун нүүрсний хувьд дээрх заасан температурын мужид харьцангуй тогтвортой байна.

2) 2-р муж буюу үе шат нь өндөр хурдтай ялгарах дэгдэмхий бодис бүхий нүүрсний органик цулын идэвхтэй задралын процесстой тохирч байна. Энэ үе дэх жингийн үндсэн алдагдал Тавантолгойн нүүрсэнд 18.4 % байгаа бол Багануурын хүрэн нүүрсний хувьд 31.4% байна. Нүүрсжилтийн зэрэг өсөхийн хэрээр үндсэн задралын хамгийн өндөр температур шилжиж байна. Өөрөөр хэлбэл, энэ үзүүлэлт хүрэн нүүрсний хувьд 440 °C, Тавантолгойн хувьд 527 °C (87°C-ээр илүү өндөр) байгаа (4-р хүснэгт) бөгөөд энэ нь мөн энэ дарааллын дагуу халуун задралын процессын үед нүүрсний урвалын идэвхийн мэдэгдэхүйц буурахыг харуулж байна.

Задралын гурав дахь мужид органик бодис харьцангуй хурд багатай буюу удаанаар задралд орно. Метаморфизмын доод шатны коксждоггүй нүүрс болох Багануур ба Шивээ-Овоо нь коксждог нүүрс Нарийнсухайт ба Тавантолгойтой харьцуулахад илүү гүн задралд орсон. Багануурын нүүрсний коксын үлдэгдэл 55.0% байсан бол Тавантолгойнх 74.7% байна.

Термогравиметрийн өгөгдөлд тулгуурлан задралын кинетик үзүүлэлтүүдийг тодорхойлов. Дэгдэмхий бодисын ялгарах процессын үндсэн кинетик параметруудийн тооцоог Коутс–Редферны (КР) загварчлагдсан (model-fitting) ба Озава–Флинн– Уоллын (ОФУ) чөлөөт (model-free) загваруудыг ашиглан гүйцэтгэв. Бодисын урвалын идэвх нь идэвхжилийн энергийн хэмжээгээр тодорхойлогдоно. Өөр өөр кинетик аргуудыг ашиглах нь идэвхжилийн энерги болон бусад кинетик үзүүлэлтүүдийн илүү үндэслэлтэй утгыг олж авах боломж олгодог.

Багануур ба Шивээ-Овоогийн нүүрсний идэвхжилийн энергийг тооцоолон 5-р хүснэгтэд үзүүлсэн бөгөөд тооцооны дүнгээс харахад нь идэвхжилийн энерги нь хувирлын зэргийн өсөлтийг даган тасралтгүй өсөж байв. Багануурын

нүүрснийх 50-аас 203 кЖ/моль, Шивээ-Овоогийнх 75-аас 210 кЖ/моль хүртэл өсөж байлаа.

5-р хүснэгт. Коутс-Редферны аргаар тодорхойлсон кинетик үзүүлэлтүүд, $R^2 \geq 0.889$

Дээж	Муж	Температурын муж, °C	Идэвхжилийн энерги, кЖ/моль	Хувирлын зэрэг
Багануур	I	157-287	50	0.099-0.188
	II	297-487	161	0.197-0.620
	III	497-707	203	0.642-0.896
Шивээ-Овоо	I	142-302	75	0.097-0.206
	II	312-490	146	0.16-0.627
	III	502-722	210	0.651-0.904
Нарийнсухайт	I	372-412	76	0.097-0.136
	II	421-462	252	0.155-0.353
	III	473-533	100	0.391-0.573
	IV	540-733	154	0.586-0.904
Тавантолгой	I	348-407	75	0.100-0.152
	II	417-479	264	0.166-0.378
	III	490-628	156	0.388-0.765
	IV	638-758	164	0.780-0.906

Харин Нарийнсухайт ба Тавантолгойн чулуун нүүрсний хувьд хувирлын зэрэг $\alpha = 0.353$ (462°C) ба 0.378 (479°C) хүрсний дараа идэвхжилийн энергийн бууралт ажиглагдаж байв. Идэвхийн энерги буурч буй температурын интервал нь Нарийнсухайтын нүүрсний хувьд Тавантолгойтой харьцуулахад ойролцоогоор 2 дахин бага байв. 6-р хүснэгт дэх өгөгдлөөс харахад хувирлын зэрэг 0.1-0.9 буюу 10-аас 90 % хүртэлх өөрчлөлтөд харгалзах идэвхжилийн энерги (E_a) нь 33-аас 350 кЖ/моль (Багануурын нүүрс), 30-386 кЖ/моль (Шивээ-Овоо), 119-398 кЖ/моль (Нарийнсухайт), 126-475 кЖ/моль (Тавантолгой), харин давтамжийн коэффициент ($\ln A$) нь 0.8-37.8; 5.7 - 41.5; 17.7 - 48.1; 20.4 – 52.7 с^{-1} тус тус байна. Тооцоолсон утгууд нь корреляцийн өндөр коэффициентийг ($R^2 \geq 0.997$) харуулж байсан ба туршилтын өгөгдөлтэй сайн тохирч байв. Пиролизын үеийн идэвхжилийн энергийн мэдэгдэхүйц өөрчлөлт нь явагдах урвалын хязгаарын өөрчлөлтийг харуулж байгаа ба энэ нь нүүрсний олон компонент болон полифункциональ найрлагатай холбоотой.

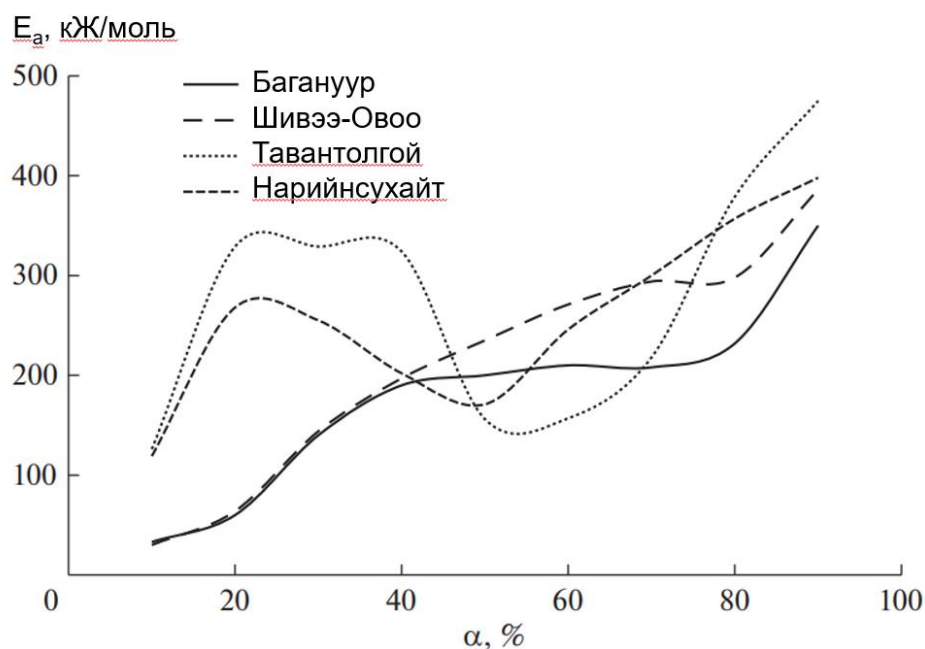
Гарган авсан үр дүнгүүд нь [40] хэвлэлийн тоймд дурдагдсан утгын хүрээнд багтаж байна.

6-р хүснэгт. Нүүрсний пиролизын идэвхжилийн энерги, $R^2 \geq 0.997$

α^*	Багануур		Шивээ-Овоо		Нарийнсухайт		Тавантолгой	
	E_a , кЖ/моль	$\ln A$, c^{-1}	E_a , кЖ/моль	$\ln A$, c^{-1}	E_a , кЖ/моль	$\ln A$, c^{-1}	E_a , кЖ/моль	$\ln A$, c^{-1}
0.1	33	0.8	30	5.7	119	17.7	126	20.4
0.2	60	7.2	64	9.3	268	41.1	329	52.0
0.3	140	20.4	144	22.0	255	37.3	329	49.3
0.4	190	28.4	197	29.5	202	26.6	324	46.7
0.5	200	28.2	235	34.0	171	20.3	156	17.2
0.6	210	28.3	271	37.6	246	30.1	157	16.5
0.7	208	25.8	294	38.2	300	36.7	218	24.2
0.8	232	26.7	298	35.0	357	43.5	379	42.1
0.9	350	37.8	386	41.5	398	48.1	475	52.7

α - нүүрсний харьцангуй хувирлын зэрэг

21-р зурагт нүүрсний дулаан задралын зэрэг (α)-ээс хамаарсан идэвхжилийн энерги (E_a)-ийг тооцоолсон утгыг харууллаа.



21-р зураг. Дулааны боловсруулалтын үеийн идэвхжилийн энерги ба хувирлын зэргийн хамаарал

Багануур ба Шивээ-Овоогийн хүрэн нүүрсний хувьд халуун задралын эхний үе идэвхжилийн энергийн бага утгад эхэлж байгаа нь юуны түрүүнд

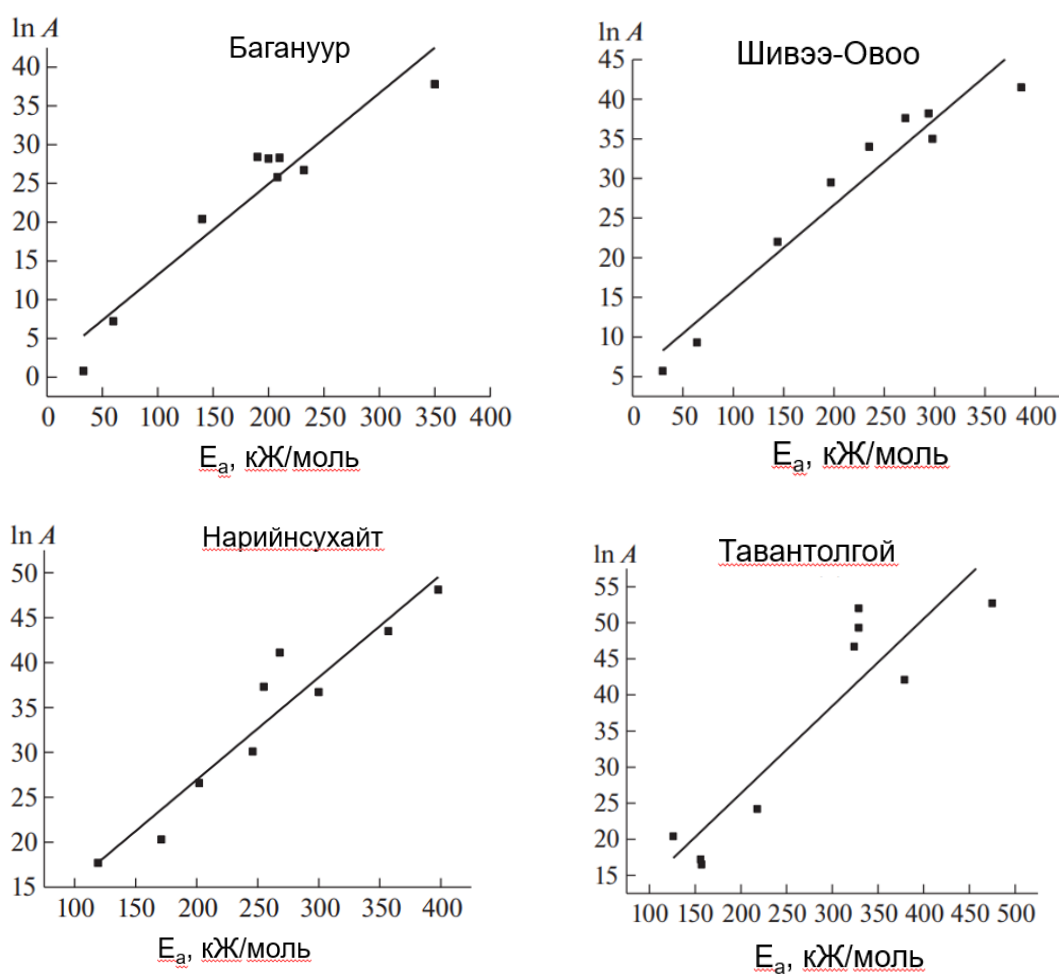
нүүрсэнд агуулагдах хүчилтөрөгчийн хамгийн сул холбооснууд тасарсантай холбоотой байж болох юм. Температур нэмэгдэхийн хэрээр дэгдэмхий бодис үүсэх органик цулын задрал нь улам их идэвхжилийн энергийн хүчээр явагддаг ба цаашид илүү их халуунд тэсвэртэй молекулын хэсгүүд задралд оролцдог.

Нарийнсухайт ба Тавантолгойн чулуун нүүрсний дулааны задрал нь илүү нарийн төвөгтэй кинетик муруйгаар тодорхойлогддог. Хүрэн нүүрстэй харьцуулахад задрал эхний үе идэвхжилийн энергийн өндөр утгад эхэлдэг. Энэ нь магадгүй чулуун нүүрс нь харьцангуй бага хүчилтөрөгч агуулдагтай холбоотой байж болох бөгөөд эхний шатанд аль хэдийн хүчтэй C-C алифатик холбоо задарч эхэлдэг. Температур нэмэгдэхийн хэрээр ароматик фрагментуудын хоорондох илүү хүчтэй гүүрэн холбоонууд задардаг. Задралын дараагийн үе шат идэвхжилийн энергийн бууралттай явагддаг. Тавантолгойн нүүрсний задралын үед энэ үе шат нь $\alpha = 0.4$ хүрсний дараа эхэлдэг бол Нарийнсухайтын хувьд $\alpha = 0.2$ -ийн дараа эхэлдэг.

Хүрэн нүүрстэй харьцуулахад чулуун нүүрсний термолизын кинетикийн онцлогийн нэг тайлбар бол чулуун нүүрсний органик цулын задрал нь ихээхэн хэмжээний поликонденсацлагдсан ароматик молекулууд болон олигомерууд үүсгэдэгтэй холбоотой байж болох юм. Дэгдэмхий бодисын агуулга бага учир чулуун нүүрсний хайлмал битумтэй хамт нүүрсний хатуу жижиг хэсэг дисперслэгдсэн хөдөлгөөнт шингэн полимер масс үүсдэг. Термолизын шингэн фазад шилжихэд шинэ хатуу бүтээгдэхүүн болох хагас кокс үүсэж поликонденсацийн үйл явц ихээхэн эрчимжиж байна. Нүүрсний полимер масс дахь урвалын үед нүүрсний задрал явагдан шингэн фазын өөрчлөлт болон шинэ хатуу фазын үүсэл явагддаг. Хэрэв НОЦ-ын халуун задралын эхний үе шатанд задралын процесс давамгайлж идэвхжилийн энерги нэмэгдэж байсан бол бага идэвхжилийн энергитэй явагддаг экзотермик [40] поликонденсацийн процесс эрчимжин шингэн фаз руу шилжих урвал явагдан полимер масс хуримтлагдсан. Полимер төлөвт орших температурын хүрээ нь метаморфизмын янз бүрийн үе шаттай нүүрсний хувьд өөр өөр байдаг. Федорова [41]-ийн судалгааны үр дүнгээр Тавантолгойн нүүрс 429 °C температурт зөөлөрч эхэлдэг бол 499 °C-т полимер масс хатуурч байгаа нь идэвхжилийн энергийн бууралттай термолизын шатны температурын интервалтэй бараг тохирч байна. Метаморфизмын зэрэг багатай Нарийнсухайтын нүүрсний хувьд идэвхжилийн энергийн динамикаас харахад бараг хоёр дахин бага байна. Полимер масс хатуурахад нүүрсний жижиг

хэсгүүд үүссэн хагас коксын бүтцэд шилждэг. Температур нэмэгдэхийн хэрээр термолизын цаашдын урвалууд идэвхжилийн энергийн мэдэгдэхүйц өсөлттэй хатуу фазад хүрэн нүүрсний хатуу фазын задралтай нэгэн адил явагддаг.

Полимер төлөвийн температурын интервал дахь чулуун нүүрсний халуун задралын үе болон идэвхжилийн энергийн бууралттай шинэ хатуу фазын үүсэлт нь хийн фазад ялгарсан нүүрсний жижиг хэсгүүдийн поликонденсацлагдсан ароматик шингэн молекулуудын диффузын нөлөөнөөс үүдэлтэй байж болно. Идэвхжилийн энергийг дангаар нь тодорхойлох аргууд нь бүрэн дүүрэн үр дүнг өгдөггүй гэдгийг тэмдэглэх хэрэгтэй. Үүний гол шалтгаан нь үндсэн кинетик параметруудийг тооцоолох загварыг хялбарчлахын тулд янз бүрийн ойролцоо тооцоолол, таамаглалыг ашиглах явдал юм. Үүнтэй холбогдуулан нүүрсний термолизын идэвхжилийн энергийг тодорхойлох хэд хэдэн аргыг ашиглах нь илүү найдвартай үр дүнд хүрэхэд хувь нэмэр оруулдаг.



22-р зураг. Нүүрсний дулааны задралын идэвхжилийн энергийн коэффициентоос хамаарсан хамаарал

Коутс Редфер ба Озава Флинн Уоллын аргуудаар нүүрсний пиролизын идэвхжилийн энергийн утгыг тооцсон үр дүнгийн харьцуулахад (5 ба 6-р хүснэгтүүд) ойролцоо ижил нөхцөлд идэвхжилийн энергийн Коутс Редфер аргаар утга Озава Флинн Уоллын аргаар тооцсоноос 20-30% бага, түүнчлэн корреляцийн коэффициентын квадрат ч бас бага байгааг харуулж байна. Үүний зэрэгцээ хоёр арга аль аль нь нүүрсний задралын дундаж температурын мужид идэвхжилийн энергийн буурч байгаа нь харагдаж байна. Озава Флинн Уоллын аргаар гарган авсан туршилтын үр дүнгийн корреляцийн өндөр утга ($R^2 \geq 0.997$) нь сонгосон нөхцөлд нүүрсний пиролизын кинетик үнэлгээнд чөлөөт загварын аргыг ашиглах боломжтойг харуулж байна.

22-р зургаас харахад бүх нүүрсний хувьд энэхүү хамаарал дараах шугаман регрессийн тэгшитгэлээр илэрхийлэгдэж байна: $\ln A = a + bE$, a ба b нь туршилтын тогтмолууд. Хамгийн бага квадратын аргаар гарган авсан a ба b тогтмолуудын тоон утгууд ба харгалзах корреляцийн коэффициентыг 7-р хүснэгтэд үзүүлэв.

7-р хүснэгт. Нүүрсний дулааны задралын процессын компенсацийн эффектийн тэгшитгэл дэх туршилтын тогтмолууд

Дээж	Компенсацийн эффектийн тогтмол		Корреляцийн коэффициент, R^2
	a	b	
Багануур	0.1172	1.4853	0.902
Шивээ-Овоо	0.1081	5.0424	0.929
Нарийнсухайт	0.1140	4.1505	0.896
Тавантолгой	0.1210	2.1519	0.809

Корреляцийн өндөр коэффициенттой хамаарал нь нүүрсэн дэх тодорхой молекул бүлгийн янз бүрийн агуулга болон тэдгээрийн халуун задралын харилцан адилгүй идэвхжилийн энергитэй холбоотой байж болох кинетик компенсацийн эффект байгааг харуулж байна.

3.2. Дулааны уусгалтын судалгаа

Дулааны уусгалтын судалгааг 1-метилнафталины орчинд явуулж гарган авсан дүнг 8-р хүснэгтээр харууллаа.

8-р хүснэгт. 1-метилнафталины орчинд нүүрсийг дулааны уусгалтад оруулсан туршилтын дүн (урвалын хугацаа 1 ц.)

Нүүрс	Т _{урвалын} , °C	Нүүрсний хувирал, жин. %	Бүтээгдэхүүний найрлага, жин.%, зуурмагт тооцсоноор		
			Толуолд уусдаг	Хинолинд уусдаг	Хинолинд үл уусах
ГЖ	300	11	-	-	-
ГЖ	350	25	-	-	-
ГЖ	380	50	73	84	16

Туршилтыг ГЖ маркийн нүүрс дээр 300, 350 ба 380 °C температурт явуулсан ба 300 болон 350 °C-ийн температурт нүүрсний хувирлын зэрэг 11-25 % буюу харьцангуй бага байсан тул үүссэн бүтээгдэхүүн дэх толуол (α) болон хинолинд (α_1) уусдаггүй бодисын хэмжээг тооцох шаардлагагүй гэж үзээд цаашдын туршилтыг зөвхөн 380 °C температурт гүйцэтгэлээ. Уусгагчаар 1-метилнафталин, 1-метилнафталин ба N-метилпирролидоны 70:30 харьцаа бүхий холимог уусгагч, мөн тетралиныг ашигласан ба туршилтуудын дүнг 9-р хүснэгтээр харууллаа.

9-р хүснэгт. Төрөл бүрийн нүүрсийг янз бүрийн уусгагчийн орчинд дулааны уусгалтад оруулсан дүн (Т_{урвалын} 380 °C, хугацаа 1 ц.)

Төрөл	Уусгагч	Нүүрсний органик цулын хувирал, жин. %	Бүтээгдэхүүний найрлага, жин.%, зуурмагт тооцсоноор		
			Толуолд уусдаг	Хинолинд уусдаг	Хинолинд үл уусах
Б	1-метилнафталин	37	76	80	20
	1-метилнафталин + N-метилпирролидон (70:30)	37	71	80	20
	Тетралин	46.4	74.0	83.1	16.9
Д	1-метилнафталин	50	75	86	14
	1-метилнафталин + N-метилпирролидон (70:30)	15	73	75	25
	Тетралин	35	81	93.6	6.4
Г	1-метилнафталин	32	76	79	21
	1-метилнафталин + N-метилпирролидон (70:30)	24	70	76	24
	Тетралин	74.6	80.5	92.1	7.9
	1-метилнафталин	50	73	84	16

ГЖ	1-метилнафталин + N-метилпирролидон (70:30)	55	78	86	14
	Тетралин	59	77.2	87.1	12.9
Ж	Тетралин	60	78.3	89.0	11.0

1-метилнафталиныг уусгагчаар ашиглан халууны уусгалт явуулсан үед хүрэн нүүрсний органик массын хувирлын зэрэг 37 % байсан бол Д болон ГЖ маркийн нүүрсэнд эл үзүүлэлт 50 % болж өссөн ба хиолинд уусдаг хэсгийн хэмжээ 80-86 % байна. Харин 1-метилнафталин ба N-метилпирролидоны хольцыг уусгагчаар ашиглахад ГЖ маркийн нүүрснээс бусад төрлийн нүүрсэн дээр 1-метилнафталиныг уусгагчаар ашигласнаас илүү үр дүн гараагүй болно. Өөрөөр хэлбэл дээрх 1 метилнафталин дээр N-метилпирролидон нэмснээр уусгах чанарыг дээшлүүлж чадаагүй болно. Зарим судалгаанаас харахад [15], N-метилпирролидон нь нүүрсний дулааны уусгалтад маш сайн нөлөө үзүүлдэг дүн байгаа боловч 1-метилнафталин дээр 30 % орчим нэмсэн нь төдийлөн эерэг нөлөө үзүүлээгүй болно. Харин тетралины орчинд халууны уусгалтад оруулахад нүүрсний органик массын хувирлын зэрэг 1-метилнафталин хэрэглэснээс харьцангуй өндөр буюу халууны уусгалтад илүү сайн үр дүн өгч байна гэж үзлээ. Түүнчлэн хиолинд үл уусах фракцын (α_1) хэмжээ 6.4-16.9 % болтлоо буурсан ба хамгийн сайн үзүүлэлт доод шатны Д ба Г нүүрсний боловсруулалтын үед гарсан байна. ISO6791 стандартаар хөнгөн цагааны үйлдвэрлэлд ашигладаг пек дэх хиолинд үл уусах фракцын хэмжээ 6-16%, толуолд үл уусах бодисын хэмжээ 26-34 % байх ёстой бөгөөд тетралины орчинд халууны уусгалтад оруулсан нүүрснээс гарган авсан пек дээрх стандартын шаардлагыг хангаж байна.

3.3. Термогравиметрийн судалгаа

Судалгаагаар шинж чанарын хувьд ялгаатай уусгагчийн орчинд экстракт буюу пек төст бүтээгдэхүүнийг гарган авч шинж чанарыг 10 ба 11-р хүснэгтэд харууллаа.

10-р хүснэгт. Төрөл бүрийн уусгагчийн орчинд гарган авсан экстрактын шинж чанар

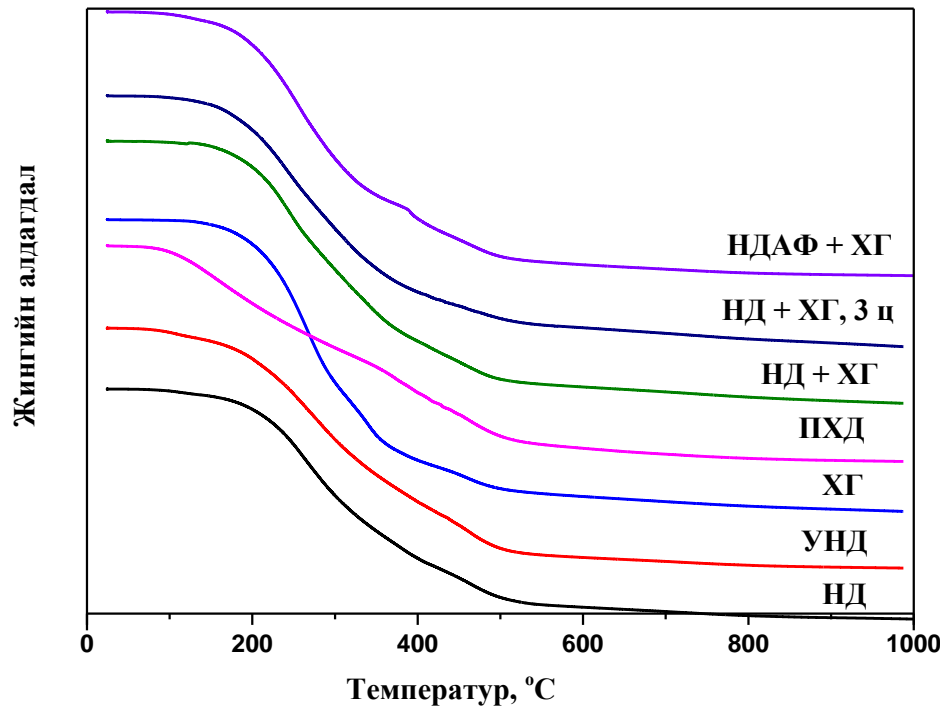
Уусгагчийн төрөл	T _{зт} ⁺ , °C	V ^{a**} , жин. %	Элементийн шинжилгээ, жин. % daf					Атомын харьцаа		
			C	H	N	S	O	H/C	N/C	O/C

НД	86	63.3	89.7	5.4	1.3	1.0	2.6	0.72	0.012	0.022
УНД	72	65.6	91.0	6.2	0.5	0.5	1.8	0.82	0.005	0.015
ХГ	88	73.2	90.3	7.4	0.6	0.9	0.8	0.98	0.006	0.007
ПХД	127	54.6	85.0	7.3	1.0	0.4	6.3	1.03	0.010	0.056
НД + ХГ	82	66.2	88.7	6.6	1.1	1.3	2.3	0.89	0.011	0.019
НД + ХГ, 3 ц	-	62.6	89.7	5.9	1.2	1.4	1.8	0.79	0.011	0.015
НДАФ + ХГ	104	67.3	90.1	6.3	0.8	0.8	2.0	0.84	0.008	0.017

* Зөөлрөх температур **Дэгдэмхий бодисын гарц

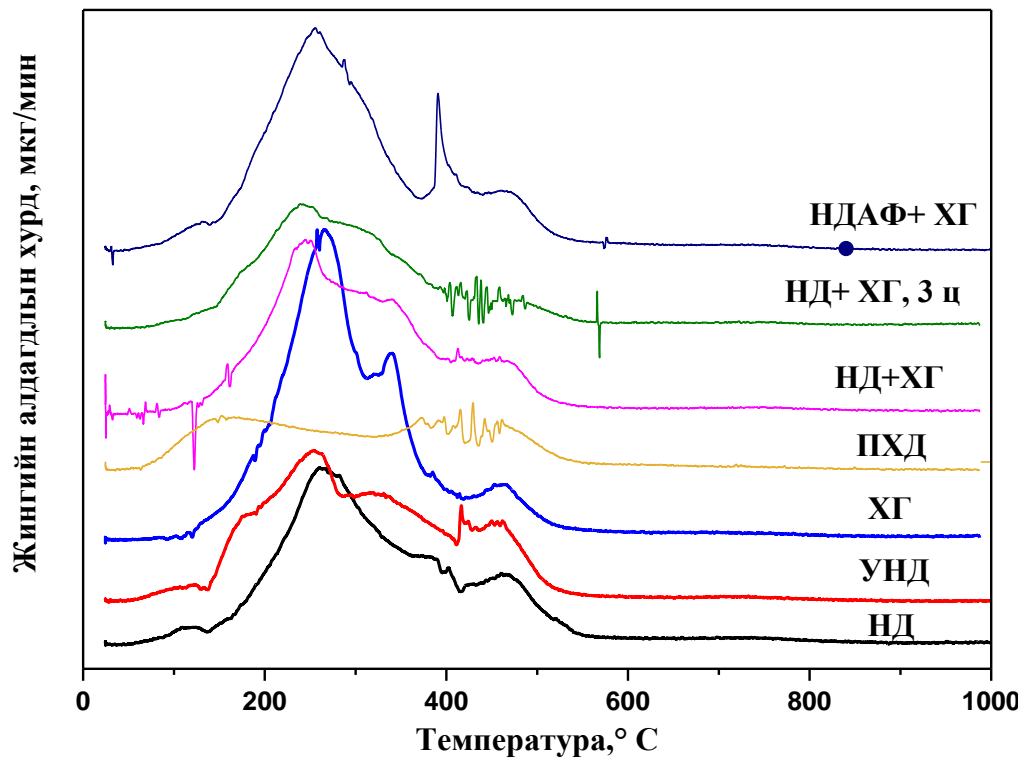
Гарган авсан экстрактын зөөлрөх температур 72-104 °С-ийн мужид хэлбэлзэж байсан бол дэгдэмхий бодисын хэмжээ 54.6 -73.2 % болж, эх дээжийн дэгдэмхий бодисын үзүүлэлтээс өссөн байна. Туршилтын явцад дэгдэмхий бодисын гарц бараг 2 дахин нэмэгдсэн ба энэ нь уусгалтын явцад деполимержих процесс сайн явагдсантай холбоотой гэж үзлээ. Хүчилтөрөгчийн хэмжээ 0.8-6.3 %, хамгийн бага агуулгатай нь ХГ-ийн экстракт байсан бол хамгийн өндөр үзүүлэлт нь пиролизын хүнд давирхай ашигласан үед гарсан байна. Н/С–ийн харьцаа 0.72-1.03, N/С-ийн харьцаа 0.005-0.012, O/С-ийн харьцаа 0.007-0.056–ийн хэлбэлзэж байв. Дэгдэмхий бодисын хэмжээ пекийн зөөлрөх температуртай хамаарал бүхий чухал үзүүлэлт юм.

Гарган авсан экстрактуудыг термогравиметрийн аргаар судаллаа. Экстрактуудын термогравиметрийн ТГ болон ДТГ муруйг 23 ба 24-р зурагт харууллаа. Уусгагчийн төрлөөсөө хамаараад халуун задралын хурд нэлээд ялгаатай байгаа боловч термогравиметрийн муруйн ерөнхий дүр зураг ойролцоо шинжтэй харагдаж байна. ДТГ муруйнаас харахад хамгийн өндөр хурдтай задарч байгаа экстракт нь ХГ ашигласан үед тохиож байна. ХГ ашиглан гаргаж авсан экстракт нь хамгийн өндөр нүүрстөрөгч болон устөрөгчийн агуулгатай, хамгийн бага хэмжээгээр хүчилтөрөгч агуулж байсан нь эл задралын төлөвтэй холбоотой гэж үзэж байна. Түүнчлэн дэгдэмхий бодисын гарц мөн хамгийн өндөр байсан дээж юм.



**23-р зураг. Төрөл бүрийн уусгагчийн орчинд гарган авсан
экстрактын ТГ муруйнууд**

Задралын хамгийн бага хурд бүхий экстракт нь ПХД ашигласан дээж байсан ба түүний задралын хурдыг ХГ –тай харьцуулахад бараг 3 дахин удаан байлаа.



**24-р зураг. Төрөл бүрийн уусгагчийн орчинд гарган авсан
экстрактын ДТГ муруйнууд**

Термогравиметрийн муруйнуудаас гарган авсан тоон үзүүлэлтүүдийг 11-р хүснэгтэд дэлгэрэнгүй үзүүллээ. Эл хүснэгтээс үзэхэд экстрактын задрал ойролцоогоор 120 °C хавьд эхэлж байсан ба улмаар экстрактын жингийн алдагдлын 5% дахь температурыг тооцож үзэхэд, жингийн алдагдлын хурд хамгийн бага байсан ПХД экстрактын хувьд 131 °C-д эл үзүүлэлт тохиож байсан бол эсрэгээрээ хамгийн хурдтай задарч байсан ХГ фракцын хувьд тухайн үзүүлэлт 196 °C-д гарсан нь сонирхолтой өгөгдөхүүн юм. ТГ муруйнаас харахад ихэнх экстрактууд тодорхой температур хүртэл задрахгүй байж байгаад огцом задарч эхэлсэн бол, ПХД орчинд гарган авсан экстракт ерөнхийдөө температур ихсэх тутам ойролцоо хурдтайгаар жигдхэн задарч байв.

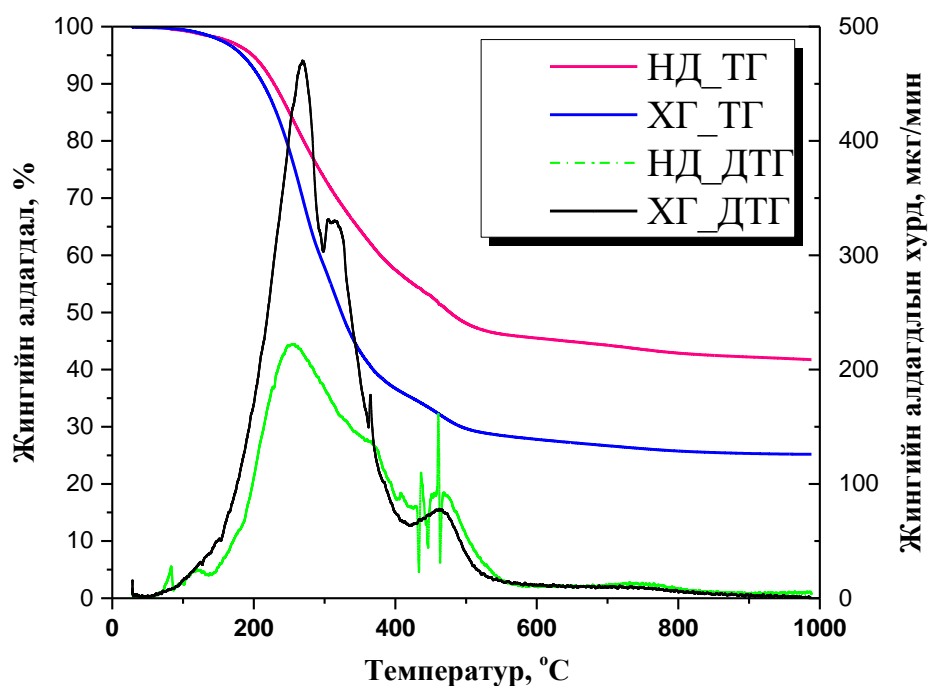
11-р хүснэгт. Төрөл бүрийн уусгагчийн орчинд гарган авсан экстрактын термогравиметрийн шинжилгээний дүн

Дээж	Жингийн 5 %-ийн алдагдал дахь	Жингийн алдагдлын хамгийн өндөр хурд дахь үзүүлэлтүүд			Температурын муж дахь жингийн алдагдал, °C			
		Температур, °C	хурд, %/мин	Алдагдал, %	20 - 350	350- 450	> 450	Нийт
НД	185	267	2.77	20.0	37.1	12.5	11.0	60.6
УНД	174	252	2.69	20.0	30.1	22.3	9.5	61.9
ХГ	192	266	5.17	27.3	55.2	10.4	9.5	75.1
ПХД	131	429	2.0	41.3	31.3	12.3	12.0	55.6
НД + ХГ	189	252	3.51	20.2	44.0	12.8	10.6	67.4
НД + ХГ, 3 ц	176	239	3.1	20.7	44.5	9.7	9.3	64.6
НДАФ + ХГ	177	255	3.78	24.1	47.3	11.4	9.3	68.0

Задралын хамгийн өндөр хурд тохиож буй температурыг тодорхойлоход экстрактуудын хувьд эл температур 239-267 °C-ийн орчимд тохиож байсан бол ПХД дээр эл үзүүлэлт нэлээд хожуу буюу 429 °C-д гарсан нь бас л бусдаасаа ялгаатай үзүүлэлт байлаа. Түүнчлэн 11-р хүснэгтэд жингийн алдагдлын оргил

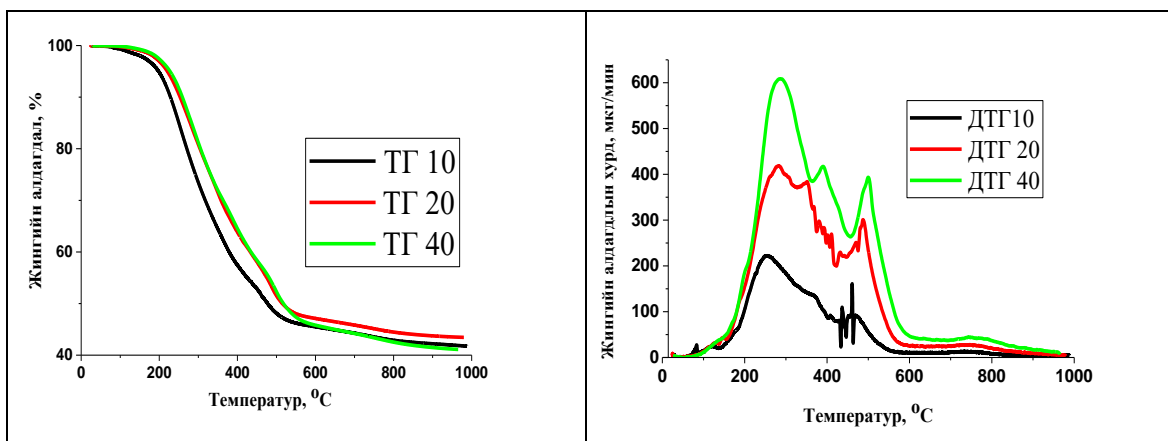
хурд дахь, мөн 350 °C хүртэлх, 350-450 °C, 450-750 °C болон нийт жингийн алдагдлын хэмжээг тооцоолон харууллаа.

Эдгээр үзүүлэлтүүдээс хоорондоо эрс ялгаатай уусгагч болох нүүрсний давирхай болон хүнд газойлын орчинд гарган авсан пек төст бүтээгдэхүүн буюу НД ба ХГ экстрактын термогравиметрийн үзүүлэлтүүдийг 25-р зурагт харууллаа. 25-р зургаас харахад НД экстрактын нийт жингийн алдагдал буюу задралын хэмжээ 60 орчим % байсан бол эл үзүүлэлт ХГ-ийн хувьд 75 % байв. Өөрөөр хэлбэл НД ба ХГ-ийн 40 % ба 25 % тус тус задралгүй үлдсэн гэсэн үг юм. Мөн задралын оргил цэгийн хурд ХГ-ийн хувьд 5.17 % буюу ойролцоогоор 470 мкг/мин байсан бол НД-ийн хувьд 2.77 % буюу ойролцоогоор 2 дахин удаан хурдтайгаар задарсан байна.



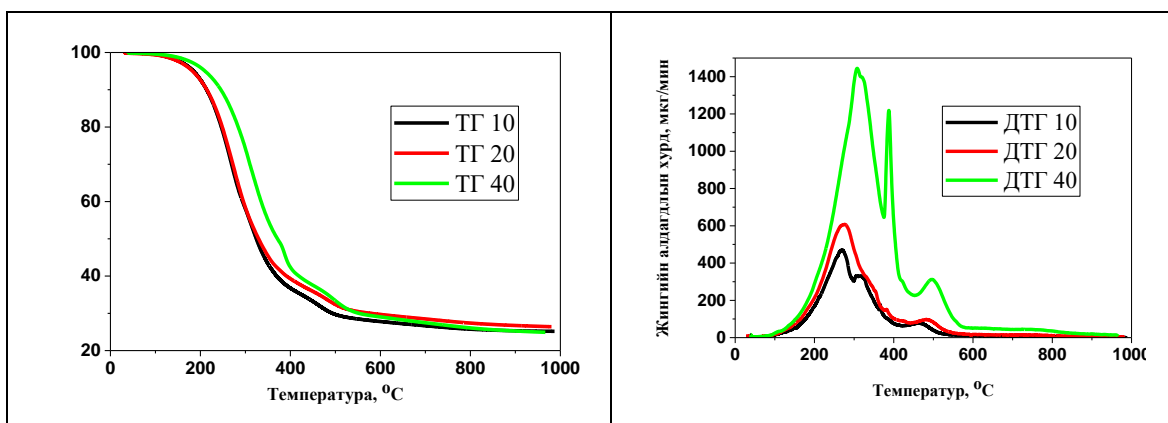
25-р зураг. Нүүрсний давирхай болон хүнд газойлийн орчинд гарган авсан экстрактын ТГ болон ДТГ муруйнууд

Түүнчлэн эл хоёр экстрактыг сонгон авч халаалтын хурдыг өөрчлөн термогравиметрийн шинжилгээ хийж гарган авсан ТГ болон ДТГ муруйг 26 ба 27-р зурагт үзүүллээ. Задралын нийт хэмжээ халаалтын хурднаас төдийлөн хамаарал багатай байсан бол нэгж хугацаанд дахь задралын хурд халаалтын хурдтай эерэг хамааралтай байлаа. Өөрөөр хэлбэл, НД экстрактын хувьд 10 °C хурдтай халааж байх үед задралын оргил хурд 222 мкг/мин байсан бол эл үзүүлэлт 40 °C хурдтай үед 608 мкг/мин байв.



26-р зураг. НД орчинд гарган авсан экстрактын 10, 20, 40 °C/мин хурдтай халааж гаргаж авсан ТГ ба ДТГ муруйнууд

Халаалтын хурд нэмэгдэх тутам задралын оргил цэг дэх халаалтын температур бага зэрэг дээшилж байв.



27-р зураг. ХГ орчинд гарган авсан экстрактын 10, 20, 40 °C/мин хурдтай халааж гаргаж авсан ТГ ба ДТГ муруйнууд

ХГ экстрактын хувьд термогравиметрийн үзүүлэлтүүд НД-тэй ойролцоо хандлагатай байв. Задралын хурд НД-ээс хамаагүй өндөр буюу 10 °C хурдтай халаах үед 269 °C-д 470 мкг/мин, 40 °C хурдтай үед халаах үед 307 °C-ийн температурт 1444 мкг/мин байв.

3.4. Нүүрсний хими-технологийн шинж чанар ба харилцан хамаарлын судалгаа

Нүүрсний хими-технологийн шинж чанар ба харилцан хамаарлын судалгааг экстракт гарган авахад хамгийн сайн тохиромж байсан уусгагч болох нүүрсний давирхайн антрацены фракц ашиглан гарган авсан экстрактын дүнд суурилан хийлээ. Энэхүү судалгаанд авсан нүүрсний техникийн болон элементийн шинжилгээний дүнг 1-р хүснэгтээр харуулсан. Харин бусад физик химийн үзүүлэлтүүд 12-р хүснэгтээр харуулав.

12-р хүснэгт. Нүүрсний техникийн болон физик химийн үзүүлэлтүүд,
органик цулын хувирлын хэмжээ

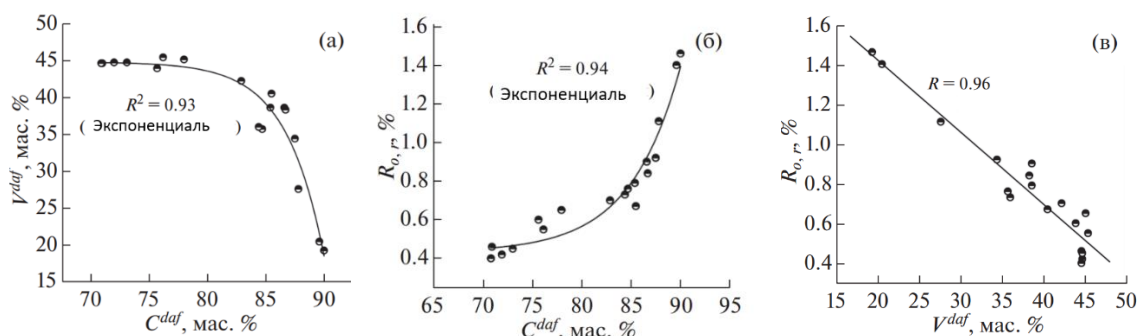
Ордын нэрс	Ангилал	A^d , жин. %	V^{daf} , жин. %	$R_{o,r}$, %	V_t , %	y^* , мм	T_{max} , °C	НОЦ** -ын хувирал, жин. %
Зүүн Сибирийн сав газар								
Латынцев	Б	7.7	44.8	0.43	80	0	447	34
Бородин	Б	6.5	44.7	0.47	73	0	441	25
Черемхов	Д	18.7	45.5	0.56	81	0	452	35
Саяно- Партизан	Г	7.5	44.0	0.61	79	10	—	45
Тувагийн сав газар								
Каа-Хем	Г	8.2	45.2	0.66	82	15	451	46
Чадан	ГЖ	5.6	35.8	0.77	85	21	478	69
Кузнецын сав газар								
Полысаев	Г	5.7	42.3	0.71	96	10	459	70
Усков	ГЖ	3.4	38.7	0.80	85	18	467	83
Распадын уурхай	ГЖ	6.3	38.7	0.91	87	25	466	86
Кировын нэрэмжит уурхай	ГЖ	3.8	40.6	0.68	93	24	456	77
Распадын мөргөцөг	ГЖ	9.6	38.4	0.85	80	18	466	86
Ерунаков	Ж	11.2	34.5	0.93	82	30	481	69
Коксын хэсэг	К	7.0	19.4	1.47	61	13	510	14
Коксын хэсэг	ОС	6.1	20.6	1.41	60	9	501	12
Монгол улсын нүүрс								
Багануур	Б	5.1	44.7	0.41	73	0	437	27
Шивээ-Овоо	Д	18.7	44.8	0.46	71	0	438	14
Нарийнсухайт	ГЖ	6.8	36.1	0.74	80	10	477	67
Тавантолгой	КЖ	8.2	27.7	1.12	79	16	490	54

* уян харимхай массын зузаан

** Нүүрсний органик цул

Судалгаанд сонгож авсан бүх нүүрсний сорьцууд нь витринитийн
компонентын хэмжээгээрээ 70%-иас (зөвхөн 2 өндөр метаморфизмийн зэрэг

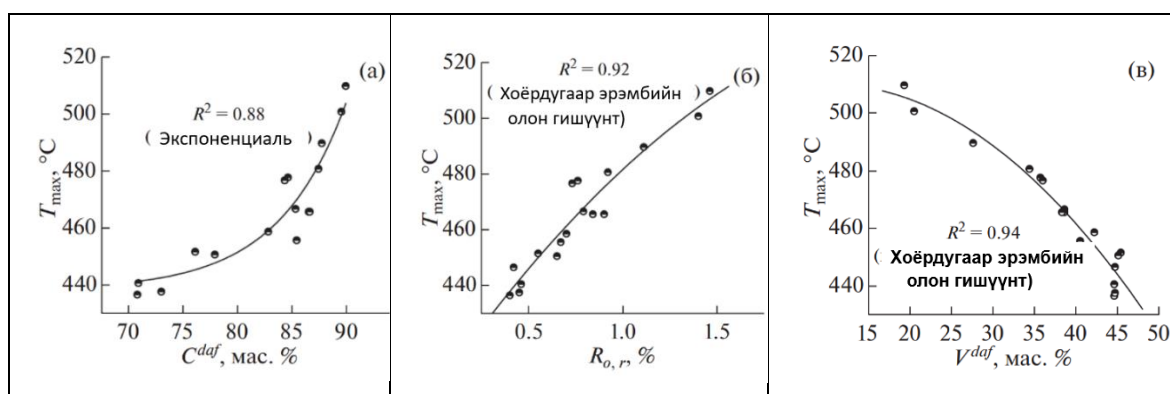
бүхий сорьцод витринитийн хэмжээ нь 61.0 ба 60.0 учир үүнд хамрагдахгүй) их байгаа тул витринитийн төрлийн нүүрснүүдэд хамрагдаж байгаа ба витринитийн ойлтын зэрэг болох $R_{o,r}$ нь 0.41-ээс 1.47 % байв. Коксжих нүүрсний шинж чанарыг илтгэдэг уян харимхай массын зузаан нь 9-30 мм байлаа. Ерөнхийдөө сорьцуудын шинжилгээгээр дээжийн бүрэн үзүүлэлтүүдийг гарган авсан бөгөөд эдгээр нь нүүрсний бүрэлдэхүүн, хими технологийн шинж чанарт хамаарагдах ба энэ үр дүнгүүд нь харилцан хоорондоо сайтар зохицсон байгааг тогтоосон. Нүүрсний шинж чанарын үзүүлэлтүүдэд Регрессийн тэгшитгэлийн тусламжтайгаар корреляцийн шинжилгээ хийхэд детерминацын коэффициент (R^2) өндөр байгааг тодорхойллоо. Нүүрстөрөгчийн хэмжээ (C^{daf}), дэгдэмхий бодисын агуулга (V^{daf}) ба Рогийн индекс ($R_{o,r}$) зэрэг технологийн гол үзүүлэлтүүдийн хоорондын хамаарал хамгийн сайн байгаа нь тогтоогдсон байна. C^{daf} ба V^{daf} , болон C^{daf} ба $R_{o,r}$ -уудын хоорондын хамаарал нь 0.93 ба 0.94 гэсэн детерминацын коэффициенттой регрессийн экспоненциаль тэгшитгэлээр илэрхийлэгдсэн байгааг тогтоолоо. V^{daf} ба $R_{o,r}$ -ийн үзүүлэлтүүд нь $R^2=0.96$ коэффициенттой корреляци бүхий шугаман регрессийн тэгшитгэлээр холбогдож байна.



28-р зураг. Янз бүрийн нүүрсний C^{daf} , V^{daf} ба $R_{o,r}$ -ийн үзүүлэлтүүдийн хоорондын хамаарал

Нүүрснүүдийн халуун тэсвэрлэх чанарыг пиролизын үед дэгдэмхий бодисын гарц ялгарч байгаа үндсэн үе шат болох температур (T_{max})-аар тодорхойлсон. T_{max} ба C^{daf} , $R_{o,r}$ ба V^{daf} -ын хамаарал нь 29-р зурагт үзүүлснээр R^2 нь 0.88-аас багагүй детерминацын коэффициенттой, экспоненциаль ба олон гишүүнт регрессийн тэгшитгэлээр илэрхийлэгдэж байгааг тогтоолоо. Гарган авсан хими-технологийн үзүүлэлтүүд ба тогтоогдсон хамаарал нь сонгож авсан нүүрсний сорьцуудын нүүрсжих үе шатыг харуулж байна. Туршилтаар гарган авсан урвалын үндсэн бүтээгдэхүүн нь тасалгааны температурт хатуу эсвэл уян масс бөгөөд тэрээр ууссан нүүрс, үнслэг бүхий уусаагүй үлдэгдэл ба

уусгагч зэргээс тогтоно. Алдагдал ба амархан дэгддэг бодисууд 3%-иас хэтрээгүй.



29-р зураг. Нүүрсний дулааны задралын үндсэн үе шат болох C^{daf} , V^{daf} ба $R_{o,r}$ үзүүлэлтүүд ба T_{max} температурын хоорондын хамаарал

Төлөөлөл болгон сонгож авсан нүүрснээс гаргаж авсан бүтээгдэхүүнүүдийн элементийн ба бүлгийн бүрэлдэхүүнийг 10-р хүснэгтэд үзүүлэв. Толуолд үл уусах бодис (α_2 -фракц)-ын хэмжээ 23-аас 32%, хинолинд үл уусах бодис (α_1 -фракц)-ынх 9.8-аас 26.8% байв. Хамгийн их α_1 -фракцууд хүрэн болон өндөр метаморфизм бүхий чулуун нүүрснээс гаргаж авсан бүтээгдэхүүнд агуулагдаж байв.

Корреляцийн шинжилгээгээр, нүүрсний хувирлын хэмжээг гол үзүүлэлт болгон авсан ба энэ нь нүүрсний органик цулын уусамтгай төлөвт шилжиж чадах хэсгийг төлөөлнө гэж үзсэн. Нүүрсний төрлөөсөө хамаараад хувирлын хэмжээг 12-аас 86%-ийн хооронд байв (12-р хүснэгт).

13-р хүснэгт. 380°C -т нүүрсийг дулааны уусгалтаар гаргаж авсан давирхай төст бүтээгдэхүүний найрлага

Нүүрс	Үл уусах бодисын агуулга, жин, %		Элементийн найрлага, жин. % daf -аар				
	α_1 -фракц	α_2 -фракц	C	H	N	S	O
ЗСХ1	20	32	—	—	—	—	—
ТЧ1	17	26	89.2	5.5	1.4	0.7	3.2
ТЧ2	10	23	89.8	5.5	1.4	0.8	2.5
КЧ6	9.8	26.8	89.9	5.4	1.9	0.6	2.2
КЧ7	26.8	29.1	—	—	—	—	—
МХ2	13.5	29.0	—	—	—	—	—

Анхаарна уу. α_1 -фракц - хинолинд үл уусах бодисууд;

α_2 -фракц - толуолд үл уусах бодисууд.

Химийн найрлага, техникийн, петрографийн, пластометрийн

шинжилгээний үзүүлэлтүүд зэрэг процесс явахад нөлөөлдөг хими-технологийн шинж чанараас хамаарсан нүүрсний хувирлын хэмжээг гаргахдаа шугаман регрессийн шинжилгээг суурь болгон хэрэглэсэн. Цаашид шинжилгээгээр нарийвчлах үүднээс олон гишүүнт тэгшитгэлийн эрэмбийг нэмэгдүүлсэн. Урьдчилан байгуулсан цэгэн график дээр үндэслэн корреляцийн модельд квадратын болон бусад регрессийн загварчлалын шинжилгээг ашигласан. 14-р хүснэгтэд корреляцийн шинжилгээний дүнг үзүүлэв.

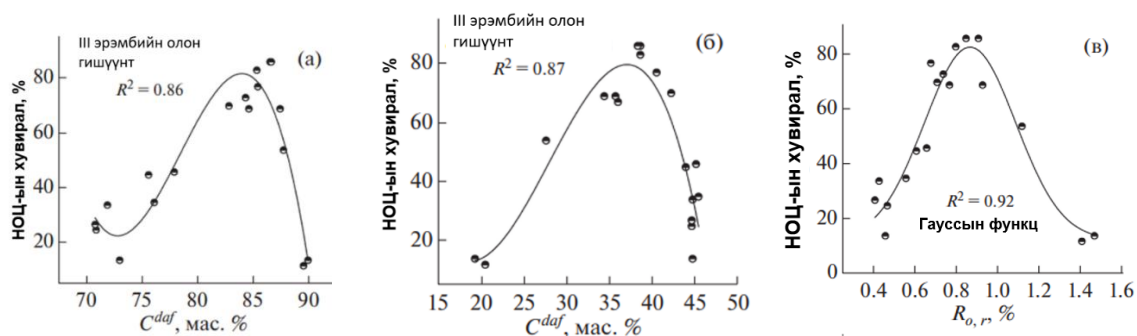
14-хүснэгт. НОЦ-ын хувирал ба нүүрсний шинж чанарын аналитик үзүүлэлтүүдийн хоорондын хамаарлын коэффициент

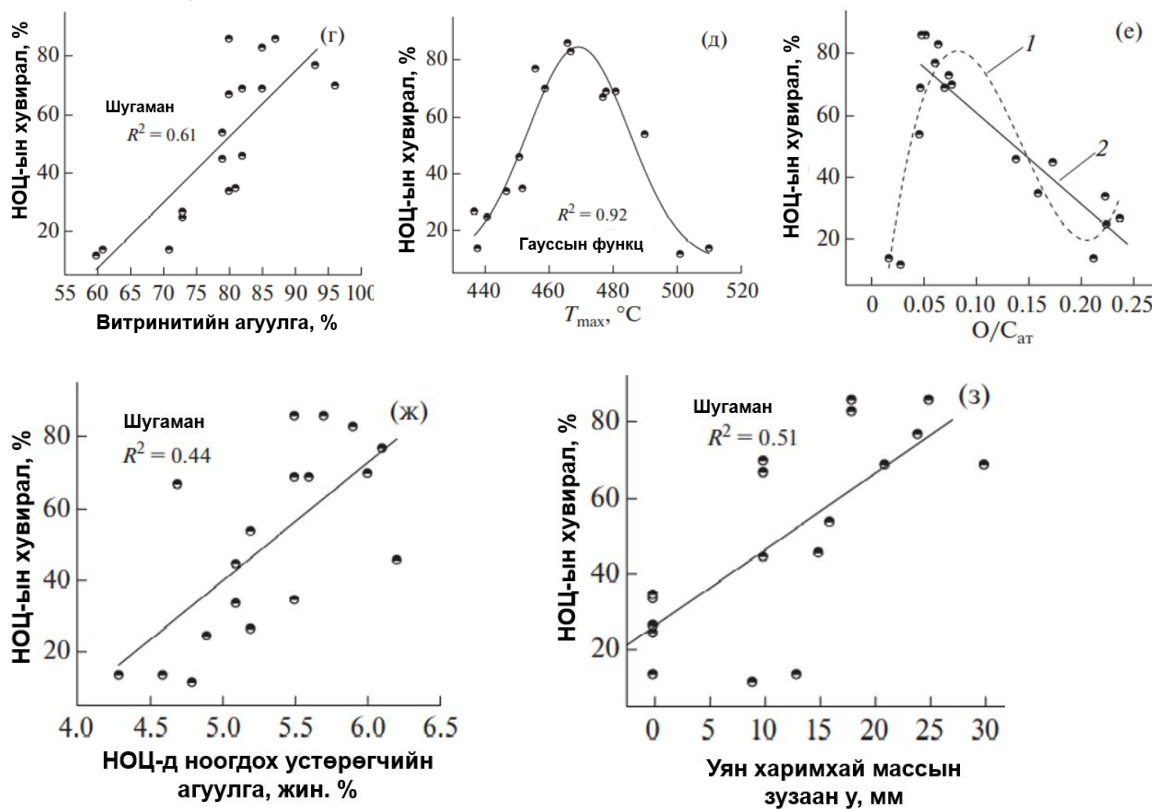
Аналитик үзүүлэлтүүд	Нэгж	Функц, олон гишүүнтийн зэрэг	R ²
Нүүрстөрөгчийн агуулга	жин. % <i>daf</i> -аар	2-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.57
		3-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.88
Устөрөгчийн агуулга	жин. % <i>daf</i> -аар	Шугаман	0.44
		2-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.43
		3-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.49
Хүчилтөрөгчийн агуулга	жин. % <i>daf</i> -аар	2-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.48
		3-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.77
Н/С	атомын харьцаа	2-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.34
		3-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.36
О/С	атомын харьцаа	2-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.42
		3-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.77
Дэгдэмхий бодисын гарц	жин. % <i>daf</i> -аар	2-р эрэмбийн олон	0.78

		гишүүнт	
		3-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.87
Витринитийн агуулга	%	Шугаман	0.61
		2-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.62
		3-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.71
$R_{o,r}$ витринитийн ойлтын коэффициент	%	2-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.85
		3-р эрэмбийн олон гишүүнт	0.85
		Гауссын	0.92
Үндсэн задралын температур T_{max}	°C	Гауссын	0.92
Уян харимхай массын зузаан	мм	Шугаман	0.51

Ихэнх тохиолдолд шугаман регрессийн тэгшитгэлүүд нь сулхан детерминацын коэффициентийг үзүүлж байв. Регрессийн олон гишүүнтийн эрэмбийг нэмэгдүүлснээр бараг бүх регрессийн хамаарлуудад детерминацын коэффициент ихсэж байв.

30-р зурагт нүүрсний органик цулын хувирал нүүрстөрөгчийн агуулга C^{daf} , дэгдэмхий бодисын гарц V^{daf} , витринитийн ойлтын коэффициент $R_{o,r}$ ба үндсэн задралын температур T_{max} зэргээс харьцангуй өндөр детерминацын коэффициент (R^2 нь 0.87-оос багагүй)-тойгоор хамаарч байгаа нь харагдаж байна.





30-р зураг. Нүүрсний халуун уусгалтын хувирлын үзүүлэлтүүд болох найрлага ба хими технологийн шинж чанарын хоорондын харилцан хамаарал

Нүүрстөрөгчийн агуулга C^{daf} нь ойролцоогоор 85% нүүрсний хувирал хамгийн их гарсан нь тухайлбал, Ино [22]-гийн гарган авсан үр дүнтэй их ойрхон байна. Мөн нөгөө талаас Кояано [28]-ийн нийтэлсэн өгүүлэлд дурдсан 1-метилнафталены орчинд нүүрсийг боловсруулж гарсан авсан нүүрсний хувирлын хэмжээ нүүрстөрөгчийн агуулга болон дэгдэмхий бодисын хооронд бараг хамаарал үгүй байв.

Нүүрсний метаморфизмийн найдвартай индикатор болох витринитийн ойлтын коэффициент $R_{o,r}$ (30-р зураг, в), пиролизын үеийн нүүрсний задралын хамгийн өндөр температур (30-р зураг, д) ба нүүрсний хувирлын хооронд хамгийн сайн хамаарал илэрсэн байна. Детерминацын коэффициент нь $R^2 = 0.92$ бүхий тэгш хэмтэй Гауссын функцээр илэрхийлэгдэх экстремаль хамаарал хамгийн сайн үр дүн болсон. Энэ тохиолдолд үзүүлэлт $R_{o,r}$ нь зөвхөн нүүрсний витринитэн микрокомпонентыг үзүүлж байгааг нь тэмдэглэх нь зүйтэй. Петрографийн компонентууд нь хоорондоо урвалын идэвхээрээ нэлээд ялгаатай байгаагаас, урьдчилсан таамаглал хийх боломж олгодог үзүүлэлт болох $R_{o,r}$ -г зөвхөн витринитийн төрлийн нүүрсэнд хэрэглэх нь зүйтэй. 30-р зурагт үзүүлснээр витринитийн

агуулга нэмэгдсэнээр нүүрсний хувирал ихсэж байгаа ба харгалзах урвалын хамаарал шугаман регрессийн тэгшитгэлээр корреляцийн коэффициент $R^2=0.61$, харин 3-р эрэмбийн олон гишүүнт тэгшитгэлийн үед $R^2=0.71$ болж ихэссэн байна. Нүүрсний бусад шинж чанарын үзүүлэлтүүд нь хувирлын процесст нөлөөлсөн учраас харьцангуй өндөр биш корреляцийн коэффициент гарсан болов уу. Нүүрсний нэлээд олон химийн ба технологийн шинж чанарууд түүнд байгаа хүчилтөрөгч ба устөрөгчийн агуулгатай холбогддог [25]. Судалгааны дүнгээс харахад нүүрсний органик цулын хувирал ба O^{daf} болон O/C_{at} -ын хооронд нэлээд сулхан корреляцийн хамааралтай байна. Дулааны уусгалтад хамгийн хамгийн өндөр идэвхийг $O/C=0.05-0.07$ (өөрөөр хэлбэл дундаж метаморфизм бүхий нүүрснүүд, 30-р зураг, е) хооронд байгаа нүүрсэнд илэрч байна. Харин O/C харьцаа багатай хүрэн ба өндөр метаморфизм бүхий нүүрсэнд хамгийн бага хувирал ажиглагдсан. O/C -ын утгын бүх интервалд, өөрөөр хэлбэл бүх төрлийн метаморфизм бүхий нүүрснүүдэд, өндөр биш детерминацын коэффициент (хоёр ба гуравдугаар эрэмбийн олон гишүүнтэй тэгшитгэлүүдэд $R^2=0.42$ ба 0.77 (30-р зураг, е, 1-р муруй) нүүрснүүдэд хамгийн ерөнхий харилцан хамаарал ажиглагдсан байна. Зарим нэг сонголтоор (хоёр өндөр метаморфизм бүхий сорьцуудад) детерминацын коэффициент $R^2=0.82$ хүртэл ихэссэн (30-р зураг, е, 2-р муруй). 30-р зургийн ж-д үзүүлснээр нүүрсний хувирлын зэрэг нь түүнд агуулагдаж байгаа устөрөгчийн агуулгатай шууд хамааралтай байгаа ерөнхий хандлага ажиглагдаж байгаа хэдий ч корреляцийн үзүүлэлт нь ($R^2=0.44$) бага байна. Энэхүү H^{daf} -тай холбоотой сул корреляци нь авч үзэж байгаа процесс нь HO_2 -ын задралтай гүн биш холбоотой ба эдгээр нь нэлээд их хэмжээний устөрөгчийг хэрэглэдэг. H/C харьцаа холбоотой ямар нэг хамаарал ажиглагдаагүй. Харин HO_2 -ын хувирал ба нүүрсний пластометрийн шинж чанарын хооронд хамаарал байгааг авч үзсэн болно. Ийнхүү шинжилгээнд фактор хүчин зүйл болгож уян харимхай массын зузаан (y , мм)-ыг ашигласан. 30-р зургийн з-д үзүүлснээр бөсдөггүй нүүрснүүд нь хувирлын зэрэг багатай байна. Харин бөсөх чанартай нүүрснүүдийн хувьд уян харимхай массын зузаан ихсэх тутам хувирал ихэсдэг ерөнхий хандлагатай байгаа ба үүнтэй холбоотой шугаман регрессийн тэгшитгэлээр түүний корреляцийн коэффициент $R^2=0.51$ байна. Дээр дурдсанчлан, ойролцоо корреляцийн зэрэг [16,17]-р

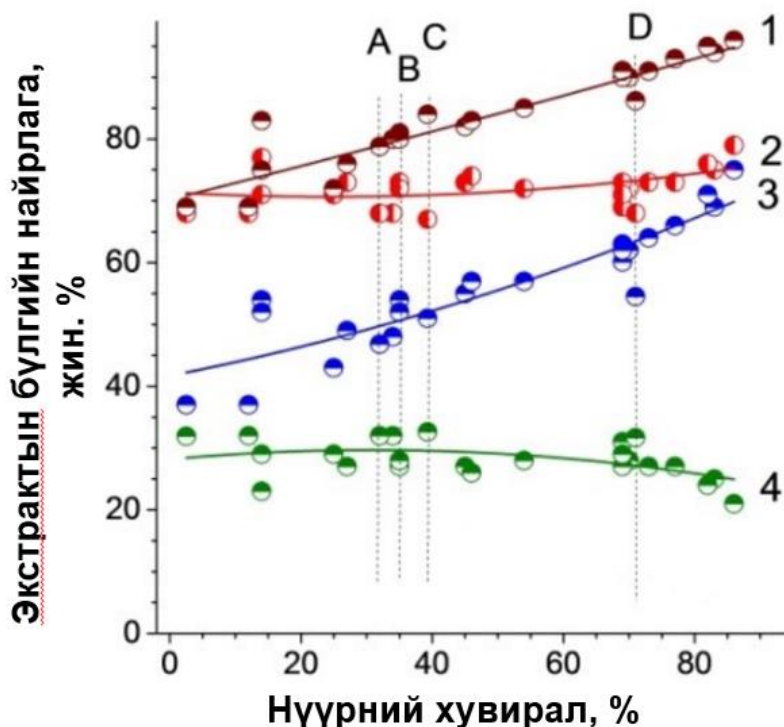
ажлуудад ажиглагдсан, мөн уян харимхай байдалд орох температуртай холбоотой хамаарал харагдсан. Нүүрсэнд байгаа уян харимхай масс нь түүний халууны уусгалтад сайнаар нөлөөлдөг гэж үздэг тэдгээрийн корреляцийн зэрэг нь байсан ба дулааны уусгалтын процесст үзүүлэх нүүрсний бусад харилцан хамаарлын үзүүлэлтүүдтэй холбоотой байж болох юм гэж үзлээ. Иймээс, коксын давирхайны антрацены фракцын орчин дахь дулааны уусгалтад нүүрсний хувирал нь ямар нэг хэмжээгээр нүүрсний ангиллын үзүүлэлтүүд болох C^{daf} , V^{daf} , $R_{o,r}$, T_{max} болон уян харимхайн үзүүлэлттэй холбоотой байна гэж дүгнэж болох юм. Халаахад уян харимхай масс ялгаруулдаг дундаж метаморфизм бүхий бөсөх чанартай чулуун нүүрс хамгийн сайн хувиралд орж байв. Корреляцийн шинжилгээгээр хиолинд уусдаг бүтээгдэхүүнүүд гарган авахад чиглэгдсэн, өөрөөр хэлбэл нүүрсийг үр ашигтай хувиргахад шаардлагатай шинж чанарын үзүүлэлтүүдийн оптималь утгыг гарган авч 15-р хүснэгтээр харууллаа.

15-р хүснэгт. Дулааны уусгалтын процессоор хиолинд уусдаг бүтээгдэхүүнүүд гарган авахад тохиромжтой нүүрснүүдийн шинж чанарын үзүүлэлтүүдийн оптималь утгууд

Үзүүлэлт	Оптималь утга
Нүүрстөрөгчийн агуулга, жин. %	83–86
Дэгдэмхий бодисын гарц, жин. %	35–39
Витринитийн бүрэлдэхүүн хэсгийн агуулга, %	70-аас их
Витринитийн ойлтын зэрэг, %	0.80–0.90
Дэгдэмхий бодисыг ялгаруулж байгаа пиролизын үндсэн үе шатны температур, °C	465–475
Уян харимхай массын зузаан, мм	17–25 илүү тохиромжтой

Янз бүрийн нүүрсийг дулааны уусгалтад оруулахад үүсэж буй экстрактын шинж чанараас хамаарсан зүй тогтол ажиглагдсан ба түүнийг 31-р зурагт үзүүлэв. Зургаас харахад, нүүрсний хувирлын хэмжээ ихсэх тутам, хиолинд уусдаг хэсгийн хэмжээ нэмэгдэн, толуолд үл уусах хэсгийн хэмжээ бага зэрэг буурч байв. Харин толуолд уусдаг хэсгийн хэмжээ бараг өөрчлөгдөөгүй бөгөөд

α -2 фракц буюу хинолоинд уусдаг, толуолд үл уусах хэсгийн хэмжээ нэлээд хэмжээгээр нэмэгдсэн байна.



31-р зураг. Хувиргалтын зэргээс бүтээгдэхүүний бүлгийн найрлага хамаарч буй байдал. 1-хинолинд уусдаг хэсэг, 2-толуолд уусдаг хэсэг, 3- хинолонд уусдаг, толуолд үл уусах хэсэг, 4- толуолд үл уусах хэсэг, А-хүрэн+хийн тослог, В-тослог + коксжих, С-тослог+ хагас тарчиг, бөсөх, D- тослог+ хийн тослог нүүрсний бинар холимог

Тэмдэглэж хэлэхэд, α_2 фракц нь пекийн хамгийн чухал хэсэг бөгөөд пекийн холбогч шинж чанарын үүргийг гүйцэтгэдэг байна.

3.5. Гарган авсан пек төст материалыг үйлдвэрийн пектэй харьцуулсан судалгаа

Туршилтаар гарган авсан пек төст материалуудаас сонгон химийн болон бүлгийн найрлага, бензпирений агуулга, зөөлрөх температур болон бусад техникийн үзүүлэлтүүдийг тодорхойлон үйлдвэрийн пектэй харьцуулж 16-р хүснэгтэд харууллаа. Запорож кокс үйлдвэрийн нүүрсний давирхайн пек, Руетгурс компанийн нефть-нүүрсний давирхайн холимог пек, каталитик крекингийн хүнд газойлийн нэрлэгээр гарган авсан нефтийн пекийг харьцуулалтад ашиглалаа.

16-р хүснэгт. Гарган авсан экстракт ба үйлдвэрлэлийн пекийн химийн найрлагын харьцуулалт

Пек	Агуулга, жин.%					С/Н
	С	Н	N	S	O	
Гарган авсан экстрактууд						
НДАФ	87.5 – 89.6	4.7-5.2	0.9-1.7	0.3-0.6	3.3-4.8	1.4-1.5
НД	88.7	4.7	1.6	0.3	4.7	1.6
НДАФ + ХГ	88.0	5.2	1.1	0.4	5.3	1.4
ХГ	87.5	6.2	0.9	0.6	4.8	1.2
НД + ХШ	88.1	5.5	1.3	0.4	4.7	1.3
Үйлдвэрлэлийн пек						
Нүүрсний давирхай	91-94	4.0-4.5	1.0-1.9	0.3-0.7	1.0	1.7-1.9
Нефть-Нүүрсний давирхай	92-93	4-5	0.4-1.5	0.2-0.4	0.8-1.0	1.5-1.7
Нефтийн	90-94	5-6	0.1	0.4-0.8	0.4-0.8	1.2-1.3

Нүүрсний давирхайн антрацены фракц ба нүүрсний давирхай ашиглан гарган авсан экстракт 87.5-89.6 %-ийн нүүрстөрөгч, 4.7-5.2 %-ийн устөрөгч, 5.4- 6.4-ийн гетероатом агуулж байв. Хүнд газойл ашиглан гарган авсан экстрактын пекүүд илүү их хэмжээний устөрөгч (6.2 % хүртэл) агуулж байв. Хольц уусгагч ашиглан гарган авсан экстрактуудын найрлага нь дундаж үзүүлэлтүүдтэй байлаа. Үйлдвэрлэлийн пектэй харьцуулахад экстрактууд нь нүүрстөрөгчийн агуулгаар бага, хүчилтөрөгчийн агуулгаар илүү байлаа. ¹H ЦСР-ийн өгөгдлөөр пекийн бүтцийн үзүүлэлтүүдийг гарган 17-р хүснэгтэд харьцуулан харууллаа.

17-р хүснэгт. Пекийн молекулын параметруудийн ¹H ЦСР-ийн өгөгдлүүд

Пек	f _{ар}	σ	n
НДАФ ашиглан гарган авсан экстракт	0.92	0.09	1.5
НДАФ+ ХГ ашиглан гарган авсан экстракт	0.89	0.13	1.7
Нүүрсний давирхайн	0.93	0.10	2.0
Нефтийн	0.80	0.26	1.5
Нефть-Нүүрсний давирхайн	0.87	0.17	2.0

f_{ар}- молекулын ароматикжилтийн зэрэг, σ - ароматик цагаригийн халалтын зэрэг, n- ароматик цагариг дахь алкил халагчийн дундаж урт

Экстрактуудын ¹H ЦРС-ын молекул бүтцийн үзүүлэлтүүд үйлдвэрлэлийн дээжийн үзүүлэлтүүдийн хэмжээнд байв. Нүүрсний давирхайн антрацены фракц ашиглан гарган авсан пекийн ароматик үзүүлэлтүүд ба ароматик цагаригийн халалтын зэрэг нүүрсний давирхайн пектэй ойролцоо үзүүлэлттэй байсан бол нүүрсний давирхайн антрацены фракц ба хүнд газойлын хольц ашиглан гарган авсан экстракт нь нефтийн ба нүүрсний давирхайн пектэй илүү төстэй байв. Экстрактын пекүүдийн техникийн үзүүлэлтүүд ашигласан уусгагчаасаа хамаараад нэлээд өргөн хүрээнд хэлбэлзэж байсан ба зарим үзүүлэлтүүдийг 18-р хүснэгтэд харуулав.

18-р хүснэгт. Гарган авсан ба үйлдвэрлэлийн пекийн харьцуулсан үзүүлэлтүүд

Пек, Ашигласан уусгагч	Коксын үлдэгдэл, %	Толуолд үл уусах, %	Хинолинд үл уусах, %	T _{зөөл.} , °C	БП, мг/г
Гарган авсан пек					
Пек - НДАФ	49.0 – 50.9	37.5-40.4	2.3-7.8	105-115	4.6-5.1
Пек - НД	61.7	39.0	8.1	114	4.4
Пек – ХГ	37.0	23.9	5.4	115	0.4
Пек – НДАФ + ХГ	47.3	32.4	8.2	111	1.9
Пек – НД +ХГ	49.8	25.8	7.0	96	2.4
Пек – НД (80 %)- ЭНФ (20 %)	60.3	36.6	7.0	121	3.8
Пек - НД (30%)+ ХГ (50 %) – ЭНФ (20 %)	52.1	38.9	10.4	144	-
Үйлдвэрлэлийн пек					
Нүүрсний давирхай	58.7	35.1	10.5	88	11.5
Нефтийн	48.5	28.6	0.4	89	2.4
Нефть-Нүүрсний давирхай	57.0	24.0	4.4	103	5.4

ЭНФ – экстрактын нэрлэгийн фракц

Хүснэгтээс үзэхэд, экстрактын пек нь нүүрсний давирхайн пекээс зөөлрөх температур өндөртэй, дэгдэмхий бодисын гарцаар илүү, коксын үлдэгдэл багатай, харин нефтийн болон нефть нүүрсний давирхайн хольцоос ялгагдал зүйл багатай байна. α ба α₁ фракцын агуулгаар нүүрсний давирхайн пектэй ойролцоо, нефтийн пекийнхээс илүү өндөр байна. Ерөнхийдөө,

экстрактын үзүүлэлтүүд холбогчоор ашигладаг пекийн үзүүлэлтүүдийн түвшинд байна гэж үзэж болохоор байна. Экстрактуудын коксын үлдэгдлийн гарц уусгагчийн төрлөөс хамаараад 37-61.7 %-д хэлбэлзэж байлаа. Экстрактууд дахь бензпирений агуулга үйлдвэрлэлийн пектэй харьцуулахад бага байгаа нь ихээхэн чухал, шинэлэг үр дүн юм. Ашигласан уусгагчаасаа хамаараад экстрактуудад бензпирений концентраци 1.5- 5.1 мг/г байсан ба энэ үзүүлэлт нүүрсний давирхай болон нефтийн ба нүүрсний давирхайн пекэд 5.4-11.5 мг/г байгаа 2-3 дахин буурсан үзүүлэлт юм.

Ерөнхийдөө, гарган авсан пекийн үзүүлэлтүүд үйлдвэрлэлийн пекийн үзүүлэлтүүдтэй ойролцоо шинж чанартай байна. Пек нь холбогч эд гэдэг утгаараа карбонизацийн үед бүтцийн өөрчлөлтөд орох чадвар ихээхэн чухал шинж чанар юм. Экстрактуудын бүтцийн өөрчлөлтөд орох чадварыг туршихын тулд 550 °C-д карбонизацад оруулж рентген дифракцын шинжилгээ хийхэд 30-40 %-ийн аморф гамма бүтэц агуулж байгааг тогтоолоо. Графиттай төст бүтэц бүгдэд нь байсан ба диаметр нь 23.4-25.2 байв.

19-р хүснэгт. Хагас коксын графит төст компонентын бүтцийн үзүүлэлтүүд

Пек	Багцын диаметр, L_a , Å	Багцын зузаан, L_c , Å	Багц дахь үеийн тоо	Үе хоорондын зай, d_{002} , Å
Экстрактын	23.4-25.2	18.4-18.8	6.2-6.3	3.52-3.54
Нүүрсний давирхайн	25.2	24.3	8.0	3.48
Нефть-нүүрсний давирхайн	23.5	23.3	7.7	3.48
Нефтийн	24.3	23.3	7.7	3.48

Экстрактаас гарган авсан хагас коксын багц (хэд хэдэн үеэс тогтсон бүтэц)-ын зузаан нь үйлдвэрлэлийн пекийн хагас коксынхоос нимгэн буюу үзүүлэлтээрээ пекийнх 23.3-24.3 байсан бол экстрактынх 18.4-18.8 Å байна. Түүнчлэн багц дахь үеийн тоо ч мөн адил бага байв. Харин үе хоорондын зай нь 3.52-3.54 Å буюу арай хол зайтай байв. Мөн л ерөнхийдөө, үйлдвэрлэлийн пекийн үзүүлэлттэй ойролцоо шинж чанартай байв.

Дүгнэлт

1. Монгол болон ОХУ-ын янз бүрийн төрлийн нүүрсний томоохон ордын дээжүүдийн химийн найрлага, хими технологийн үзүүлэлтүүд, алифатик ба ароматик фрагментүүдийн бүтэц, дулаан задралд орох шинж чанар, кинетик параметруудийг орчин үеийн физик химийн аргаар тогтоож, хими технологийн үзүүлэлтүүдийн хоорондын хамаарлыг гаргалаа.
2. Дулааны уусгалтын процесст модель органик уусгагч, нүүрс болон нефтийн гаралтай техникийн уусгагч ашиглан нүүрсний урвалын идэвхийг тогтоов. Модель уусгагчаас тетралин доод шатны Д ба Г маркийн, нүүрсний давирхайн антрацены фракц нь илүү өндөр шатны ГЖ ба Ж маркийн чулуун нүүрсийг уусгахад илүү үр дүнтэй байв.
3. Нүүрсний устөрөгч ба нүүрстөрөгчөөр тооцсон ароматикжилтийн хэмжээ ба нүүрсний хувирлын хэмжээ, түүнчлэн нүүрсний органик цулын алифатик бүтэц дэх метилен ба метиний бүлгийн харьцаа ба нүүрсний хувирлын хооронд сайн хамаарал байгааг тогтоолоо. Нүүрстөрөгчийн агуулга, дэгдэмхий бодисын гарц, витринитийн ойлтын зэрэг үзүүлэлтээс нүүрсний хувирал хамаарсан өндөр детерминацын коэффициент бүхий хамаарлыг тогтоов.
4. 80 %-иас дээш гарцтай экстракт дулааны уусгалтаар гарган авахад тохиромжтой нүүрсний үзүүлэлтүүдийг нүүрстөрөгчийн агуулга, дэгдэмхий бодисын хэмжээ, витринитийн ойлтын зэрэг, уян харимхай массын зузаан зэрэг шинж чанараар нь гаргалаа.
5. Бөсөх чанартай чулуун нүүрсний ароматик фрагментүүдийн хоорондын хамгийн сул гүүрэн холбоосоор нүүрсний органик цул деполимержих процесст орж байгааг тогтоов.
6. Нүүрсний давирхай, нүүрсний давирхайн антрацены фракц, тэдгээрийн нефтийн нэрлэгийн хүнд газойлтэй хольц бүхий уусгагч ашиглан гарган авсан экстракт буюу пек төст бүтээгдэхүүний зөөлрөх температур нь 73-125 °C, хиолинд үл уусах бодисын хэмжээ 6-21 %, толуолд үл уусах бодисын хэмжээ 23-36 % байв. Спектрийн шинжилгээгээр полиароматик бүтэцтэй болохыг тогтоов.
7. Дулааны уусгалтын процессын үед гарган авсан экстрактын химийн болон бүлгийн найрлага, зөөлрөх температур болон бусад

үзүүлэлтийг тогтоон, үйлдвэрийн пектэй харьцуулахад, бензпирений агуулга бага, шинж чанар нь пекийн техникийн үзүүлэлтийн хэмжээнд байв. Хэрэглэж буй уусгагчаас хамаарч, экстракт дахь бензпирений агуулга 0.04-4.92 мг/г -ийн хооронд хэлбэлзэж байсан ба энэ үзүүлэлт нь уусгагч дахь үзүүлэлтээс дандаа бага байгаа бөгөөд дулааны уусгалтын үед бензпирен хувирч байгаатай холбоотой гэж үзлээ.

Талархал

Энэхүү судалгааны ажил нь Оросын суурь судалгааны сан ба Монгол улсын Боловсрол, соёл, шинжлэх ухаан, спортын яамны хамтарсан санхүүжилт бүхий №19-53-44001 дугаар бүхий төслөөр хийгдсэн болно.

**Дулааны уусгалтын процессоор пек төст бүтээгдэхүүн гарган
авахад тавигдах нүүрсний чанар ба уусгалтын горим**

Сүүлийн жилүүдэд нүүрстөрөгчин болон композит материал гарган авах нь ихээхэн өргөн дэлгэрсэн ба ихэнхийг нь нефть болон кокс химийн бүтээгдэхүүнээс гарган авч байна. Үнэтэй коксын зарцуулалтыг багасган, аль болох кокс ашиглахгүй аргыг илүүд үзэн, нүүрстөрөгчийн ул мөрийг бууруулах арга хэмжээ нь кокс химийн үйлдвэрлэл, түүн дотор нүүрсний давирхайн үйлдвэрлэлийг багасгахад хүргэж байгаа тул металлурги болон машин үйлдвэрлэлийн салбарт нэн хэрэгцээтэй байгаа нүүрстөрөгчин материалыг өөр алтернатив хувилбараар үйлдвэрлэх шаардлагыг бий болгож байна. Нүүрсийг уусгагчийн орчинд өндөр температурт боловсруулж гарган авах нь боломжит хувилбарын нэг.

Дулааны уусгалтад хамгийн өндөр идэвхийг $O/C=0.05-0.07$ хооронд байгаа нүүрсэнд илэрч байна. Харин O/C харьцаа багатай хүрэн ба өндөр метаморфизм бүхий нүүрсэнд хамгийн бага хувирал ажиглагдсан. Нүүрсний хувирлын зэрэг нь түүнд агуулагдаж байгаа устөрөгчийн агуулгатай шууд хамааралтай байгаа ерөнхий хандлага ажиглагдаж байгаа хэдий ч корреляцийн үзүүлэлт нь бага байна. Нүүрсний органик цулын хувирал ба нүүрсний пластометрийн шинж чанарын хооронд хамаарал байгааг авч үзэхэд бөсдөггүй нүүрснүүд нь хувирлын зэрэг багатай байна. Харин бөсөх чанартай нүүрснүүдийн хувьд уян харимхай массын зузаан ихсэх тутам хувирал ихэсдэг ерөнхий хандлагатай байна. Нүүрсэнд байгаа уян харимхай масс нь түүний дулааны уусгалтад сайнаар нөлөөлдөг гэж үздэг. Халаахад уян харимхай масс ялгаруулдаг дундаж метаморфизм бүхий бөсөх чанартай чулуун нүүрс хамгийн сайн хувиралд орж байв. Корреляцийн шинжилгээгээр хиолинд уусдаг бүтээгдэхүүнүүд гарган авахад чиглэгдсэн, өөрөөр хэлбэл нүүрсийг үр ашигтай хувиргахад шаардлагатай шинж чанарын үзүүлэлтүүдийн оптималь утгыг гарган авч доорх хүснэгтээр харууллаа.

*Дулааны пек төст бүтээгдэхүүн гарган авахад тохиромжтой
нүүрснүүдийн шинж чанарын үзүүлэлтүүдийн оптималь утга*

Үзүүлэлт	Оптималь утга
Нүүрстөрөгчийн агуулга, жин. %	83–86

Дэгдэмхий бодисын гарц, жин. %	35–39
Витринитийн бүрэлдэхүүн хэсгийн агуулга, %	70-аас их
Витринитийн ойлтын зэрэг, %	0.80–0.90
Дэгдэмхий бодисыг ялгаруулж байгаа пиролизын үндсэн үе шатны температур, °C	465–475
Уян харимхай массын зузаан, мм	17–25 илүү тохиромжтой

Нүүрсний хувирлын хэмжээ ихсэх тутам, хинолинд уусдаг хэсгийн хэмжээ нэмэгдэн, толуолд үл уусах хэсгийн хэмжээ бага зэрэг буурч байв. Харин толуолд уусдаг хэсгийн хэмжээ бараг өөрчлөгдөөгүй бөгөөд α_2 фракц буюу хинолинд уусдаг, толуолд үл уусах хэсгийн хэмжээ нэлээд хэмжээгээр нэмэгдсэн байна. Тэмдэглэж хэлэхэд, α_2 фракц нь пекийн хамгийн чухал хэсэг бөгөөд пекийн холбогч шинж чанарын үүргийг гүйцэтгэдэг байна.

Дулааны уусгалтын процесст модель органик уусгагч, нүүрс болон нефтийн гаралтай техникийн уусгагч ашиглахад тетралин доод шатны Д ба Г маркийн, нүүрсний давирхайн антрацены фракц нь илүү өндөр шатны ГЖ ба Ж маркийн чулуун нүүрсийг уусгахад илүү үр дүнтэй байв.

Ашигласан материалын жагсаалт

1. Avid, B., Purevsuren, B. and Temuujin, J. Bituminous coals of Mongolia: Occurrence and Characteristics, *Advances in Energy Research*, 2016, 22, Nova publishers, New York, 159-178
2. Avid, B., Sato, Y., Maruyama, K., Yamada, Y. and Purevsuren, B. Effective utilization of Mongolian coal by upgrading in a solvent, *Fuel Processing Technology*, 85 (8-10), 2004, 933-945
3. Stansberry, P.G., Zondlo, J.W., Stiller, A.H., Coal derived carbons, in T.D. Burchell (ed.), *Carbon materials for advanced Technologies*, 1999, Elsevier Science, 205-234
4. Huang, J.C., Li, C.S., Bai, L., Nie, Y., Wang, E.Q., He, Y.J., Zhang, S.J. Extraction of coal tar pitch using NMP/ILs mixed solvents, *Science China Chemistry*, 2014, 57 (12), 1760-1765
5. Tiwari, H.P., Saxena, V.K., Industrial perspective of the coke making technologies, in I.S. Ruiz et al. (ed.), *New trends in coal conversion: Combustion, gasification, emissions and Coking*, 2019, Woodhead publishing, 203-246
6. Madiedo, L.F., Faes, E.D., Barriocanal, C., Reactivity of biomass containing briquettes for metallurgical coke, *Fuel processing technology*, 2019, 193, 212-220
7. Huo, H., Lei, Y., Zhang, Q., Zhao, L., He, K., China's coke industry: Recent policies, technology shift, and implication for energy and the environment, *Energy Policy*, 2012, 51, 397-404
8. Sarkar, A. et.al., Coke-pitch interactions during anode preparation, *Fuel*, 2014, 117, 598-607
9. Ozturk, S., et al., Modification of coke by different additives to improve anode properties, *Fuel*, 2018, 211, 102-109
10. Shui, H., Zhao, W., Shan, C., Shui, T., Caking and coking properties of the thermal dissolution soluble fraction of a fat coal, *Fuel processing technology*, 2014, 118, 64-68
11. Mathews, J.P., Burgess-Clifford, C.E., Painter, P.C. Interactions of Illinois No. 6 bituminous coal with solvents: A Review of solvent swelling and extraction literature, *Energy and Fuels*, 2015, 29, 1279-1294
12. Кузнецов, П.Н., Кузнецова, Л.И., Бурюкин, Ф.А, Маракушина, Е.Н., Фризоргер, В.К. Методы получения угольных пеков, *Химия твердого*

топлива, 2015, 4, 16-29

13. Muira, K., Shimada, M., Mae, K., Sock, H.Y., Extraction of coal below 350 °C in flowing non-polar solvent, *Fuel*, 2001, 80, 1573-1582
14. Yoshida, T., Takanohashi, T., Sakanishi, K., Saito, I., Relationship between thermal extraction yield and softening temperature for coals, *Energy and Fuels*, 2002, 16, 1006-1007
15. Li, C., Takanohashi, T., Yoshida, T., Ikuo, S., Aoki, H., Mashimo, K., Effect of acid treatment on thermal extraction yield in ashless coal production, *Fuel*, 2004, 83, 727-732
16. Kuznetsov, P.N. et al., Thermal dissolution of GZh coal in different paste-forming agents, *Solid fuel chemistry*, 2018, 296-301
17. Kuznetsov, P.N. et al., Thermal dissolution of different ranked coals in the anthracene fraction of coking tar, *Coke and chemistry*, 2019, 62 (4), 150-157
18. Shui, H., Zhou, Y. et al., Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents, *Fuel*, 2013, 385-390
19. Rahman, M., Samanta, A., Gupta, R., Production and characterization of ash-free coal from low-rank Canadian coal by solvent extraction, *Fuel processing technology*, 2013, 115, 88-98
20. Rahman, M., Pudasainee, D., Gupta, R., Review on chemical upgrading of coal: Production processes, potential applications and recent developments, *Fuel processing technology*, 2017, 158, 35-56
21. Kuznetsov, P.N., Kamenskiy, E.S., Kuznetsova, L.I., Comparative study of the properties of the coal extractive and commercial pitches, *Energy and fuels*, 2017, 31 (5), 5402-5410
22. Iino M., Takanohashi T., Ohsuga H., Toda K., Extraction of coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature: Effect of coal rank and synergism of the mixed solvent, *Fuel*, 67 (12), 1639-1647
23. Griffith, J.M., Burgess-Clifford, C.E., Rudnick, L.R., Schobert, H.H. Solvent Extraction of Bituminous Coals Using Light Cycle Oil: Characterization of Diaromatic Products in Liquids, *Energy and Fuels*, 2009, 23, 4553-4561
24. Mochida, I., Takarabe, A., Takeshita, K., Relationship between Extraction Yield of Coal by Polar Solvent and Oxygen Functionalities in Coals, *Fuel*, 1979, 58, 17-23
25. Sakimoto, N., Koyano, K., Takanohashi, T., Relationship between extraction yield of coal by polar solvent and oxygen functionalities in coals,

- Energy and Fuels, 2013, 27, 6594-6597
26. Okuyama, N., Komatsu, N., Shigehisa, T., Kaneko, T., Tsuruya, S. Hyper-coal process to produce the ash-free coal, *Fuel processing technology*, 2004, 85, 947-967
 27. Yoshida, T., Li, C., Takanohashi, T., Matsumura, A., Sato, S., Saito, I. Solvent extraction of bituminous coals using light cycle oil: Characterization of diaromatic products in liquids, *Fuel processing technology*, 2004, 86, 61-72
 28. Koyano, K., Takanohashi, T., Saito, I., Estimation of the extraction yield of coals by a simple analysis, *Energy and Fuels*, 2011, 25, 2565-2571
 29. Kuznetsov, P.N., Kamenskiy, E.S., Kuznetsova, L.I., Solvolysis of bituminous coal in coal- and petroleum-derived commercial solvents, *ACS Omega*, 2020, 5, 14384-14393
 30. Russo, C., Ciajolo, A., Stanzione, F., Tregrossi, A., Oliano, M.M., Carpentieri, A., Apivella, B. Investigation on chemical and structural properties of coal- and petroleum-derived pitches and implications on physico-chemical properties, *Fuel*, 2019, 245, 478-487
 31. J. Bermejo, M. Granda, R. Menedez, J.M.D. Tascon, Comparative analysis of pitches by extrography and thermal analysis techniques, *Carbon*, 1994, 32 (5), 1001-1010
 32. A.H. Wazir, L. Kakakhel, Preparation and characterization of pitch based carbon fibers, *New carbon materials*, 2009, 24 (1), 83-88
 33. A.M. Alonso, J. Bermejo, M. Granda, M.D. Tascon, Suitability of thermogravimetry and differential thermal analysis techniques for characterization of pitches, *Fuel*, 1992, 71, 611-617
 34. A.M. Alonso, J. Bermejo, M.D. Tascon, Thermoanalytical studies of pitch pyrolysis, Comparison with polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Thermal Analysis*, 1992, 38, 811-820
 35. M.D. Guillen, A. Dominguez, M.J. Iglesias, E. Fuente, C.G. Blanco, Analysis of coal tar pitch: relations between thermal behavior and composition, *Fuel*, 1995, 74 (9), 1101-1107
 36. Granda, M., Blanco, C., Alvarez, P., Patrick, J.W., Menendez, R. Chemicals from coking coal, *Chemical reviews*, 2014, 114 (3), 1608-1636
 37. Brown, J.K., Ladner, W.R., A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by NMR spectroscopy, *Fuel*, 1960, 39, 87-96

38. Solomon, P.R., Carangelo, R., FT-IR analysis of coal, *Fuel*, 1988, 67, 949-959
39. Lu, L., Sahajwalla, V., Kong, C. and Harris, D., Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals, *Carbon*, 2001, 39, 1821–1833
40. Solomon, P.R., Serio, M.A. and Suuberg, E.M. Coal pyrolysis: Experiments, kinetic rates and mechanisms, *Progress in Energy and S=Combustion science*, 1992, 18, 133-220
41. Fedorova, N.I., Manina, T.C., Ismagilov, Z/R., Avid, B. Composition and technological properties of coal from the Tavantolgoi deposit in Mongolia, *Solid fuel chemistry*, 2015, 49(3), 129-134

