

УДК 662.7:552.57

Л.Ф. Бутузова /д.х.н./, В.А. Колбаса, Г.Н. Бутузов /к.х.н./
ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)
В.Н. Шевкопляс /к.х.н./
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии» (Донецк)

СТРУКТУРНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ МЕТОДОМ ПОЛУКОКСОВАНИЯ

В работе установлено наличие корреляционных связей между структурно-групповым, элементным составом твердых топлив, их растворимостью в органических растворителях и поведением при термической переработке.

Ключевые слова: уголь, пиролиз, структура, коэффициент корреляции, диспропорционирование водорода.

Постановка проблемы

В конце XX в. политика стран развитого капитализма в области энергетической безопасности претерпела значительные изменения. В национальные интересы прочно вошло понятие «региональные углеводородные ресурсы». Изменение политики в сфере первичных энергоносителей и источников жидких углеводородов дали толчок так называемой сланцевой революции в США. В 2012 году корпорация Shell начала разведывательные работы на «Юзовской площадке». Однако в феврале 2014 г. представитель Первомайской райгосадминистрации сообщил, что запасы сланцевого газа, которые прогнозировались на уровне 4 млрд. м³, по данным пробного бурения не подтвердились. Поэтому весьма целесообразно в современных реалиях не только разведывать новые источники углеводородных ресурсов, но и стараться максимально полно и рационально перерабатывать традиционные горючие ископаемые, в первую очередь энергетические угли, не пригодные для коксования.

Анализ последних исследований и публикаций

Технологии прямого сжигания сопровождаются выбросами в атмосферу тысяч тонн пыли, оксидов углерода, азота, токсичных фуранов и диоксинов, а также накоплением зольных отвалов, отправляющих окружающую среду [1].

Очевидные преимущества имеют процессы комплексной переработки топлива, основанные на нагревании углей без доступа воздуха. Одним из таких процессов является низкотемпературный пиролиз, или полукоксование, который проводится обычно при 480-650 °С. Полукоксовование как технический процесс менее распространено, чем коксование. В то же время твердые, жидкие и газообразные продукты низкотемпературного

пиролиза углей имеют важные полезные свойства, представляющие ценность для использования в промышленных процессах. Смола, выход которой превышает 20 % органической массы, содержит до 50 % фенольного сырья. Она может служить ценнейшим продуктом для получения жидких моторных и котельных топлив. Тяжелая фракция полукоксовой смолы после несложной очистки представляет собой аналог топочного мазута с низким содержанием серы. Легкосредняя масляная фракция, составляющая до 2/3 общего количества смолопродуктов, получаемых при пиролизе угля, является отличным сырьем для получения высококачественного моторного топлива и широкой гаммы ценных продуктов различного назначения. Даже без дополнительной переработки смола может использоваться в качестве дорожного битума [2,3].

Газ полукоксования имеет высокую теплотворную способность (более 20 МДж/м³). Кроме того, особую ценность ему придает высокое содержание непредельных углеводородов.

Твердый продукт пиролиза – полукокс, по своим физическим и теплотехническим свойствам является высококачественным топливом, пригодным для эффективного сжигания в энергетических агрегатах, газификации и др. Полукокс может использоваться в ряде отраслей промышленности, в частности при выплавке стали в кислородных конверторах; в качестве отщающей добавки в шихту при получении доменного и специальных видов кокса; во внедоменных процессах, проводимых с применением металлургического кокса; в доменном производстве путем прямого вдувания полукокса в домну, что позволяет частично заменить дорогостоящий металлургический кокс; в цветной металлургии для частичной или полной замены мелких сортов металлургического кокса; в качестве бытового без-

дымного высококалорийного и чистого топлива; в химической промышленности и производстве стройматериалов, а также для других целей.

Важно отметить, что выход продуктов полукоксования – это показатель, отражающий химическую природу, строение и свойства органической массы углей. Он является одним из классификационных параметров, широко используемых в промышленности для оценки технологических характеристик твердых горючих ископаемых (ТГИ) с целью более эффективного их использования в различных процессах конверсии. Наибольшее количество ненасыщенных и нестабильных продуктов разложения угля образуется в диапазоне 350–500 °C.

Протекающие на стадии полукоксования превращения лежат в основе большинства других процессов промышленной переработки ТГИ, поэтому полукоксование интересно не только как технологический процесс, но и как высоконформативный метод исследования поведения углей при термической деструкции. При этом термическая устойчивость органической массы топлив определяется не только энергией разрыва определенных химических связей, а в значительной мере другими факторами, такими как образование и развитие пространственной системы полисопряжения, стерические затруднения, способность образовывать межмолекулярные и внутримолекулярные ассоциаты и др. Очевидно, что разработка эффективных методов переработки углей должна базироваться на данных структурно-химических показателей, характеризующих органическую массу конкретного угля (ОМУ). Эти показатели формируются по данным технического, элементного, петрографического и функционального анализов. Однако из-за сложности структуры ОМУ исследователи, как правило, ограничиваются описанием корреляционных уравнений, показывающих зависимости свойств углей от различных структурных характеристик –

индексов [4]. Описанные в углехимической литературе корреляции преимущественно касаются связи между свойствами углей, их техническим и элементным составом. С нашей точки зрения, значительный интерес представляет изучение взаимосвязи между групповым составом углей, определенным методом ИК-спектроскопии, и их технологическими характеристиками.

Цель (задачи) исследования

Целью настоящей работы является оценка изменений элементного и функционального состава органической массы углей в процессе полукоксования и установление взаимосвязи между этими изменениями и выходом продуктов пиролиза, а также продуктов, растворимых в органических растворителях.

Основной материал исследования

Для реализации поставленной задачи использовали совокупность термических и физико-химических методов исследования.

Полукоксование проводили классическим методом в реторте Фишера – метод определения выхода продуктов полукоксования (ГОСТ 3168-93, ИСО 647-74).

Элементный и технический анализы образцов выполнены по ГОСТ 12113-94, ГОСТ 27314-91, ГОСТ 11022-95.

ИК-спектры углей и полукоксов регистрировали на спектрометре Bruker FTS-7 с использованием техники DRIFT в Институте органической химии с центром фитохимии Болгарской академии наук. Угли для анализа готовили в форме 5 %-ных смесей с бромидом калия. ИК-спектры образцов снимали в области волновых чисел $\gamma = 4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Коррекцию базовой линии проводили с использованием компьютерной программы Origin. Корреляционные связи были определены с помощью программы Microsoft Excel 2016 (рис. 1-4).

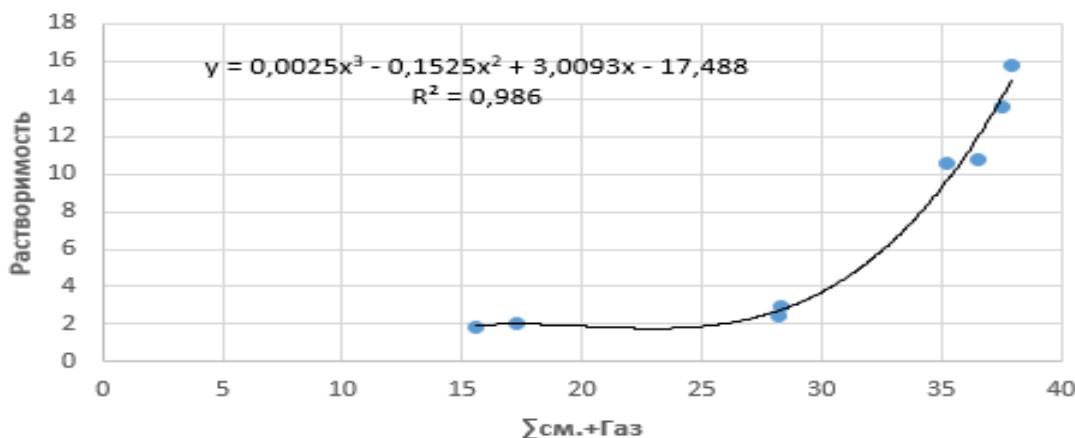


Рис. 1. Зависимость выхода смолы и газа от растворимости количественного состава кислород- и серосодержащих групп [8]

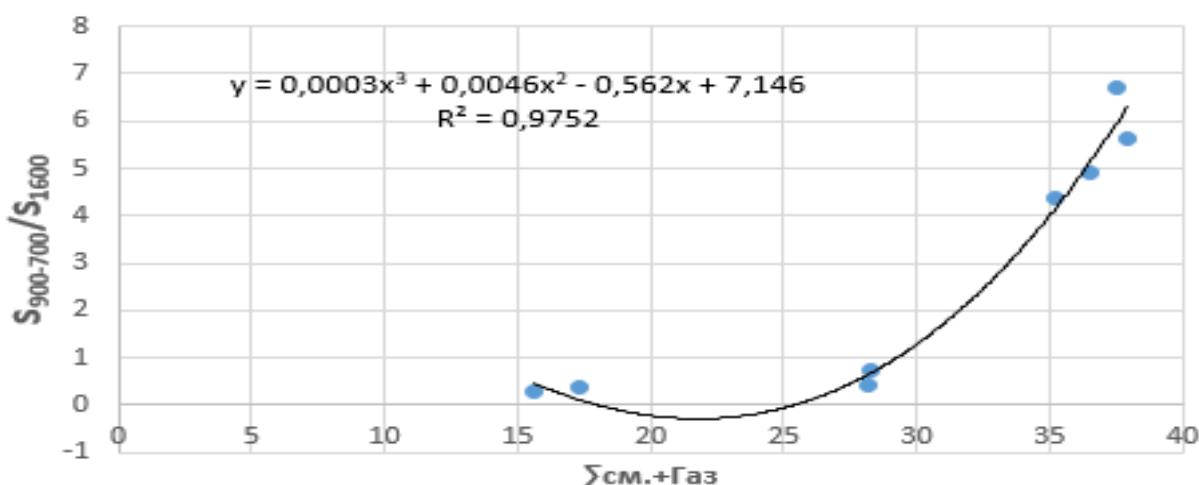


Рис. 2. Зависимость выхода смолы и газа от отношения площадей полос поглощения $S_{900-700}/S_{1600}$

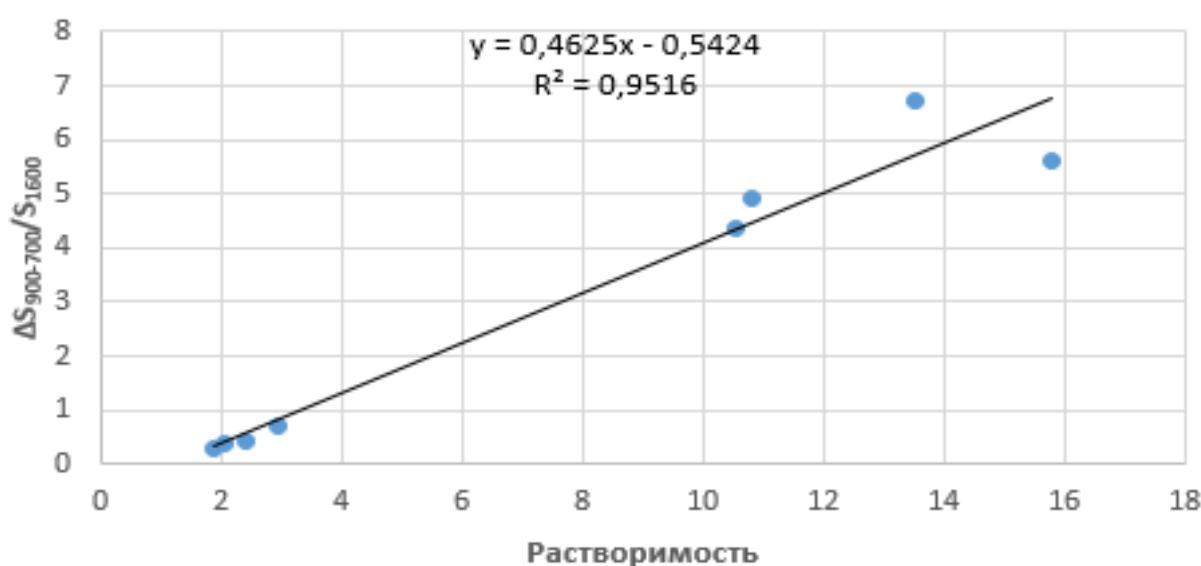


Рис. 3. Зависимость растворимости от изменения отношения площадей полос поглощения $\Delta S_{900-700}/S_{1600}$

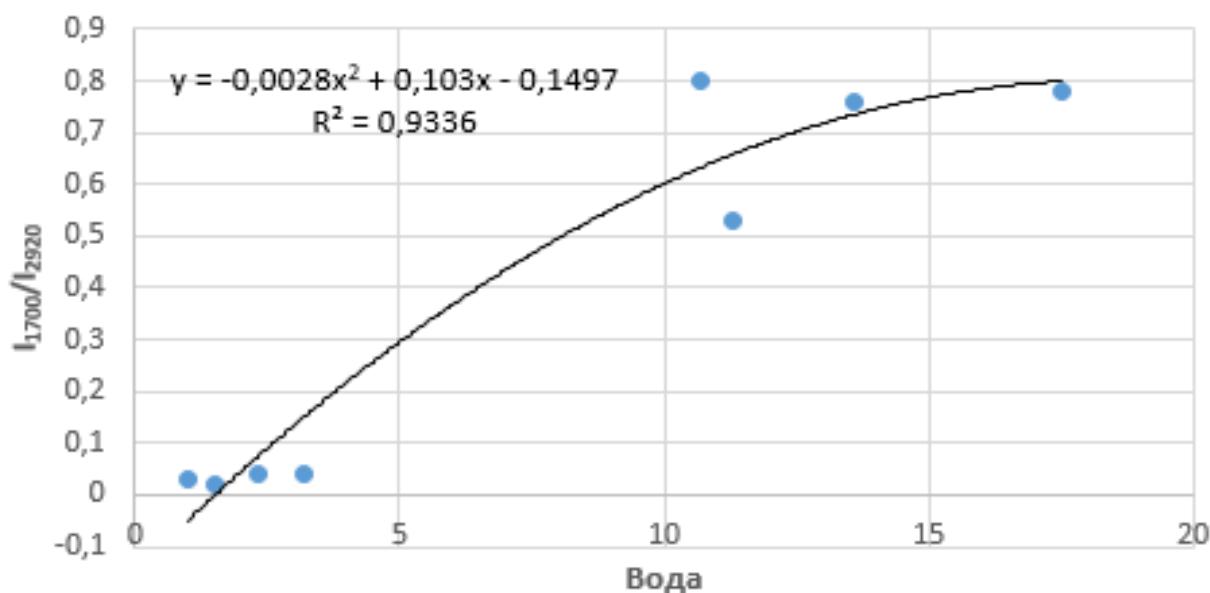


Рис. 4. Зависимость выхода пирогенетической влаги от отношения интенсивности полос поглощения I_{1700}/I_{2920}

Угли экстрагировали дихлорметаном при температуре 75 °С и давлении 50 бар [5].

В качестве объектов исследования использовали пары восстановленных и слабовосстановленных углей Донецкого бассейна низкой и средней стадии метаморфизма. Характеристика исходных углей приведена в табл. 1 [6].

Как видно из табл. 1, угли восстановленного типа *в*, в сравнении с их изометаморфными парами типа *а*, отличаются повышенным содержанием водорода, серы и большим выходом летучих веществ. Все отобранные угли содержат более 80 % микрокомпонентов группы витринита.

В табл. 2 представлены данные определения выхода продуктов полукоксования, выхода экстрактов, а также результаты изучения элементного состава и DRIFT-спектров исследуемых углей и их полукоксов. На основании этих данных вычислены изменения указанных характеристик в процессе полукоксования, которые приведены в табл. 3.

Полученные данные показывают, что термическая стойкость углей связана с содержанием в них гетероатомов, прежде всего, кислорода и серы. Однако четкая корреляционная связь между указанными характеристиками не просматривается. Следовательно, выход парогазовых продуктов пиролиза определяется также характером связей гетероатомов в ОМУ.

Как видно из табл. 3, при полукоксовании восстановленных углей, обогащенных водородом, происходит более резкое обессеривание ОМУ. По-видимому, водород идет на восстановление сернистых соединений до сероводорода:

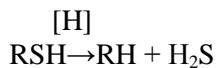


Табл. 1. Характеристика исследуемых углей

№ п/п	Шахта, пласт, марка	Тип	R^o_m , %	Петрографический состав, об. %			Технический и элементный состав					
				Vt	L	I	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	S^d_t
1	Челюскинцев, <i>l</i> ₄ , Д	<i>а</i>	0,71	87	8	5	0,8	2,4	35,6	79,3	4,94	2,17
2	Трудовская, <i>l</i> ₄ , Д	<i>а</i>	0,55	86	5	9	1,0	1,6	37,3	78,4	4,95	1,05
3	Гагарина, <i>m</i> ₃ , Ж	<i>а</i>	1,18	85	3	12	1,2	3,7	28,7	87,4	5,06	0,7
4	Засядько, <i>l</i> ₄ , Ж	<i>а</i>	1,01	89	6	5	1,4	2,6	31,6	87,8	5,16	1,09
1 ¹	Украина, <i>k</i> ₈ , Д	<i>в</i>	0,57	83	6	11	1,5	9,9	41,8	77,9	5,30	2,87
2 ¹	Трудовская, <i>k</i> ₈ , Д	<i>в</i>	0,49	80	8	12	0,9	4,6	46,2	76,1	5,43	5,85
3 ¹	Гагарина, <i>m</i> ₄ , Ж	<i>в</i>	0,96	87	3	10	0,8	12,2	35,6	83,6	4,88	3,75
4 ¹	Засядько, <i>k</i> ₈ , Ж	<i>в</i>	0,96	83	3	14	0,8	2,7	31,7	87,3	5,23	2,81

Примечание: обозначения в таблице приведены согласно ГОСТ 27313-95 (ИСО 1170:1977): R^o_m – показатель отражения витринита; Vt – витринит; L – липтинит; I – инертинит; W^a – влага аналитической пробы; A^d – зольность на сухое состояние; V^{daf} – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние; C^{daf} – содержание углерода на сухое беззольное состояние; H^{daf} – содержание водорода на сухое беззольное состояние; S^d_t – содержание серы на сухое состояние.

Табл. 2. Характеристики исследуемых углей и полученных из них полуококсов

Выход продуктов полуококсования, %					Выход экстракта, мг/г C _o	Элементный состав углей и полученных из них полуококсов, %						Данные ИК-спектроскопии углей и полуококсов			
Полуококс	Вода	Смола	Газ	$\sum_{\text{см.} + \Gamma \text{ ПК}}$	В	C ^{daf} уголь/полуококс	H ^{daf} уголь/полуококс	S ^d _t уголь/полуококс	(O+N) ^{daf}	N+S+O (%)	H/C	I ₃₀₅₀ /I ₂₉₂₀ уголь/полуококс	S ₉₀₀₋₇₀₀ /S ₁₆₀₀	I ₁₂₅₀ /I ₁₆₀₀ уголь/полуококс	I ₁₇₀₀ /I ₂₉₂₀ уголь/полуококс
63,5	13,6	6,7	16,2	36,5	10,8	79,3 / 87,81	4,94 / 3,61	2,17 / 1,4	11,8 / 7,19	15,8 / 8,58	0,75 / 0,49	0,9 / 1,24	0,48 / 5,39	0,56 / 0,82	0,76 / 0,94
64,8	17,5	9,0	8,7	35,2	10,54	78,4 / 88,83	4,95 / 3,19	1,05 / 1,03	15,8 / 7,01	16,7 / 7,98	0,76 / 0,43	0,92 / 1,07	0,49 / 4,87	0,61 / 0,72	0,78 / 0,97
84,4	2,3	5,3	8,0	15,6	1,88	87,4 / 91,6	5,1 / 3,55	0,7 / 0,68	5,4 / 4,69	7,5 / 4,85	0,69 / 0,46	0,2 / 0,31	0,89 / 1,16	0,3 / 0,34	0,04 / 0,13
82,7	3,2	5,9	8,2	17,3	2,08	87,8 / 92,1	5,16 / 3,04	1,09 / 1,02	5,1 / 4,89	7,04 / 4,86	0,71 / 0,4	0,21 / 1,07	0,82 / 1,19	0,26 / 0,38	0,04 / 0,34
62,5	11,3	12,9	13,3	37,5	13,54	77,9 / 86,78	5,3 / 3,67	2,87 / 2,4	12,5 / 7,14	16,8 / 9,55	0,82 / 0,51	0,8 / 1,1	0,7 / 7,41	0,66 / 0,91	0,63 / 1,11
62,1	10,7	14,3	12,9	37,9	15,77	76,1 / 85,28	5,43 / 3,36	5,85 / 2,9	13,7 / 8,44	18,5 / 11,36	0,86 / 0,47	0,93 / 1,08	0,58 / 6,19	0,61 / 0,85	0,8 / 1,04
71,8	1,0	4,7	22,5	28,2	2,43	83,6 / 89,0	4,9 / 3,69	3,75 / 2,71	8,4 / 5,39	11,5 / 7,31	0,7 / 0,5	0,15 / 0,19	1,15 / 1,59	0,25 / 0,19	0,03 / 0,11
71,7	1,5	6,1	20,7	28,3	2,94	87,3 / 90,0	5,23 / 3,57	2,81 / 2,28	6,0 / 5,63	7,47 / 6,43	0,71 / 0,48	0,2 / 0,61	0,96 / ,67	0,24 / 0,25	0,02 / 0,1

Примечание: обозначения в таблице приведены согласно ГОСТ 27313-95 (ИСО 1170:1977): H/C – атомное отношение водорода к углероду, ат., (O+N)^{daf} – содержание кислорода и азота на сухое беззолное состояние; I₃₀₅₀/I₂₉₂₀, I₁₂₅₀/I₁₆₀₀, I₁₇₀₀/I₂₉₂₀ – отношение интенсивности полос поглощения; S₉₀₀₋₇₀₀/S₁₆₀₀ – отношение площадей полос поглощения.

Табл. 3. Изменение характеристик исследуемых углей в процессе полуококсования ($\Delta_{\text{полуококс-уголь}}$)

№ п/п	Выход продуктов полуококсования, %					Выход экстракта, мг/г C _o	Элементный состав углей и полученных из них полуококсов, %						Данные ИК-спектроскопии углей и полуококсов			
	Полуококс	Вода	Смола	Газ	$\sum_{\text{см.} + \Gamma \text{ ПК}}$		В	$\Delta_{C^{daf}}$	$\Delta_{H^{daf}}$	$\Delta_{S_t^d}$	$\Delta_{(O+N)^{daf}}$	Δ_{N+S+O}	$\Delta_{H/C}$	$\Delta_{I_{1700}/I_{2920}}$	$\Delta_{I_{3050}/I_{2920}}$	$\Delta_{I_{1250}/I_{1600}}$
1	63,5	13,6	6,7	16,2	36,5	10,80	8,51	1,33	0,77	4,61	7,22	0,26	0,18	0,34	0,26	4,91
2	64,8	17,5	9,0	8,7	35,2	10,54	10,43	1,76	0,02	8,79	8,72	0,33	0,19	0,15	0,11	4,38
3	84,4	2,3	5,3	8	15,6	1,88	4,2	1,55	0,02	0,71	2,65	0,23	0,09	0,11	0,04	0,27
4	82,7	3,2	5,9	8,2	17,3	2,08	4,3	2,12	0,07	0,21	2,18	0,31	0,30	0,86	0,12	0,37
1'	62,5	11,3	12,9	13,3	37,5	13,54	8,88	1,63	0,47	5,36	7,25	0,31	0,48	0,3	0,25	6,71
2'	62,1	10,7	14,3	12,9	37,9	15,77	9,18	2,07	2,95	5,26	7,14	0,39	0,24	0,15	0,24	5,61
3'	71,8	1	4,7	22,5	28,2	2,43	5,4	1,21	1,04	3,01	4,19	0,20	0,07	0,04	-0,06	0,44
4'	71,7	1,5	6,1	20,7	28,3	2,94	2,7	1,66	0,53	0,37	1,04	0,23	0,08	0,41	0,01	0,71

ароматического водорода ($S_{900-700}$) к площади полос C=C-связей у полуоксов свидетельствует о процессах перераспределения водорода между продуктами полуоксования. Гидрирование промежуточных жидких продуктов способствует формированию пластической массы и улучшает спекаемость.

На средней стадии метаморфизма наблюдается уменьшение относительной интенсивности полос поглощения I_{1250}/I_{1600} , т.е. уменьшается плотность «шивок» между макромолекулами, накапливается некоторое критическое количество полиароматических фрагментов, связанных в стопки за счет невалентных взаимодействий. Значение параметра I_{1250}/I_{1600} для всех образцов выше у полуоксов по сравнению с исходными углами. Следовательно, деструкция мостиковых эфирных групп в температурном интервале полуоксования практически не происходит. По-видимому, основными процессами в условиях низкотемпературного пиролиза являются процессыdealкилирования, приводящие к увеличению отношения I_{3050}/I_{2920} и увеличению прочности межмолекулярных взаимодействий (I_{1700}/I_{2920}). Кроме того, существенное влияние на прочность межмолекулярных взаимодействий и результаты пиролиза оказывает качественный и количественный состав кислород- и серосодержащих групп [8].

Исходя из представлений о том, что в процессе низкотемпературного пиролиза и растворения происходит разрушение межмолекулярных взаимодействий в структуре высокомолекулярных соединений, входящих в ОМУ, представлялось интересным проанализировать взаимосвязь этого параметра с выходом продуктов полуоксования. Прочность межмолекулярных взаимодействий оценивали по отношению интенсивностей полос поглощения I_{1700}/I_{2920} . Как следует из рис. 4, существует тесная корреляционная связь между прочностью межмолекулярных взаимодействий и выходом пирогенетической воды.

Выводы

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают наличие тесной взаимо-

связи между растворимостью углей, выходом продуктов низкотемпературного пиролиза, с одной стороны, прочностью межмолекулярных взаимодействий в ОМУ и процессами перераспределения водорода при термическом воздействии – с другой стороны.

Список литературы

- Булат, А.Ф. Структура и взаимосвязь процессов комплексной переработки углеродсодержащих сред методом плазменной газификации / А.Ф. Булат, Л.Т. Холявченко, С.Л. Даудов, В.И. Рудыка // Углехимический журнал. – 2014. – № 3. – С. 7-14.
- Butuzova, L. Characterization of sulfur coal-derived liquids as a source of hydrocarbons to produce chemicals and synthetic fuels / L. Butuzova, V. Kulakova, J.M. Andrade, V. Shevkoplyas, O. Turchanina // Fuel. – 2016. – Vol. 184. – P. 314-324.
- Butuzova, L. EPR and IR studies on the role of coal genetic type in plastic layer formation / L. Butuzova, R. Makovskyi, T. Budinova, S.P. Marinov // Fuel Processing Technology. – 2014. – Vol. 125. – P. 246-250.
- Гюльмалиев, А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.
- Butuzova, L. Possibility of the Implementation of the Principle of Sustainable Development in the Sphere of Coal Processing / L. Butuzova, O. Turchanina, Sh. Shakir, G. Butuzov, A. Bechtel, A. Castelbranco // China-USA Business Review. – 2013. – Vol. 12. – No. 11. – P. 1033-1243.
- Взаимосвязь между технологическими свойствами углей и составом экстрактов / Л. Ф. Бутузова [и др.] // Вестник ДонНТУ. – 2016. – №1(1). – С. 13–20.
- Русынова, Н.Д. Углехимия. – М.: Наука, 2000. – 316 с.
- Грязнов, Н.С. Пластическое состояние и спекание углей. – Свердловск: Металлургиздат, 1962. – 191 с.

L.F. Butuzova /Dr.Sci. (Chem.)/, V.A. Kolbasa, G.N. Butuzov /Cand.Sci. (Chem.)/

Donetsk National Technical University (Donetsk)

V.N. Shevkoplyas /Cand.Sci. (Chem.)/

Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry (Donetsk)

STRUCTURAL INDICATORS FOR ASSESSING FEASIBILITY OF THE COAL PROCESSING BY METHOD OF SEMI-COKING

Background. *Semi-coke is the solid product of pyrolysis. By its physical and thermal properties is a high-quality fuel suitable for efficient combustion in power units, gasification, etc. The objective of*

this paper is to assess the changes in the elemental and functional composition of the organic mass of coals in the process of semi-coking and to establish the relationship between these changes and the yield of pyrolysis products as well as products soluble in organic solvents.

Materials and/or methods. For the realization of the task, a set of thermal and physic-chemical methods of research used. Semi-coking carried out by the classical method in the Fischer retort – the method to determine the output of products of semi-coking (GOST 3168-93, ISO 647-74). Elemental and technical analysis of samples made according to GOST 12113-94, GOST 27314-91, GOST 11022-95. IR-spectra of coal and semi-coke registered on the Bruker FTS-7 spectrometer using DRIFT technique at the Institute of Organic Chemistry with the Center of Phytochemistry of the Bulgarian Academy of Sciences. Coals for analysis prepared in the form of a 5 % aqueous mixture with potassium bromide. IR-spectra of samples were taken in the region of wave numbers $\gamma=4000-400 \text{ cm}^{-1}$. Correction of baseline done using the Origin computer program. Correlation defined using Microsoft Excel 2016. Coals extracted with dichloromethane at a temperature of 75 °C and a pressure of 50 bar [3]. Pairs of restored and poorly restored Donetsk coal basin coals of the low and medium stage of metamorphism used as study objects.

Results. Studies have shown that there is a close relationship between the solubility of coal, the yield of low-temperature pyrolysis products, on the one hand, the strength of intermolecular interactions in the organic mass of coal and the processes of hydrogen redistribution under thermal action – on the other hand.

Conclusion. In the paper, the presence of correlation between the structural-group, elemental composition of solid fuels, their solubility in organic solvents and behavior during thermal processing established.

Keywords: coal, pyrolysis, structure, the correlation coefficient, the disproportionation of hydrogen.

Сведения об авторах

Л.Ф. Бутузова

SPIN-код: 7391-2663
Author ID: 7004736806
ORCID iD: 0000-0002-4232-3057
Телефон: +380 (50) 921-38-51
Эл. почта: ludmila.lfb@yandex.ru

Г.Н. Бутузов

SPIN-код: 4448-4394
Author ID: 8701390000
Телефон: +380 (50) 589-74-89
Эл. почта: ludmila.lfb@yandex.ru

В.А. Колбаса

SPIN-код: 4466-7867
Телефон: +380 (95) 059-55-32
Эл. почта: vikula.ka@mail.ru

В.Н. Шевкопляс

Author ID: 6603169954
Телефон: +380 (95) 633-03-15
Эл. почта: v-shevkoplyas@ukr.net

Статья поступила 09.01.2018 г.

© Л.Ф. Бутузова, В.А. Колбаса, Г.Н. Бутузов, В.Н. Шевкопляс, 2018
Рецензент к.т.н., доц. И.Г. Дедовец



Видеожурнал **“ДОНЕЦКИЙ ПОЛИТЕХНИК”**
 смотрите каждую субботу
 на телеканале **ОПЛОТ 2**

YouTube <https://goo.gl/d2kKr0>