

ИССЛЕДОВАНИЕ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ УГЛЕЙ РАЗНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ

Л.Ф. Бутузова, С.М. Слинкин, Л.И. Рублева, В.А. Сафин,
И.Н. Крутько, Е.И. Збыковский
ДонНТУ, ИнФОУ НАНУ

Вивчено склад рідких продуктів напівкоксування бурого та довгого лум'яного вугілля різного генетичного типу. Виявлено вплив типу вугілля за відновленістю на кількість та вихід сполук, екстрагуємих органічними розчинниками.

Важнейшими показателями качества углей являются сернистость и зольность. Повышенным содержанием этих компонентов, как правило, характеризуются угли восстановленного типа –*в*, в сравнении с изометаморфными углями слабовосстановленного типа –*а*. Принадлежность углей к разным генетическим типам по восстановленности при равной степени метаморфизма отражает условия их формирования на стадии диагенеза и влияет на технологические свойства, такие как: коксуюемость, активность к окислению, гидрированию и др.

Угли разных типов по восстановленности, в особенности высокосернистые угли типа *в*, преобладают в Донецком бассейне. Однако, широкое их использование в энергетике и коксовании сопряжено с целым рядом проблем технологического и экологического характера. Перспективным методом переработки таких углей является низкотемпературная деструкция, для усовершенствования которой предлагается использовать методы химической обработки [1].

Одним из основных продуктов этой переработки является смола полукоксувания. Исследование химического состава смолы и его изменения в зависимости от состава исходного угля имеет важное значение при выборе эффективной технологической схемы переработки топлив и для управления процессом с целью увеличения выхода более ценных продуктов.

В настоящей работе представлены результаты исследования химического состава смолы полукоксувания бурых (3, 3¹) и длиннопламенных углей (1,2,1¹,2¹), характеристика которых представлена в Таблице 1.

Полукоксование образцов проводили в стандартной реторте Фишера до и после их химической обработки. Обработку исходных углей проводили 1%-ми растворами ДАК (динитрил азобисизомасляной кислоты $C_8H_{12}N_4$) и поглотительного масла (ПМ - продукт дистилляции каменноугольной смолы) в эфире непосредственно перед термообработкой с последующей сушкой в течение 24 часов при комнатной температуре.

Выбор указанных реагентов основывался на представлении том, что спекаемость каменных углей связана с их способностью образовывать жидкие продукты термического разложения, которые не выделяются в достаточном количестве при термодеструкции бурых и других неспекающихся углей, а также на представлении о свободно радикальном механизме процесса.

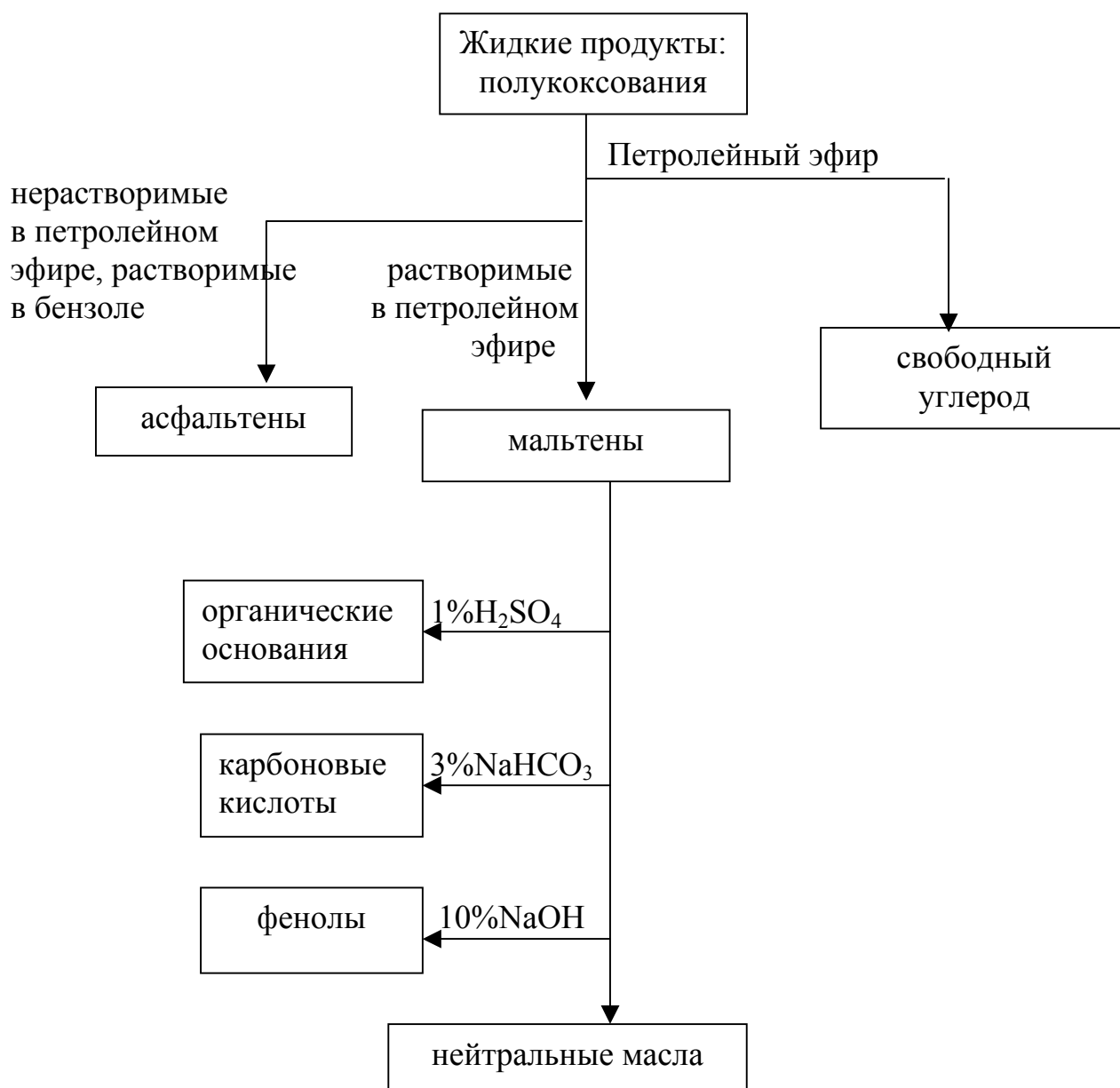


Рис.1. Схема получения и анализа жидких продуктов полукоксования

Химический анализ жидких продуктов полукоксования заключался в определении их группового состава по методу, описанному в работе [2]. Основная схема исследования представлена на рис.1. Асфальтены выделяли как вещества, нерастворимые в петролейном эфире, но растворимые в бензоле. Растворимые в петролейном эфире масла (мальтены) обрабатывали 10% -ной H_2SO_4 , 13%-ной $NaHCO_3$ и 10%-ной $NaOH$ для получения органических оснований, карбоновых кислот, фенолов и нейтральных масел.

Из результатов технического и элементного анализов (таблица 1) следует, что угли восстановленного типа имеют повышенную сернистость, зольность, выход летучих веществ и большее содержание водорода. Отношение Н/С, характеризующее в ряду каменных углей степень конденсированности среднестатистических структурных единиц органической массы, также выше у углей типа *в*.

Таблица 1

Характеристика исходных углей, мас. %

Уголь №	Шахта, пласт, (месторождение)	Т и П	W^a	A^d	V^{daf}	H^{daf}	S_t^d	Н/С, ат.
1	Челюскинцев, I ₄	<i>a</i>	0,8	2,4	35,6	4,94	2,17	0,75
2	Кураховская, I ₄	<i>a</i>	9,4	5,3	37,2	5,07	1,04	0,77
3	(Ирша-Бородинское)	<i>a</i>	10,9	8,6	46,8		0,36	0,81
1 ¹	Трудовская, k ₈	<i>в</i>	0,9	4,6	46,2	5,43	5,85	0,86
2 ¹	Кураховская, I ₂ '	<i>в</i>	5,5	8,6	43,0	5,22	5,60	0,82
3 ¹	Александрйское	<i>в</i>	7,2	11,7	55,8		3,93	1,04

Установлено, что исследованные сернистые угли дают более высокий выход смолы полукоксования, который дополнительно увеличивается при полукоксовании в присутствии химических добавок.

При сопоставлении данных группового анализа смол явно выявляется зависимость их состава от генетического типа каменных (Табл.2.) и бурых (Табл.3) углей.

Выход свободного углерода и мальтенов, растворимых в петролейном эфире, ниже для сернистых каменных углей (1¹,2¹,1) по сравнению с малосернистыми (2), а выход асфальтенов, образующихся из «нерастворимой» матрицы макромолекул угля, для них соответственно выше. Следовательно, их структурная ячейка слишком велика, чтобы раствориться в указанном растворителе.

Четко видна разница в соотношении оснований и кислот для углей разных типов. При этом экстракты восстановленных углей содержат больше оснований, а экстракты слабовосстановленных углей – больше кислых соединений.

Таблица 2.

Состав жидких продуктов полукоксования бурых углей (вес. %)

Фракции	Тип угля; Способ обработки				
	Слабовосстановленный (3)		Восстановленный(3 ¹)		
	исходный	ПМ	исходный	ДАК	ПМ
Выход смолы	8,6	9,2	14,4	13,7	17,7
Углерод своб.	20,58	10,60	4,47	6,82	0,57
Асфальтены	55,89	6,61	22,61	0,21	25,00
Мальтены:	23,52	82,79	72,90	84,58	74,4
Основания	8,30	9,05			6,52
Кислоты	15,22	16,50			2,48
Фенолы	9,69	2,92			4,12
Нейтр. масло	66,79	71,53			86,88

В отличие от каменноугольных экстрактов, экстракты сернистых бурых углей характеризуются большим содержанием мальтенов и меньшим содержанием асфальтенов.

Химическая обработка способствует увеличению выхода смолы в 1,5-2 раза, выхода асфальтенов – в 5 раз для каменных углей типа *a*, что согласуется с образованием более спекшегося полукокса. Аналогичное действие добавки оказывают при термодеструкции восстановленных углей, хотя в этом случае оно менее выражено.

Полукоксование бурых углей в присутствии ДАК и ПМ приводит к противоположному результату – увеличению содержания мальтенов и уменьшению содержания асфальтенов в экстрактах.

Таким образом, полученные данные показывают, что жидкие продукты полукоксования представляют собой сложную гетерогенную смесь различных соединений. Соотношение отдельных компонентов зависит как от стадии углефикации, так и от генетического типа по восстановленности. Предложены методы

химической модификации, способствующие активизации процессов спекания (окускования).

Литература

1. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Дрижд М.А., Зайковский А.В., Зими́на Е.С., Яшина Т.Н. Влияние химической модификации углей на их поведение в процессе переработки // Химия твердого топлива. – 1995. - №3. – С.32-37.
2. Русчев Д., Бекярова Е., Шопов Г., Руководство за лабораторни упражнения по химия и технология на твърди горива и коксохимическото производство. – София: БАН, 1969. – 552с.

Поступила в редакцию 12.01.04

Таблица 3.

Состав жидких продуктов полукоксования каменных углей (вес. %)

Фракции	Тип угля; Способ обработки						
	<i>a</i>				<i>в</i>		
	1	1-ДАК	2	2- ДАК	1 ¹ - ДАК	2 ¹	2- ДАК
Выход смолы	6,7	7,2	5,9	11,8	11,8	5,8	9,0
Свободный углерод	47,17	8,70	24,40	23,52	22,37	14,67	25,09
Асфальтены	10,92	50,00	5,16	26,36	27,90	40,40	41,14
Мальтены:	41,89	41,3	70,43	50,11	49,70	44,88	33,75
Основания	14,47	2,99	2,20	10,08	0,63	23,68	26,24
Кислоты	13,82	7,63	6,74		2,52	3,89	0,23
Фенолы	21,13	15,12	10,93	8,19	16,57	21,52	38,53
Нейтральное масло	50,57	74,25	80,13	81,73	80,28	50,90	