

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОКСУЮЩИХСЯ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ ДОНБАССА

Маковский Р.В., Бутузова Л.Ф.

Донецкий национальный технический университет

Впервые подробно изучено поведение при термической переработке шихт на основе газового и жирного углей разной сернистости. Показано влияние генетического типа углей по восстановленности (ГТВ) на выход и состав продуктов термофльтрации (ТФЦ). Выявлен оптимальный состав шихты (газовый уголь типа «а» и жирный типа «в»), позволяющий использовать сернистые угли в качестве компонентов шихт.

С образованием дефицита на спекающиеся марки углей как в Украине, так и на мировом рынке, возросла потребность в их более рациональном использовании. В настоящий момент значительная часть коксующихся углей с повышенным содержанием серы используется в энергетических целях, тем самым ухудшая экологическую ситуацию огромными выбросами SO_2 , NO_x , что приводит к образованию кислотных дождей и парниковому эффекту. Такое нецелевое использование отечественных высокосернистых углей обусловлено представлениями о том, что при их термической переработке образуется кокс низкого качества. Однако, в литературе практически отсутствуют данные, показывающие поведение углей разных генетических типов по восстановленности в составе угольных шихт; недостаточно изучены процессы спекания с учетом такого показателя как генетический тип по восстановленности.

Ранее нами было показано существенное влияние ГТВ углей на выход и состав продуктов пиролиза [1, 2].

Целью данного исследования является изучение влияния типа по восстановленности (сернистости) отдельных компонентов угольной шихты на выход и характеристики пластического слоя, ответственного за процессы спекания.

В качестве объектов исследования использовали две пары изометаморфных газовых и жирных углей Донбасса, однородных по петрографическому составу, но различающихся типом по восстановленности (типы «а» и «в»). На их основе составлены шихты ($Ж:Г = 70:30$) при всех возможных сочетаниях углей типов «а» и «в».

В работе использовали метод термофльтрации (ГОСТ 17621-89), ИК-спектроскопию с Фурье преобразованием и метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Термическую деструкцию углей проводили методом термофльтрации в центробежном поле, являющимся единственным методом, позволяющим отделить первичные продукты, составляющие пластическую массу, не допуская их вторичных преобразований.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре “Bruker” FTS-7 с использованием техники DRIFT. Полуколичественную обработку ИК-спектров проводили с помощью программного пакета Origin 6.1 методом базовой линии.

ЭПР спектры углей регистрировали на радиоспектрометре Bruker ER 200D SRC при комнатной температуре. В качестве эталона использовали активный уголь с содержанием парамагнитных центров (ПМЦ) 6.25×10^{16} .

Результаты определения интенсивности полос поглощения на DRIFT спектрах твердых надсеточных остатков (НО) и жидких нелетучих продуктов (ЖНП) термофльтрации исследуемых углей и шихт представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2. Как видно, при замене жирного угля типа «а» на жирный уголь типа «в» в шихтах наблюдается увеличение концентрации кислородсодержащих ОН- групп ($3150 - 3380 \text{ см}^{-1}$) и резкое увеличение содержания $\text{CH}_{\text{алиф}}$ групп (2920 см^{-1} , 1440 см^{-1}).

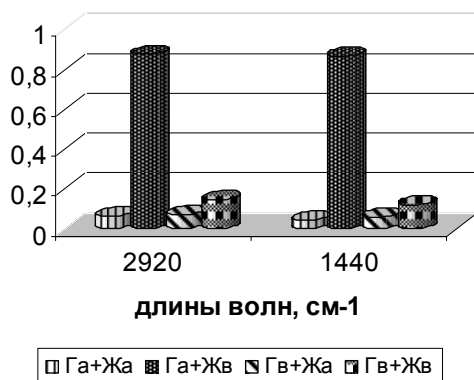


Рис.1. Абсолютная интенсивность полос поглощения ЖНП шихт

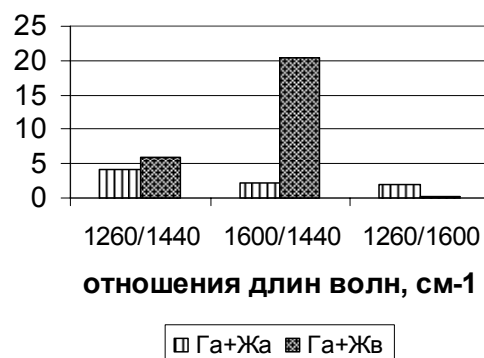


Рис.2. Относительная интенсивность полос поглощения НО шихт

Из табл. 1 видно, что шихта $\Gamma_a + \text{Ж}_b$ характеризуется минимальным относительным содержанием -О-, -S- групп (I_{1260}/I_{2920} , I_{1260}/I_{1440} , I_{1260}/I_{1600}) и $\text{CH}_{\text{ар}}$ групп (I_{3040}/I_{2920}). Очевидно, уголь Ж_b , обогащенный алифатическим водородом, способствует увеличению выхода ЖНП. Данная гипотеза подтверждается увеличением интенсивности полос валентных и деформационных колебаний CH_3 -, CH_2 - и CH - групп

(2920 cm^{-1} , 1440 cm^{-1}), а также уменьшением относительной интенсивности полос I_{3040}/I_{2920} и I_{1600}/I_{1440} .

Таблица 1

Значения относительных интенсивностей характеристических полос углей типов «а» и «в» и шихт на их основе (Ж:Г = 70%:30%)

Уголь, шихта, продукты ТФЦ	Относительная интенсивность					
	I_x/I_{2920}			I_x/I_{1440}		I_x/I_{1600}
	1190	1260	3040	1260	1600	1260
УГ а	0,367	0,338	0,303	0,447	1,894	0,236
УГ в	0,326	0,315	0,262	0,409	1,804	0,226
УЖ а	0,370	0,305	0,233	0,360	1,638	0,220
УЖ в	0,310	0,250	0,192	0,314	1,321	0,238
ЖНПГ а	0,282	0,240	0,355	0,454	1,458	0,312
ЖНПГ в	0,204	0,181	0,338	0,376	0,928	0,406
ЖНПЖ а	0,446	0,393	0,268	0,524	2,071	0,253
ЖНПЖ в	0,402	0,317	0,232	0,356	1,671	0,213
ЖНП(Г в + Ж в)	0,415	0,338	0,249	0,409	1,586	0,258
ЖНП(Г а + Ж в)	0,044	0,034	0,025	0,035	0,179	0,194
ЖНП(Г а + Ж а)	0,554	0,484	0,484	0,703	2,417	0,291
ЖНП(Г в + Ж а)	0,647	0,550	0,422	0,651	2,253	0,289
НОГ а				2,779	13,540	0,205
НОГ в	2,835	1,052	3,224	0,477	5,002	0,095
НО(Г в + Ж в)				1,878	7,638	0,246
НО(Г а + Ж в)				6,029	20,352	0,296
НО(Г а + Ж а)				4,175	2,165	1,928
НО(Г в + Ж а)				4,420	17,155	0,258

При сравнении жидкоподвижных продуктов углей Ж просматривается аналогичная тенденция к снижению относительного содержания $\text{CН}_{\text{ар}}$, эфирных и тио-эфирных групп (I_{3040}/I_{2920} , I_{1190}/I_{2920}) для ЖНП углей восстановленного типа по сравнению со слабовосстановленным.

Сравнение двух твердых остатков, отличающихся типом по восстановленности жирного угля в шихте ($\text{Г}_a + \text{Ж}_a$ и $\text{Г}_a + \text{Ж}_в$) показывает, что во втором случае твердый остаток характеризуется практически в 10 раз более высоким относительным содержанием ароматического водорода по отношению к алифатическому (I_{1600}/I_{1440}), и обогащен эфирными и тио-эфирными группами (рис. 2).

Таким образом, при добавлении в указанную шихту угля Ж_в происходит резкое насыщение ЖНП водородом, а твердого остатка – ароматическими и мостиковыми фрагментами, что способствует образованию пластического слоя и последующему образованию спекшегося кокса.

Для объяснения оптимальных свойств выбранной шихты необходимо рассмотреть различные особенности структуры и реакционной способности ее компонентов. Учитывая специфику процессов, протекающие при термодеструкции углей разных ГТВ, а также основываясь на свободнорадикальном механизме этих процессов [3, 4], нам представилось интересным проследить за изменением парамагнитных характеристик газовых и жирных углей восстановленного (**в**) и слабовосстановленного (**а**) типов, а также шихт на их основе.

Показано, что концентрация ПМЦ (N) в исследуемых образцах существенным образом зависит от ГТВ компонентов. По величине этого показателя особенно отличаются газовые угли типов «**а**» и «**в**» (Га и Гв).

В процессе термофльтрации уголь Га, содержащий минимальное число ПМЦ, генерирует свободные радикалы в ЖНП. Аналогичным образом ведут себя угли Жа и Жв. При переходе угля Гв в пластическое состояние основное количество ПМЦ остается в твердых продуктах, а в ЖНП концентрация ПМЦ в ≈ 35 раз ниже.

Увеличение значения N, по-видимому, связано с протеканием процессов мономолекулярного радикального распада и сохранением системы полисопряжения, способной стабилизировать радикалы в жидкой фазе. Метод ЭПР объясняет оптимальные свойства шихты Га+Жв максимальной высокой концентрацией ПМЦ в ЖНП.

Данные ЭПР и DRIFT спектроскопии однозначно показали, что происходит химическое взаимодействие компонентов шихт, которое зависит от генетического типа углей по восстановленности и определяет качество пластического слоя.

Полученные результаты указывают на необходимость учета генетического типа углей по восстановленности при составлении шихт для коксования с целью получения качественной коксохимической продукции, и рационального использования отечественных дефицитных коксующихся углей.

Библиографический список

1. Бутузова Л. Ф., Маденко Г. П., Маринов С. П., Турчанина О. Н., Скиртченко С. В., Крштонь А., Исаева Л. Н. Особенности термодеструкции углей слабовосстановленного и восстановленного типов Донецкого бассейна // Химия твердого топлива, 2002. – №2. – С.11-22.

2. Butuzova L., Turchanina O., Isaeva L., Matcenko G. Effect of the coal genetic type on the pyrolysis products composition and structure // Proc. 9th Coal Geology Conf. – Prague (Czech Republic), 2001. – P.4.

3. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. – К.: Наук. думка, 1980. – 166 с.

4. Бутузова Л.Ф., Крштонь А., Саранчук В.И., Козлова И.В., Дубер С., Ге Ж.М. Структурно-химические превращения модифицированного бурого угля при пиролизе и гидрогенизации // Химия твердого топлива, 1998. – №4. – С.36-45.