

аналогии с результатами исследования окисления органических соединений разной структуры [8,9] в условиях высокощелочных сред, можно предположить, что окислению в углях подвергаются не только метиленовые мостики между двумя ароматическими системами, но и метиленовые группы, расположенные рядом с карбонильной, то есть такие группы, которые имеют достаточно высокую C-H кислотность.

Литература

1. **Lopez D, Sanada Y., Mondragon F.** Effect of low-temperature oxidation of coal on hydrogen-transfer capability // *Fuel*, 1998. — V. 77. — No 14. — P. 1623.
2. **Sanchez Jose E., Rincon Jose M.** Oxidation paths of a coking coal and comparison of its oxidized product with a non-caking coal // *Fuel*, 1997. — V. 76. — № 12. — P. 1137.
3. **Саранчук В.И., Ошовський В.В., Власов Г.О.** Хімія і фізика горючих копалин. - Донецьк: Східний видавничий дім, 2003. — 201 с.
4. **Bergh J. J., Cronje I.J., Dekker J. et al.** Non-catalytic oxidation of water-slurried coal with oxygen // *Fuel*, 1997. — V. 76. — № 2. — P. 152.
5. **Литвиненко Л.М., Дзумедзей Н.В., Опейда Л.И. и др.** Биологическая активность гуминовых кислот и способы ее оценки // Докл. АН УССР, 1980. — Сер.Б. — № 8. — С. 44.
6. **Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф.** Структура ископаемых углей и их способность к окислению. — Киев: Наукова думка, 1980. — 168 с.
7. **Neeft J.P.A., Makkee M., Moulijn J.A.** Catalytic oxidation of carbon black—I. Activity of catalysts and classification of oxidation profiles // *Fuel*, 1998. — V. 77. — No 3. — P. 117.
8. **Скибида И.П., Сахаров А.М., Эмануэль О.Н.** Гомогенно-каталитическое окисление органических соединений. Активация молекулярного кислорода // Итоги науки и техники. Серия «Кинетика и катализ», 1986. — Т. 15. — С. 117.
9. **Сахаров А.М.** Механизм автоокисления алифатических спиртов и кетонов в щелочных средах в присутствии комплексов меди с о-фенантролином: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 1980. — 110 с.
10. **Максимов О.Б.** Новые методы исследования гуминовых кислот. — Владивосток: Дальневосточный научный центр, 1972. — 135 с.

© Опейда Л.И., Симонов М.А., Матвиенко А.Г., 2009

Рецензенты д.х.н., вед.н.сотр. ИнФОУ НАНУ Кучеренко В.А.,
д.х.н., профессор ДонНТУ Бутузова Л.Ф.

УДК:87.53.13

Бутузова Л.Ф., Сафин В.А., Бутузов Г.Н. (ДонНТУ; ИнФОУ НАНУ),
Маринов С. (Институт органической химии с центром фитохимии БАН, г. София)

РАЗЛИЧИЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА СПЕКАЮЩИХСЯ И НЕСПЕКАЮЩИХСЯ УГЛЕЙ

Приведены результаты исследования поведения спекающихся и неспекающихся углей разных генетических типов по восстановленности в процессах термической переработки. Выявлено существенное влияние кислорода и серы на выход, состав продуктов и механизм пиролиза твердых топлив.

Накопившийся опыт переработки твердых горючих ископаемых однозначно свидетельствует о том, что содержание кислорода и серы в углях оказывает значительное влияние на их технологические свойства, такие как коксующесть, активность к окислению, гидрированию и др. [1–5].

Это послужило основанием для постановки настоящей работы, целью которой является изучение особенностей термической деструкции

спекающихся и неспекающихся углей разных генетических типов по восстановленности с целью установления влияния кислород- и серосодержащих соединений на механизм процессов термоллиза.

В качестве объектов исследования использовали специально подобранную коллекцию изометаморфных пар спекающихся (марка Ж) и неспекающихся углей (марка Д) различных генетических типов по восстановленности (ГТВ). Отбор проб производили от близлежащих пластов одной шахты, используя такие геологические признаки ГТВ, как наличие известняка в кровле пластов, тонкодисперсного пирита и данные подсчета процентного содержания микролитотипов с тонкодисперсным пиритом.

Для реализации поставленной задачи, использовали совокупность термических, термохимических и физико-химических методов исследования. Полукоксование проводили классическим методом в реторте Фишера (ГОСТ 3168-93, ИСО 647-74). Затем определяли материальный баланс процесса и анализировали полученные продукты: полукоксы, газ полукоксования и полукоксовую смолу.

Состав исходных углей и полукоксов изучали с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье и техникой диффузного отражения (DRIFT). Состав полукоксового газа определяли в аппарате ВТИ.

Как видно из Табл. 1, исследуемые угли марок Д и Ж существенно отличаются по составу, прежде всего, по содержанию кислорода и по спекаемости. Угли восстановленного типа **в**, в сравнении с изометаморфными углями слабовосстановленного типа **а**, отличаются повышенным содержанием водорода, серы (органической S^d_o и пиритной S^d_p), большим выходом летучих веществ и зольностью. Толщина пластического слоя для спекающихся восстановленных углей больше, чем для маловосстановленных.

Таблица 1. Характеристика исходных углей Донецкого бассейна, мас. %

Шахта, пласт	Марка	Тип	A^d	V^{daf}	Y_{MM}	C^{daf}	H^{daf}	O^{daf}	S^d_t	S^d_s	S^d_p	S^d_o
Челюскинцев, I ₄	Д	а	2,4	35,6	-	79,3	4,9	11,8	2,17	0,04	0,11	2,02
Трудовская, I ₄	Д	а	1,6	37,3	-	78,4	4,9	13,9	1,05	0,01	0,08	0,96
Гагарина, м ³	Ж	а	3,7	28,7	22	87,4	5,1	5,4	0,7	0,06	0,03	0,61
Засядько, I ₄	Ж	а	2,6	31,7	23	87,8	5,16	5,09	1,09	0,01	0,24	0,84
Украина, к ₈	Д	в	9,9	41,8	-	77,9	5,3	12,5	2,87	0,11	0,80	1,96
Трудовская, к ₈	Д	в	4,6	46,2	-	76,1	5,4	11,0	5,85	0,05	0,71	5,09
Гагарина, м ⁰ ₄	Ж	в	12,2	35,6	32	83,6	4,9	8,41	3,75	0,05	2,41	1,29
Засядько, к ₈	Ж	в	2,7	31,7	27	87,3	5,23	5,99	2,81	0,02	1,14	1,65

В результате полукоксования масса угля распределяется по-разному для углей разной стадии метаморфизма и разных ГТВ. (таблица 2).

Полукоксование длиннопламенных углей типа **в** приводит, прежде всего, к более высокому выходу смолы (в 1,5–2 раза) по сравнению с результатами полукоксования углей слабовосстановленного типа. Это объясняет тот факт, что из углей типа **в** образуются сплавленные корольки, а угли типа **а** дают рыхлые полукоксы. При полукоксовании спекающихся углей картина несколько меняется: выход полукоксы из углей типа **в** остается более низким, но ожидаемого резкого увеличения выхода смолы не происходит. Однако масса

газа повышается почти в 3 раза по сравнению с результатами полукоксования углей слабовосстановленного типа **a**. Соответственно полукокс, полученные из углей типа **в**, более пористые и менее прочные. Это связано, по-видимому, с большим выходом газа и с отличиями в молекулярной структуре, о чем более подробно будет сказано позднее.

Основным компонентом газа полукоксования является метан, содержание которого достигает 56% для углей типа **a** и 38% для углей типа **в**. Газы, полученные из длиннопламенных углей восстановленного типа, отличаются более высоким содержанием водорода, сероводорода и двуокиси углерода; более низким содержанием метана в сравнении с составом полукоксового газа, выделившегося при термической деструкции слабовосстановленного угля. Газ, выделяющийся из жирного угля восстановленного типа, содержит больше метана, углеводородов и меньше двуокиси углерода. Это объясняется тем, в органической массе жирного угля восстановленного типа, содержится значительное количество кислорода. Что подтверждается данными по выходу продуктов полукоксования.

Изучение полукокс из углей низкой и средней стадии метаморфизма методом DRIFT-спектроскопии позволило выявить следующие различия в их составе, связанные с различиями в механизме процессов их термической деструкции в температурном интервале полукоксования.

Как видно из таблицы 2, в полукоксах всех исследуемых углей увеличивается относительное содержание $C_{ар.-H}$ групп по отношению к $C_{ал.-H}$ группам (I_{3050}/I_{2920}). Кроме того, полукокс характеризуется большей прочностью межмолекулярных взаимодействий ($I_{1700-1750}/I_{2920}$) по сравнению с исходными углями.

Причем для жирных углей этот показатель возрастает в 3–6 раз, а для углей марки Д — в 1,2–1,8 раза, что связано со способностью углей средней стадии метаморфизма к спеканию. Этот параметр сильнее возрастает для восстановленных углей (в 6 и 1,8 раза соответственно). Параллельно в полукоксах из восстановленных углей наблюдается более резкое увеличение содержания ароматического водорода ($S_{900-700}$) (в 2–10 раз для длиннопламенных и в 1,3–1,4 раза для жирных углей соответственно), что свидетельствует о протекании процессов ароматизации и увеличения системы полисопряжения. Эти процессы протекают намного интенсивнее в малометаморфизованном угле, так как его структура изначально менее карбонизована. Относительная интенсивность полосы $\approx 1280\text{ см}^{-1}$, отвечающей за поглощение простых эфиров, увеличивается после термообработки для малометаморфизованных образцов и уменьшается для углей средней стадии метаморфизма. Концентрация ОН-групп ($3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) изменяется антибатно изменению концентрации эфиров.

В отличие от исходных углей, богатых алифатическими заместителями, полукокс отличаются высоким содержанием $C_{ар.-H}$ связей и эфирных мостиков, которые участвуют в формировании трехмерного пространственного каркаса полукокс.

Таким образом, анализ DRIFT-спектров углей и полукокс показывает, что во всех образцах при температуре 500° идут реакции отрыва боковых алифатических групп, реакции ароматизации и поликонденсации. Однако имеются существенные различия в ходе процессов, протекающих в углях низкой и средней стадии метаморфизма (Рис.1).

При полукоксовании жирных углей уменьшается доля эфирных групп и коротких цепей ($CH_3/CH_{ал}$) в алифатической части, но увеличивается относительное содержание фенольных групп. Очевидно, в этом случае

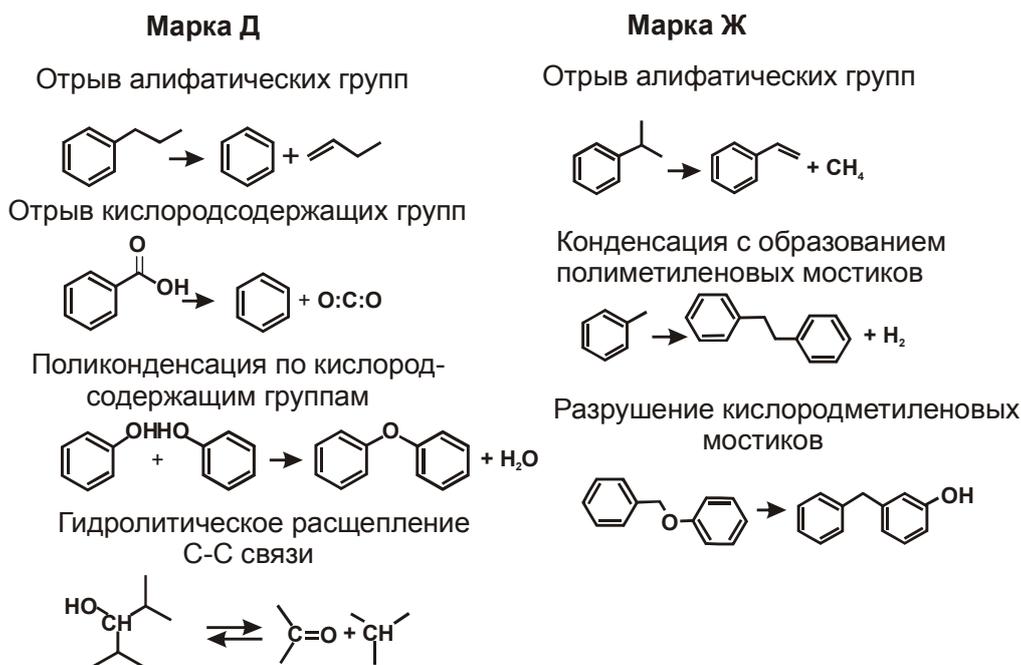
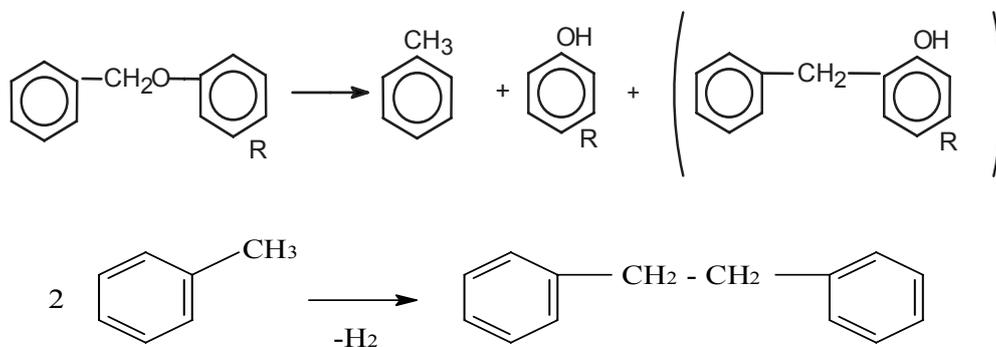


Рис. 1. Ход процессов пиролиза углей разных марок

арилметилловые эфиры, содержащие мостики типа $-\text{CH}_2-\text{O}-$, разрушаются с образованием соответствующих производных фенола и толуола, как это имеет место при термоллизе бензилариловых эфиров [1, 2]:

Затем алкилароматические углеводороды с короткой боковой цепочкой конденсируются через метиленовый мостик с выделением водорода:



Действительно, полукоксовый газ жирных углей содержит в ≈ 4 раза больше водорода, чем газ углей марки Д (табл. 2–4). Газ, выделяющийся из углей восстановленного типа, содержит значительно больше водорода и сероводорода в сравнении с газом, полученным из углей типа *a*. Выделение сероводорода свидетельствует о значительном обессеривании восстановленного угля в процессе полукоксования, что подтверждается данными элементного анализа полукоксов.

Полукоксы жирных углей по сравнению с полукоксами длиннопламенных отличаются в ≈ 20 раз более низким значением отношения кислородсодержащих групп к алифатическим ($1700/2920 \text{ см}^{-1}$), в 2 раза меньшей долей коротких цепей ($\text{CH}_3/\text{CH}_{\text{ал}}$) и в $\approx 3\text{--}5$ раз меньшим относительным содержанием ароматических углеводородов по отношению к алифатическим ($3040/2920 \text{ см}^{-1}$). Это однозначно свидетельствует о

протекании процессов конденсации с образованием полиметиленовых мостиков.

Таблица 2. Выход продуктов полукоксования углей марок Д и Ж

Месторождение, шахта, пласт, марка	Тип	Выход Полукокса, % daf	Выход воды, % daf	Выход газа, % daf	Выход смолы, % daf
Челюскинцев, I ₄	a	63,5	13,6	16,2	6,7
Трудовская, I ₄	a	64,8	17,5	8,7	9,0
Украина, к ₈	в	62,5	11,3	13,3	12,9
Трудовская, к ₈	в	62,1	10,7	12,9	14,3
Гагарина, м ³	a	84,4	2,3	8	5,3
Засядько, I ₄	a	82,7	3,2	8,2	5,9
Гагарина, м ⁰ ₄	в	71,8	1,0	22,5	4,7
Засядько, к ₈	в	71,7	1,5	20,7	6,1

Таблица 3. Результаты ИК-спектроскопии углей и полукоксов

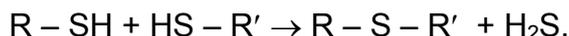
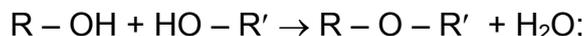
Месторождение, шахта, пласт, марка	Тип	Т, °С	Результаты ИК-спектроскопии углей и полукоксов					
			I _x /I ₂₉₂₀		I _x /I ₁₆₀₀		S _x /S ₁₆₀₀	
			3050	1700	2970	3300-3400	1280	S ₉₀₀₋₇₀₀
Челюскинцев, I ₄	a	20	0,90	0,76	1,00	0,93	0,56	0,48
		520	1,24	0,94	1,07	0,63	0,82	5,39
Трудовская, I ₄	a	20	0,92	0,78	1,00	0,95	0,61	0,49
		520	1,07	0,97	1,01	0,70	0,72	4,87
Украина, к ₈	в	20	0,80	0,63	1,00	0,81	0,66	0,70
		520	1,10	1,11	1,05	0,71	0,91	7,41
Трудовская, к ₈	в	20	0,93	0,80	1,00	0,88	0,61	0,58
		520	1,08	1,04	1,05	0,85	0,85	6,19
Гагарина, м ³	a	20	0,20	0,04	0,54	0,26	0,29	0,89
		520	0,30	0,13	0,47	0,82	0,32	1,16
Засядько, I ₄	a	-	-	-	-	-	-	-
Гагарина, м ⁰ ₄	в	20	0,15	0,03	0,60	0,27	0,25	1,15
		520	0,20	0,17	0,51	0,63	0,18	1,59
Засядько, к ₈	в	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 4. Состав газообразных продуктов полукоксования углей марок Д и Ж

Месторождение, шахта, пласт, марка	Тип	Компоненты полукоксового газа, мл/г ^{daf}				
		CO ₂	CO	H ₂ S	H ₂	CH ₄
Челюскинцев, I ₄	a	30,6	22,2	9,07	12,63	82,28
рудовская, I ₄	a	11,5	14,8	2,73	20,50	57,85
Украина, к ₈	в	26,2	18,0	9,93	43,85	66,19
Трудовская, к ₈	в	11,8	14,1	29,08	47,18	54,85
Гагарина, м ³	a	-	-	-	-	-
Засядько, I ₄	a	15,5	6,54	1,99	46,02	59,52
Гагарина, м ⁰ ₄	в	-	-	-	-	-
Засядько, к ₈	в	3,9	6,5	19,76	55,39	106,4

В отличие от H_2 и H_2S , количество которых напрямую связано с ГТВ, содержание оксидов углерода в полукоксовом газе зависит, прежде всего, от степени метаморфизма.

В богатых гетероатомами малометаморфизованных угля преобладают реакции отрыва алифатических и кислородсодержащих групп (рис. 1), ведущие к образованию таких газов, как CO и CO_2 , а также процессы поликонденсации по кислород- и серосодержащим группам, которые приводят к образованию полиэфиров [1–5]:

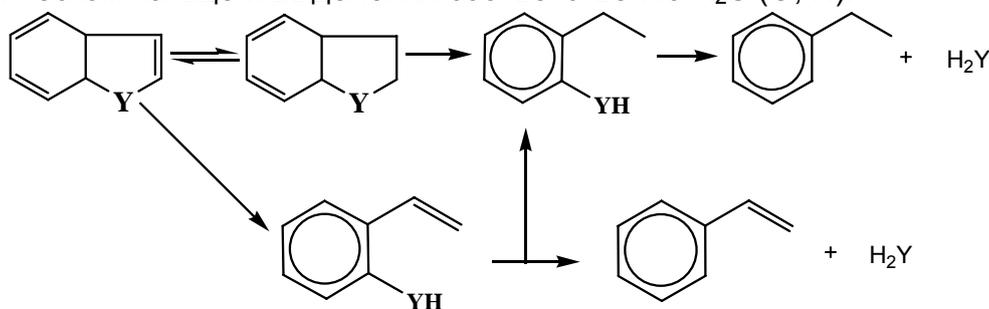


Подтверждением этих реакций является высокое содержание оксидов углерода, воды и сероводорода в парогазовых продуктах пиролиза длиннопламенных углей, которое в 2–3 раза выше, чем в полукоксовом газе жирных углей. Соответствующие твердые продукты, по данным элементного анализа, обогащены кислородом. Эфирные, тиоэфирные и полиметиленовые мостики участвуют в формировании трехмерного пространственного каркаса полукоксов и, по-видимому, во многом определяют реакционную способность и свойства твердых продуктов.

Кроме того, молодые угли отличаются высокой влажностью. Следовательно, при их пиролизе возможно гидролитическое расщепление $-C-C-$ связей [2,3]. Подтверждением тому служит существенное увеличение выхода смолы при пиролизе в потоке водяного пара (табл.2).

Полукоксы восстановленных углей марок Д и Ж имеют близкие значения атомного отношения H/C . Различие в спекаемости указанных углей следует искать именно в различии образующихся (разрушающихся) при пиролизе мостиковых структур, которое приводит к разному соотношению функциональных групп в структуре полукоксов, а затем и коксов. Преимущественное образование оксиметиленовых или полиметиленовых мостиков в полукоксах приводит к изменению способа упаковки ароматических колец и формированию различных по структуре твердых остатков.

Количественно преобладающий кислород в восстановленных углях преимущественно локализован в циклических структурах. Удаление гетероатома (O , S , N) из таких структур происходит путем раскрытия кольца, образования дополнительного количества алифатических заместителей при ароматическом кольце и выделения соответственно H_2S (O , N):



Y — S, O или NH.

Полученные данные о выходе и составе продуктов пиролиза углей низкой и средней стадии метаморфизма позволили выявить различия в механизме процессов их термической деструкции в температурном интервале полукоксования (рис. 1).

Эти данные свидетельствуют об исключительно важной роли соединений серы и кислорода для структуры и реакционной способности природных углей.

Выводы

1. В работе показано, что гетероатомные элементы являются важнейшими элементами, определяющими энергетическую, химическую ценность и экологию процессов переработки ТГИ.

2. Установлены значительные различия в выходе и составе продуктов пиролиза изометаморфных пар мало- и высокосернистых углей. Высокое содержание серы и кислорода резко изменяет выход жидких продуктов, ответственных за процессы спекания и коксообразования, выход газообразных продуктов полукоксования. Полукоксы восстановленных углей характеризуются большей прочностью межмолекулярных взаимодействий.

3. Показаны различия в механизме процессов, протекающих в температурном интервале полукоксования для спекающихся и не спекающихся углей. Преимущественное образование оксиметиленовых или полиметиленовых мостиков в полукоксах приводит к изменению способа упаковки ароматических колец и формированию различных по структуре твердых остатков.

4. Установлено, что газ пиролиза восстановленных углей обогащен H_2 , H_2S и CH_4 (для спекающихся углей), т.е. является более калорийным топливом по сравнению с газом, полученным их слабовосстановленных углей.

Литература

1. **Бутузова Л. Ф., Сафин В. А., Гонсалвеш Л., Маринов С.** Роль гетероатомов в процессах термодеструкции углей / Збірка тез доповідей VI науково-практичної конференції «Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості». — Львов, 2007. — С. 118–119.

2. **Бутузова Л.Ф., Сафин В.А., Гонсалвеш Л.Н. Д., Маринов С., Исаева Л.Н.** Влияние гетероатомов на процессы термической переработки углей / Сборник Российской научной конференции с международным участием «Глубокая переработка твердого ископаемого топлива — стратегия России в 21 веке». — Звенигород, 2007. — С. 9.

3. **Butuzova L.F., Safin V.A., Marinov S., Jankowska A., Shevkopyas V.N., Butuzov G.N.** The influence of the sulphur-containing compounds on the coal pyrolysis mechanism / Proc. 7-th European Coal Conference. —Lviv, 2008. — P. 27–28.

4. **Бутузова Л.Ф., Сафин В.А., Бутузов Г.Н.** Механизм воздействия серосодержащих соединений на процессы пиролиза углей / Труды V международной научно-практической конференции «Экологические проблемы промышленных мегаполисов». — Донецк, 2008. — С. 45.

5. **Butuzova L.F., Safin V.A., Marinov S., Yaneva N., Shevkopyas V.N., Butuzov G.N.** The pathways for thermal decomposition of coals with high content of sulphur and oxygen / Proc. 11th Coal Geology Conference. — Prague, 2008. — P. 3.

© Бутузова Л.Ф., Сафин В.А., Бутузов Г.Н., Маринов С., 2009

Рецензент д.х.н., профессор ДонНТУ Приседский В.В.

УДК 553.96+66.094.7

Бован Л.А., Тамко В.А., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. (ИнФОУ НАНУ)

СОСТАВ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ АЛЕКСАНДРИЙСКОГО БУРОГО УГЛЯ

Определены выходы твердых, жидких и газообразных продуктов из бурого угля и соединения «бурый уголь-КОН» при их термоллизе в следующем режиме: неизотермическое (4 град/мин) нагревание до 800 °С и