

14. Butuzova L.F., Krzton A. About mechanism of soft coal pyrolysis //Acta Universitatis Carolinae-GEOLOGICA, 2001. — 45(2–4). — P. 23–25.
15. Butuzova L.F. et al. The possibility to control of radical reactions way during thermal processing of low-quality coals // 7-th European Coal Conference, Lviv, Ukraine, August 26–29, 2008. — P. 26.
16. Barriocanal, C. et al. Assessment of coking plant wastes as additives for cokemaking // Proceedings ICCS'97 edited by Ziegler et al, DGMK Tagungsberichte 9703, Essen, Germany, 1997. — P. 677–680.
17. Сафин В.А., Бутузова Л.Ф., Маринов С., Турчанина О.Н., Бутузов Г.Н. Влияние серы на структуру углей и полукоксов. // Вопросы химии и химической технологии, 2005. — № 5. — С. 177–179.
18. Бутузова Л. Ф., Сафин В.А. Полукоксование высокосернистых спекающихся углей в присутствии добавок // Матеріали III наук.-практ. конф. “Донбас-2020: Наука і техніка – виробництву”. ДНТУ, Донецьк, 30-31 травня 2006. — С. 404–408.
19. Сафин В.А., Бондаренко А.В., Турчанина О.Н. Зависимость состава смолы полукоксования от генетического типа по восстановленности // Сборник докладов научно-технической конференции “Хімія і сучасні технології-2005”. — Днепропетровск, 2005. — С. 165.
20. Бутузова Л. Ф., Слинкин С. М., Рублева Л. И., Сафин В.А., Крутько И. Н., Збыковский Е. И. Исследование смолы полукоксования углей разных генетических типов // Химическая технология переработки горючих ископаемых, 2003 — № 6. — С. 175–177.

© Бутузова Л.Ф., Сафин В.А., В.А. Кипря А.В., Бутузов Г.Н., Шакир Ш.М., Маринов С., Стефанова М., 2010

Поступила в редакцию 20.10.2009 г.

УДК 87.53.91

Маковский Р.В., Бутузова Л.Ф., Маринов С. (Институт органической химии с центром фитохимии БАН), **Сафин В.А., Наливкина А.О.** (ДонНТУ)

ВЛИЯНИЕ СЕРНИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СВОЙСТВА УГОЛЬНЫХ ШИХТ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

Впервые подробно изучено поведение при термической переработке шихт на основе газового и жирного углей разных генетических типов по восстановленности (ГТВ). Показано существенное влияние ГТВ указанных компонентов на выход и состав продуктов термофльтрации в центробежном поле (ТФЦ). Выявлен оптимальный состав шихты (Га+Жв), позволяющий получить высокий выход «пластического» слоя, насыщенного алифатическими компонентами.

Ключевые слова: генетический тип по восстановленности, термическая переработка, шихта, термофльтрация, пластический слой.

Внедрение новых технологий в доменное производство неизменно приводит к ужесточению мировых требований к качеству кокса, необходимого для производства чугуна. Кокс, обеспечивающий минимальный расход в доменной печи, должен характеризоваться следующими показателями: W^f — 3–5%, A^d — 8,5–9,5%, S^d — 0,5–0,75%, V^{daf} — 0,4–1%, M_{25} — 90–96%, M_{10} — <2%, содержание классов 0–5мм — 3–5%, CRI — <22%, CSR — 58–70% [1, 2]. К сожалению сырьевая база Донбасса, как и Украины в целом, характеризуется небольшим содержанием малосернистых углей марок К, Ж и ОС. Существующие методы обогащения и обессеривания угольных концентратов

на данном этапе развития промышленности позволяют только частично разрешить данную проблему. Таким образом, актуальной является задача обеспечения требуемых показателей качества кокса в рамках существующей угольной сырьевой базы и существующей технологии коксования шихты, что может быть реализовано путем разработки наиболее рациональных вариантов составления угольных шихт из имеющихся ресурсов. Ранее нами было показано существенное влияние генетического типа по восстановленности углей на выход и состав продуктов пиролиза [3–11].

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

В качестве объектов исследования использовали две пары изометаморфных газовых и жирных углей Донбасса (табл. 1), 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». По правилу аддитивности рассчитан теоретический выход пластической массы для указанных шихт по формуле:

$$s = a \times w(a) + b \times w(b)$$

где s — выход пластической массы, %; a , b — выход пластической массы из компонентов шихты, %; $w(a)$, $w(b)$ — содержание этих компонентов в шихте, доли.

Таблица 1. Характеристика исследуемых углей

Шахта	Марка угля	Т ип	Технический анализ, %				Элементный анализ, % daf		
			W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	C	H	O+N
Центральная	Г, k ₇	а	2,2	5,2	1,22	36,0	85,1	5,11	8,71
Димитрова	Г, l ₁	в	2,1	4,4	2,49	38,7	83,8	5,34	9,50
Засядько	Ж, l ₄	а	1,4	2,6	1,09	31,6	87,8	5,16	7,00
Засядько	Ж, k ₈	в	0,8	2,7	2,81	31,7	87,3	5,23	7,20

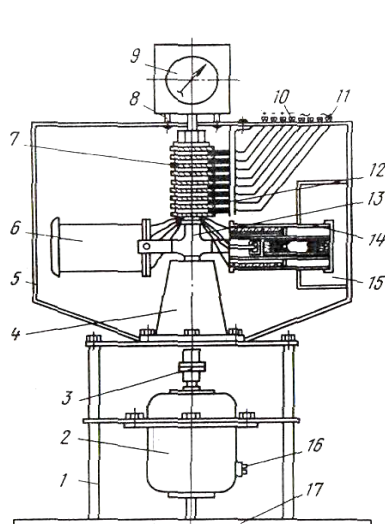
В работе применяли следующие методы исследования: метод термофильтрации (ГОСТ 17621-89), технический (ГОСТ 11014-89, ГОСТ 11022-95, ГОСТ 2059-95, ГОСТ 6382-91) и элементный (ГОСТ 24081-95) анализы, а также ИК-спектроскопию с Фурье преобразованием.

Термическую деструкцию углей с отделением пластической массы производили методом термофильтрации в центробежном поле, который является единственным методом, позволяющим отделить первичные продукты, составляющие пластическую массу, не допуская их вторичных преобразований [12]. ТФЦ заключается в нагревании до 600°C исследуемой пробы шихты в центробежном поле. Установка ТФЦ изображена на рис. 1.

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.

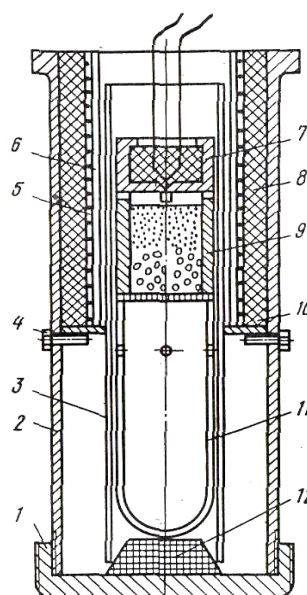
В табл. 2 приведены значения выхода продуктов ТФЦ и (см. также рис. 2) представлены результаты опытных и расчетных данных по выходу ЖНП, надсеточного остатка и парогазовой фазы из углей разных ГТВ и шихт на их основе.

Из табл. 2 видна огромная разница в выходе ЖНП, а следовательно и в спекающей способности углей одной и той же марки, но разного типа по восстановленности (практически в 3 раза).



центрифуга

1 – крепежная стойка; 2 – электродвигатель; 3 – муфта; 4 – корпус подшипников; 5 – кожух центрифуги; 6 – резервная электропечь; 7 – токосъемник; 8 – крепление тахометра; 9 – тахометр; 10 – контакты термопары; 11 – подвод электрического тока; 12 – скользящие контакты; 13 – держатели печи; 14 – электропечь; 15 – дверцы; 16 – контакты электродвигателя; 17 – опорная плита



печь трубчатая

1 – крышка печи; 2 – корпус печи; 3 – загрузочный патрон; 4 – винт; 5 – электроспираль; 6 – изоляционная трубка; 7 – термопара; 8 – изоляционная масса; 9 – вкладыш; 10 – опорное кольцо; 11 – приемник; 12 – пробка

Рис. 1. Схема установки термофильтрационного центрифугирования

Таблица 2. Выход продуктов термофильтрации

Уголь, шихта	Выход жидкоподвижных нелетучих продуктов (ЖНП), %		Δ (эсп. – теор.)	Выход надсеточного остатка, %	Выход парогазовой фазы, %
	эсп.	теор.		эсп.	эсп.
Г _в	4,78			69,16	26,06
Г _а	12,30			61,33	26,37
Ж _а	17,10			59,50	23,40
Ж _в	42,00			40,70	17,30
Г _в +Ж _а	13,78	13,40	0,38	60,19	26,03
Г _в +Ж _в	17,62	30,83	-13,21	59,77	22,61
Г _а +Ж _а	20,95	15,66	5,29	54,32	24,73
Г _а +Ж _в	26,52	33,09	-6,57	52,22	21,26

Выход жидкоподвижной фазы и твердого остатка для шихты из пары восстановленных углей составляет 17,62% и 59,77%, а для шихты из пары слабовосстановленных — 20,95% и 54,32% соответственно. Замена восстановленного газового угля на слабовосстановленный резко увеличивает выход жидкоподвижных продуктов, ответственных за спекаемость угля. Влияние типа по восстановленности жирного угля менее заметно.

Как видно из рис. 2, экспериментальные данные по выходу продуктов ТФЦ исследуемых шихт не аддитивны теоретически рассчитанным. Значение выхода продуктов и величины их отклонения от расчета самым существенным образом зависят от типа углей по восстановленности при одинаковом марочном составе шихт. Это свидетельствует о специфике химического взаимодействия компонентов шихт, сложенных из углей разного генетического типа по восстановленности. Оптимальным составом, дающим максимальный выход жидкоподвижной фазы при указанном выше соотношении компонентов



Рис. 2. Сравнительная характеристика расчетных и опытных значений выхода пластической массы

восстановленных углей тех же марок (рис. 3в). Угли типа «в» дают пластический слой, отличающийся высоким содержанием алифатических групп ($\nu = 2920\text{см}^{-1}$ и 1440см^{-1}).

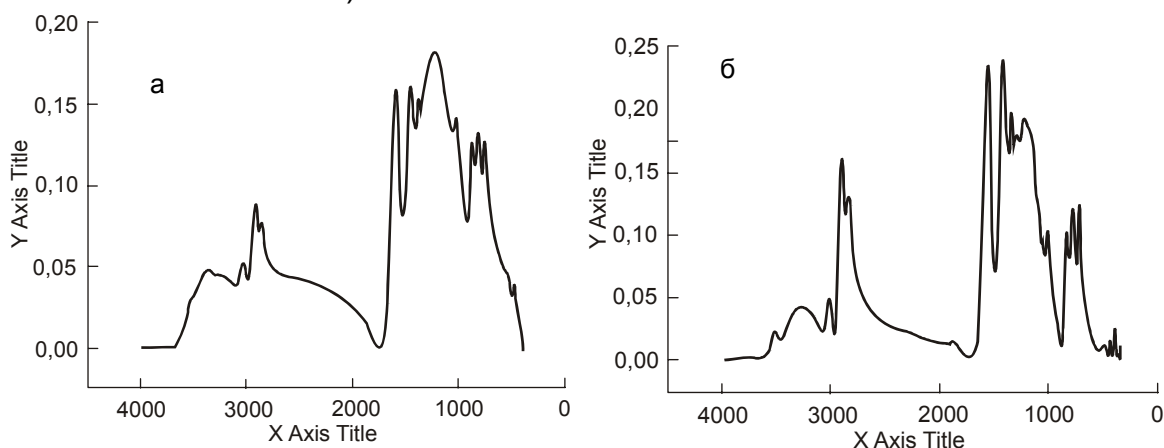


Рис. 3. ИК-спектры пластической массы шихт, составленных из слабовосстановленных углей марок Г и Ж (а) и восстановленных углей тех же марок (б) относительным содержанием -O-, -S- групп и $\text{CH}_{\text{ар}}$ групп

ИК-спектры образцов снимали в области волновых чисел $\nu=4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

В табл. 3 показаны результаты определения интенсивности полос поглощения на DRIFT спектрах твердых остатков и жидкоподвижных продуктов термофилтрации исследуемых углей и шихт. Как видно из табл. 3, при замене жирного угля типа «а» на жирный уголь типа «в» в шихтах наблюдается увеличение концентрации кислородсодержащих OH- групп и увеличение содержания $\text{CH}_{\text{алиф}}$ групп. Шихта $\Gamma_{\text{а}}+\text{Ж}_{\text{в}}$ характеризуется минимальным относительным содержанием -O-, -S- групп и $\text{CH}_{\text{ар}}$ групп.

Очевидно, уголь $\text{Ж}_{\text{в}}$, обогащенный алифатическим водородом, способствует увеличению выхода ЖНП, что согласуется с данными табл. 2. Это видно по увеличению интенсивности полос валентных и деформационных колебаний CH_3 -, CH_2 - и CH - групп (2920см^{-1} , 1440см^{-1}), а также уменьшению относительной интенсивности полос I_{3040}/I_{2920} и I_{1600}/I_{1440} .

При сравнении ЖНП углей Ж просматривается аналогичная тенденция к снижению относительного содержания $\text{CH}_{\text{ар}}$, эфирных и тиоэфирных групп у ЖНП углей восстановленного типа по сравнению со слабовосстановленным.

Таблица 3. Результаты ИК-спектроскопии углей разных генетических типов, шихт на их основе (Ж:Г = 70%:30%) и продуктов термофильтрации в центробежном поле

Уголь, шихта, продукты ТФЦ	Интенсивность полос поглощения, $\cdot 10^{-3}$													
	3150 ÷ 3380	3040	2920	2850	1650 ÷ 1700	1600	1440	1370	1260	1190	1030	860	810	750
УГ а	94	54	179	134		256	135	29	60	65	91	43	53	39
УГ в	72	48	183	138		255	141	27	58	60	110	42	60	50
УЖ а	48	41	177	136		246	150	37	54	66	30	70	75	51
УЖ в	29	38	198	147	49	208	157	36	50	61	21	82	84	63
ЖНПГ а	70	78	221	147		170	116	34	53	62	25	60	76	64
ЖНПГ в	85	73	216	132	10	96	104	37	39	44	7	28	42	54
ЖНПЖ а	73	15	56	40		87	042	11	22	25	11	29	34	28
ЖНПЖ в	84	19	82	62		122	73	22	26	33	15	43	44	35
ЖНП(Гв+Жв)	35	36	147	115		192	121	38	50	61	35	82	92	86
ЖНП(Га+Жв)	87	22	877	683		155	867	27	30	39	24	49	57	53
ЖНП(Га+Жа)	38	31	64	51		107	44	13	31	36	17	41	42	29
ЖНП(Гв+Жа)	21	30	72	55		137	61	17	40	47	22	69	70	53
НОГ а					4	57	4		12	12	12	31	23	10
НОГ в	37	14	4			49	10		5	13	14	53	40	29
НО(Гв+Жв)					5	63	8	3	16	16	8	42	29	15
НО(Га+Жв)					7	62	3		19	16	9	41	36	19
НО(Га+Жа)					6	22	10	14	43	43	18	31	25	10
НО(Гв+Жа)					3	60	3		15	17	9	25	16	8

Сравнение двух твердых остатков, отличающихся типом по восстановленности жирного угля в шихте ($\Gamma_a+Ж_a$ и $\Gamma_a+Ж_b$) показывает, что во втором случае твердый остаток характеризуется практически в 10 раз более высоким относительным содержанием ароматического водорода, а также надсеточный остаток (НО) обогащен эфирными и тиоэфирными группами.

Таблица 4. Значения относительных интенсивностей характеристических полос углей типов «а» и «в», шихт на их основе (Ж:Г = 70%:30%) и продуктов ТФЦ

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

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.

Сравнение ИК-спектров углей Г_а и Г_в, а также их надсеточных остатков показывает, что слабовосстановленный уголь и его НО также отличаются значительно более высоким отношением N_{ap}/N_{al} и $-S-(-O-)/N_{al}$ по сравнению с Г_в. При этом твердые остатки Г_а имеют значительно более высокую степень ароматичности и шитости за счет серо- и кислородсодержащих мостиков, чем НО угля Г_а.

Данные обработки DRIFT спектров показали, что происходит химическое взаимодействие компонентов шихт, которое зависит от ГТВ исходных углей и определяет качество пластического слоя.

В целом, замена одного из компонентов шихты на изометаморфный уголь иного ГТВ изменяет структурно-групповой состав продуктов термофльтрации.

Различия по сернистости, зольности и элементному составу восстановленных и слабовосстановленных углей обуславливают их различное поведение при термообработке. При этом влияние генетического типа по восстановленности различно для углей разной стадии метаморфизма.

Важно отметить, что замена в шихте компонента Г_а на Г_в во всех случаях приводит к резкому уменьшению выхода жидкоподвижных продуктов. Напротив, замена Ж_а на Ж_в приводит к увеличению выхода ЖНП более чем в 2 раза. Следовательно, ГТВ неоднозначно влияет на поведение углей разной стадии углефикации.

Полученные данные однозначно показывают необходимость учета генетического типа по восстановленности при составлении шихт для коксования.

Литература

1. Zolotukhin Yu.A., Andreichikov N.S. Coke Quality for Blast Furnaces with Coal-Dust Fuel // *Steel in Translation*, 2009. — V. 39. — № 6. — P. 470–474.
2. Kurunov I.F. The quality of coke and possibilities for reducing its consumption in blast-furnace smelting // *Metallurgist*, 2001. — V. 45. — № 11–12. — P. 444–458.
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. Butuzova L., Krzton A. and Kozlova I. The paramagnetic characteristics of pyrolysis products for coals treated by alkali and acid // *Proceedings 9th International Conference on Coal Science*. — Essen (Germany), 1997. — V. 1. — P. 91–94.
5. 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.
6. Бутузова Л. Ф., Маценко Г. П. Маринов С. П., Турчанина О. Н., Скирточенко С. В., Крштонь А., Исаева Л. Н. Особенности термодеструкции углей слабовосстановленного и восстановленного типов Донецкого бассейна // *Химия твердого топлива*, 2002. — № 2. — С. 11–22.
7. Бутузова Л.Ф., Турчанина О.Н., Збыковский Е.И., Бутузов Г.Н. Статистические характеристики состава и свойств низкометаморфизованных углей Донбасса разных генетических типов // *Углекимический журнал*, 2003. — № 3–4. — С. 7–12.
8. Бутузова Л.Ф., Турчанина О.Н., Збыковский Е.И., Бутузов Г.Н., Bechtel A. Статистические характеристики состава и свойств низкометаморфизованных углей Донбасса разных генетических типов // *Материалы II Международной научно-практической конференции “Энергосберегающие и природоохранные технологии”*. — Улан-Удэ (Россия), 2003. — С. 150–155.
9. Бутузова Л. Ф., Турчанина О. Н. Полукоксование углей разных генетических типов // *Збірка доповідей науково-практ. конференції “Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів”*. — Донецк, 2001. — Т. 2. — С. 175–176.

10. Бутузова Л.Ф., Маринов С., Турчанина О.Н., Исаева Л.Н., Маценко Г.П. Петрографическая и химическая характеристика углей Донбасса маловосстановленного и восстановленного типов // Наукові праці ДонНТУ. Серія:Хімія і хімічна технологія, 2002. — Вип. 44. — С. 75–79.

11. 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.

12. ГОСТ 17621-72 «Метод определения выхода жидкоподвижных продуктов из пластической массы угля».

© Маковский Р.В., Бутузова Л.Ф., Маринов С.,
Сафин В.А., Наливкина А.О., 2010

Поступила в редакцию 20.10.2009 г.

УДК 662.74.002.5

Крутько І.Г., Пульникова Ю.В. (ДонНТУ)

КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД СМОЛИСТОЇ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ ВОДНИХ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ЕМУЛЬСІЙ

Визначено компонентний склад смолистої дисперсної фази аміачних вод процесу коксування вугільної шихти (конденсату ПГХ, надсмольної води газозбірничового циклу). Показано, що смолиста дисперсна фаза складається переважно з ароматичних вуглеводнів, що оказують суттєвий вплив на стійкість кам'яновугільних емульсій. Знання складу смолистої фази водних кам'яновугільних емульсій відіграє суттєву роль в уявленні про дисперсність цих емульсій, що в свою чергу є вихідним пунктом для підбору матеріалів та апаратури для укрупнення часток смол та масел з метою їх легшого осадження у відстійниках.

Ключові слова: кам'яновугільні емульсії, дисперсна фаза, хроматограма, екстракція, ароматичні вуглеводні, агрегативна стійкість.

Аміачні води, що утворюються під час коксування вугільної шихти: конденсат первинних газових холодильників (ПГХ) та надсмольна вода, містять значну кількість смол та масел в диспергованому стані (розмір часток 1-50 мкм) [1]. Ці води відносяться до ліофобних низькоконцентрованих (розбавлених) емульсій прямого типу М/В (концентрація смол та масел — 0,01–0,2%).

Емульсії — це дисперсні системи двох рідин, що не розчинні чи мало розчинні одна в одній, одна з яких диспергована в іншій у вигляді мілких крапель (глобул) [2–3].

Ліофобні системи утворюються в результаті диспергування та конденсації з пересиченням (примусове утворення гетерогенної вільнодисперсної системи). Ліофобні системи мають надлишок поверхневої енергії, якщо остання не скомпенсована дією стабілізатору. Низькоконцентровані емульсії більш стійкі, тому вірогідність зіткнення двох часток мала.

Надсмольна вода, що утворюється при охолодженні прямого коксового газу, поглинає аміак, вуглекислий газ, сірководень, ціаністий водень, а також феноли, піридинові основи та смоли й масла, що містяться в ньому.

Більшість сполук кислого характеру у воді утворює з аміаком солі. Хімічний склад дисперсійного середовища характеризується вмістом у ньому