

Кутняшенко Алексей Игоревич – аспирант каф. «Машины и аппараты химических производств» (МАХП), ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Б.Хмельницкого 106, 83015, г. Донецк-015, Украина, Email: ol.kutniashenko@gmail.com.

Парфенюк Александр Сергеевич – д-р техн. наук, проф., зав. каф.МАХП, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Б.Хмельницкого 106, 83015, г. Донецк-015, Украина, тел. (+38062) 301-03-16, Email: mahp@feht.dgtu.donetsk.ua.

Караченцев Александр Евгениевич – студент каф. «Машины и аппараты химических производств» (МАХП), ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул.Б.Хмельницкого 106, 83015, г. Донецк-015, Украина. Email: fall2789@gmail.com.

Штефан Хайнрих (Heinrich Stefan) – д-р техн. наук, директор Института технологий твердых материалов и частиц SPE Гамбургского технического университета ТУНН, Denickestr. 15 R. 2509, 21073, Гамбург, Германия, телефон:+49404 28783750, Email: [stefan.heinrich\(at\)tu-harburg.de](mailto:stefan.heinrich(at)tu-harburg.de).

Антонюк Сергей Игоревич (Antonyuk Sergiy Igorevich) – канд. техн. наук, профессор Института технологий твердых материалов и частиц SPE Гамбургского технического университета ТУНН, Denickestr. 15 R. 2509, 21073, Гамбург, Германия, телефон: +49404-28783564, Email: [antonyuk\(at\)tu-harburg.de](mailto:antonyuk(at)tu-harburg.de).

УДК 552.57

Л.Ф. Бутузова, докт. хим. наук, профессор, **Р.В. Маковский** (ДВНЗ «Донецкий национальный технический университет»), **С. Маринов**, канд.хим. наук, ст. науч. сотр. (Институт органической химии с центром фитохимии БАН), **Г. Н. Бутузов** канд. хим. наук, доцент, (ДВНЗ «Донецкий национальный технический университет»)

ЭКСТРАКТЫ ЖИДКОПОДВИЖНЫХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАЗНОВОССТАНОВЛЕННЫХ УГЛЕЙ И ШИХТ НА ИХ ОСНОВЕ

Впервые подробно изучены экстракты пластического слоя жирных и газовых углей разных генетических типов по восстановленности (ГТВ) и шихт на их основе. Показано, что спекаемость углей предполагает наличие в пластическом состоянии определенной сбалансированности между подвижной и макромолекулярной фазами. Предложен новый показатель спекаемости - соотношение карбены+карбиды/мальтены в экстрактах жидкоподвижных продуктов термофльтрации углей и шихт, которое коррелирует с выходом указанных продуктов, ответственных за процессы спекания. Выявлен оптимальный состав шихты (Га+Жв), который дает максимально высокий выход «пластического» слоя, насыщенного алифатическими компонентами.

Ключевые слова: пластический слой, уголь, шихты, экстракты, спекание

Введение

Изучение свойств углей в пластическом состоянии имеет огромное практическое и теоретическое значение для научно обоснованной разработки рациональных угольных шихт. Применяемые в настоящее время методы для характеристики пластической массы основаны на определении ширины зоны пластического состояния, ее вязкости, сопротивления, скорости перемещения металлической пластины в угольной загрузке и других физических свойств [1]. Они не позволяют оценить природу веществ, ответственных за процессы спекания.

Прогрессивным методом исследования структуры твердых горючих ископаемых является экстракция, которая позволяет установить различия в составе продуктов, полученных в результате их переработки [2-5].

Экспериментальная часть

В настоящей работе приведены результаты исследования экстрактов шихт, составленных из жирных и газовых углей разных генетических типов по восстановленности, а также продуктов их термофильтрации (ТФЦ). Марка Ж представляет базовые незаменимые компоненты коксовых шихт, а марка Г – компоненты с пониженной спекаемостью (Табл.1).

Таблица 1. Характеристика исследуемых углей.

Шахта	Марка угля	Т ип	Технический анализ, %				Элементный анализ, % daf		
			W ^a	A ^d	S ^d _t	V ^{daf}	С	Н	О+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

Соотношение углей разных марок в составляемых шихтах подобрано как по аналогии с «классическими» шихтами, используемыми в промышленности (Ж:Г=70:30), так и с соотношением компонентов Ж:Г=50:50 - для оценки возможности увеличения доли слабоспекающихся углей. Отличительной особенностью исследуемых шихт является использование всех возможных сочетаний углей разных генетических типов по восстановленности - типа «а» (Жа, Га) и типа «в» (Жв, Гв).

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.

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.

Разделение ЖНП на компоненты (схема 1) проводили по следующей схеме: удаляли воду, затем отделяют асфальтены.

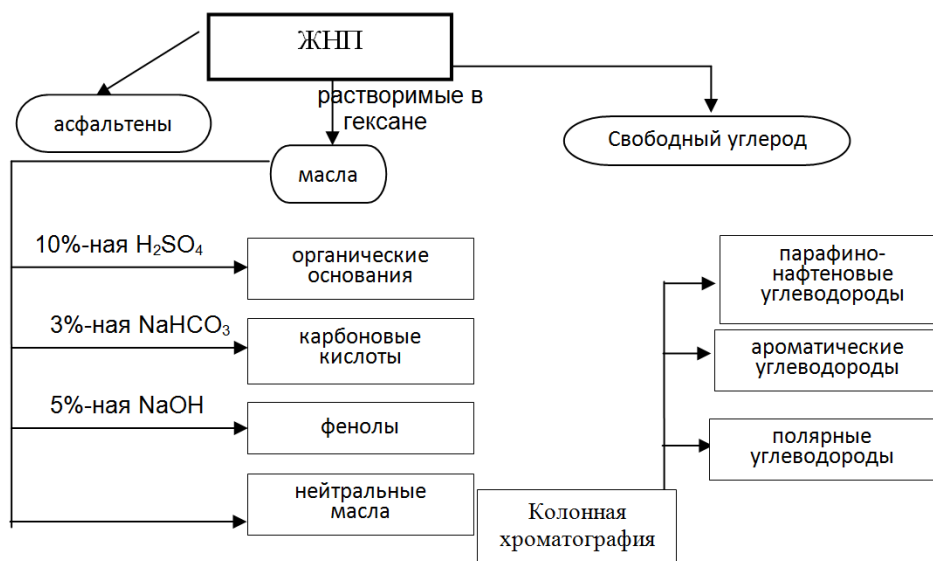


Схема 1. Последовательность разделения ЖНП на компоненты

Вещества растворимые в гексане разделяли на основания, карбоновые кислоты, фенолы, нейтральные масла путем последовательной обработки 10%-ной H_2SO_4 , 3%-ной $NaHCO_3$, 5%-ной $NaOH$. Нейтральные масла подвергали хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента – гексана, бензола, либо ацетона и последовательно выделяли парафино-нафтенновые, ароматические и полярные углеводороды [6].

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 2, элементный состав продуктов термофльтрации углей и шихт различен. В частности, содержание водорода в ЖНП в 2-3 раза выше, чем в надсеточных остатках, что позволяет формировать пластический слой, обогащенный жидкой составляющей. Анализ шихт по содержанию серы показал, что в шихте Жв+Га соотношение компонентов Ж : Г = 50% / 50% и 70% / 30% позволяет добиться снижения сернистости ЖНП и НО. Соответственно, серосодержащие компоненты будут мигрировать в парогазовую фазу.

Таблица 2. Элементный состав продуктов термофльтрационного центрифугирования углей и шихт

Продукты термофльтрации углей и шихт		Процентное соотношение компонентов Ж / Г	C	H	S
Жидкие нелетучие продукты	Га		84,04	6,55	1,11
	Гв		82,50	7,08	2,28
	Жа		86,57	4,40	1,05
	Жв		84,68	6,34	1,76
	Жа + Га	70 / 30	70,69	4,45	0,75
	Жа + Гв	70 / 30	86,47	4,43	1,95
	Жв + Гв	50 / 50	84,72	6,26	2,15
		70 / 30	83,79	5,44	2,55
	Жв + Га	50 / 50	85,16	5,27	1,86
		70 / 30	83,81	5,85	1,84
Надсеточные остатки	Га		86,98	2,70	0,88
	Гв		87,25	2,78	0,85
	Жа		89,91	2,39	1,04
	Жв		91,47	1,02	2,81
	Жа + Га	70 / 30	81,44	2,25	1,25
	Жа + Гв	70 / 30	91,19	1,38	0,90
	Жв + Гв	50 / 50	87,86	2,36	1,79
		70 / 30	83,79	2,44	1,68
	Жв + Га	50 / 50	68,68	2,82	2,24
		70 / 30	82,89	2,82	1,30

Метод DRIFT-спектроскопии подтверждает процессы перераспределения водорода. Как видно из табл. 3, отношение ароматического водорода к алифатическому (I_{1600}/I_{1440}) в десятки раз выше для НО по сравнению с ЖНП. Эти данные убедительно показывают, что процессы, обеспечивающие формирование пластического слоя, наиболее интенсивно осуществляются в шихте, содержащей уголь Жв. Пластический слой жирных углей насыщен оптимальным количеством алифатических и полициклических ароматических фрагментов, которые способны формировать жидкокристаллическое состояние

– мезофазу. Стабилизация образующихся радикалов, очевидно, осуществляется за счет водорода надсеточных остатков (табл.2,3).

Сравнение двух надсеточных остатков (НО), полученных из шихт, отличающихся типом по восстановленности жирного угля (Жа+Га и Же+Га) показывает, что во втором случае твердый остаток характеризуется практически в 10 раз более высоким относительным содержанием ароматического водорода.

Таким образом, при добавлении в шихту угля Же происходит резкое насыщение ЖНП водородом (С-Н_{алиф}). Твердый остаток обогащается ароматическими фрагментами, т.е. отдает водород.

Судя по величине экспериментального и теоретического выхода пластического слоя [7], в ЖНП шихты Жа+Га имеется достаточное количество ароматических и алифатических компонентов, чтобы обеспечить стабилизацию продуктов деструкции мостиковых связей водородом. Отношение С-Н_{ар} / С-Н_{алиф} (I_{1600}/I_{1440}) примерно одинаково для ЖНП и НО.

Таблица 3. Отношения характеристических полос поглощения на DRIFT спектрах

Угли, пластические слои, надсеточные продукты углей и шихт (Ж:Г=70:30)		относительная интенсивность
		I_{1600}/I_{1440}
Угли	Г а	1,894
	Г в	1,804
	Ж а	1,638
	Ж в	1,321
Жидкие нелетучие продукты	Г а	1,458
	Г в	0,928
	Ж а	2,071
	Ж в	1,671
	Ж в + Г в	1,586
	Ж в + Г а	0,179
	Ж а + Г а	2,417
	Ж а + Г в	2,253
Надсеточные остатки	Г а	13,540
	Г в	5,002
	Ж а	-
	Ж в	-
	Ж в + Г в	7,638
	Ж в + Г а	20,352
	Ж а + Г а	2,165
	Ж а + Г в	17,155

В ЖНП других шихт часть ароматических передатчиков водорода, образующихся из угля Ж, расходуется на стабилизацию продуктов деструкции газового угля, что подтверждается снижением экспериментального выхода ЖНП по сравнению с теоретическим [7]. Максимальная разница значений I_{1600}/I_{1440} в НО и ЖНП наблюдается для шихты Жв+Га, что подтверждает максимальное осуществление процессов передачи водорода в этой системе.

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.

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

С целью углубления представлений о механизме процесса спекания были извлечены экстракты жидкоподвижных продуктов и детально изучен их структурно-групповой состав (СГС).

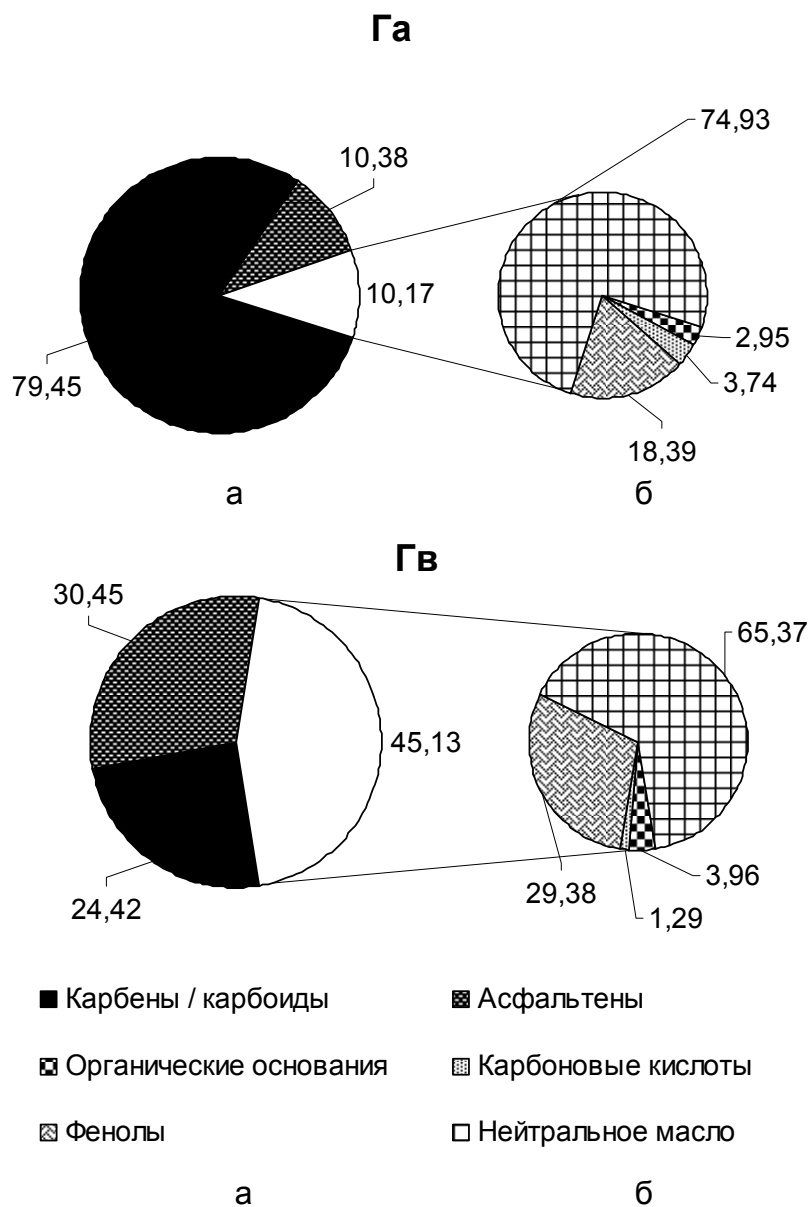


Рис. 1. а) Структурно-групповой состав жидкоподвижных продуктов углей Га и Гв, % даф от ЖНП; б) Состав мальтенов, % от суммы растворимых в гексане веществ

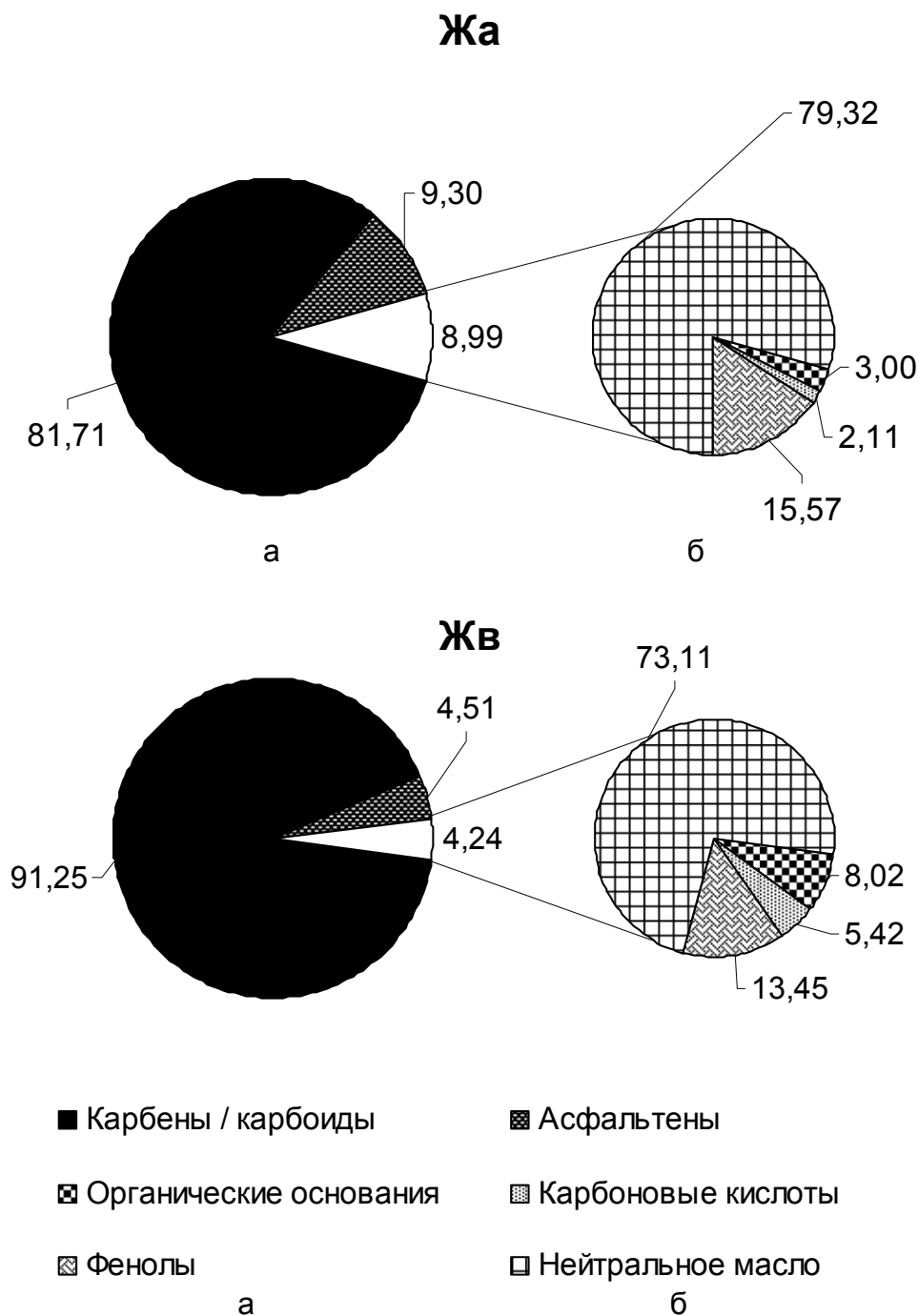


Рис. 2. а) Структурно-групповой состав жидкоподвижных продуктов углей Жа и Жз, % daf от ЖНП; б) Состав мальтенов, % от суммы растворимых в гексане веществ

Структурно-групповой состав (СГС) экстрактов жидкоподвижных продуктов (табл. 4.) представлен суммой веществ, растворимых в гексане (мальтены или масло), не растворимых в гексане, но растворимых в толуоле (асфальтены) и осадка после промывания асфальтенов горячим толуолом (карбены и карбоиды). Как видно из результатов структурно-группового анализа, состав ЖНП существенным образом зависит от генетического типа угля по восстановленности. Содержание асфальтенов для экстрактов восстановленных газовых углей в 3 раза выше по сравнению со слабовосстановленными углями (Га). Для экстрактов ЖНП жирных углей

наблюдается обратная зависимость. Содержание асфальтенов снижается в 2 раза с 9,30% в ЖНП угля Жа до 4,51% в ЖНП угля Жв. Аналогичная картина наблюдается по содержанию мальтенов для пар Га - Гв и Жа - Жв. Пластический слой газовых восстановленных углей дает в 4 раза больший выход растворимых в гексане продуктов, а жирных восстановленных – в 2 раза меньший по сравнению со слабовосстановленными.

Таблица 4. Результаты структурно-группового анализа жидких нелетучих продуктов термофльтрации исследуемых углей и шихт, мас. % от количества ЖНП

Марка угля, тип, процентное соотношение компонентов	Выход ЖНП, % daf	Мальтены				Σ мальтенов	Асфальтены	Карбены + карбоиды
		Органические основания	Карбоновые кислоты	Фенолы	Нейтральное масло			
Га	12,44	0,30	0,38	1,87	7,62	10,17	10,38	79,45
Гв	4,28	1,79	0,58	13,26	29,50	45,13	30,45	24,42
Жа	21,33	0,27	0,19	1,40	7,13	8,99	9,30	81,71
Жв	39,28	0,34	0,23	0,57	3,10	4,24	4,51	91,25
Жв + Га 50/50	22,22	0,24	0,40	0,92	6,31	7,87	1,90	90,23
Жв + Га 70/30	26,19	0,27	0,60	0,88	5,56	7,31	1,73	90,96
Жа + Га 50/50	24,11	0,34	1,50	0,17	4,62	6,63	6,67	86,70
Жа + Га 70/30	20,71	0,65	0,51	1,35	4,10	6,61	5,51	87,88

Таким образом, ГТВ углей оказывает существенное влияние на выход тех или иных растворимых соединений. Детальный анализ состава мальтенов пары Га – Гв (рис. 1) показывает, что в растворимой в гексане части экстракта жидкоподвижных продуктов угля Гв содержится больше фенолов (в 1,6 раза) и органических оснований (в 1,34 раза); меньше карбоновых кислот и нейтрального масла в сравнении с экстрактом Га. Для пары Жа – Жв разница в составе мальтенов проявляется, в основном, в снижении содержания органических оснований и увеличении содержания карбоновых кислот (в 2,6 раза) в экстракте ЖНП угля Жв по сравнению с Жа (рис. 2).

Отличия в структурно-групповом составе ЖНП шихт, составленных из жирных и газовых углей, заключаются, прежде всего, в значительно большем содержании асфальтенов (~ в 3 раза) для экстрактов шихт, содержащих слабовосстановленные жирные угли.

Экстракты пластического слоя шихт с разным соотношением компонентов также отличаются по СГС, прежде всего, по содержанию подвижных

низкомолекулярных продуктов (мальтенов) и по содержанию высокомолекулярных компонентов (карбенов/карбоидов и асфальтенов). Из полученных данных следует, что спекающие свойства исследуемых шихт связаны как с количеством, так и с составом ЖНП.

Впервые установлено наличие тесной корреляционной связи между соотношением карбены+карбоиды/мальтены и выходом жидкоподвижных продуктов из углей и шихт (рис. 3). Эти данные служат весомым доказательством того, что спекаемость углей предполагает сбалансированность в системе между подвижной фазой – передатчиком водорода и его донором – макромолекулярной фазой.

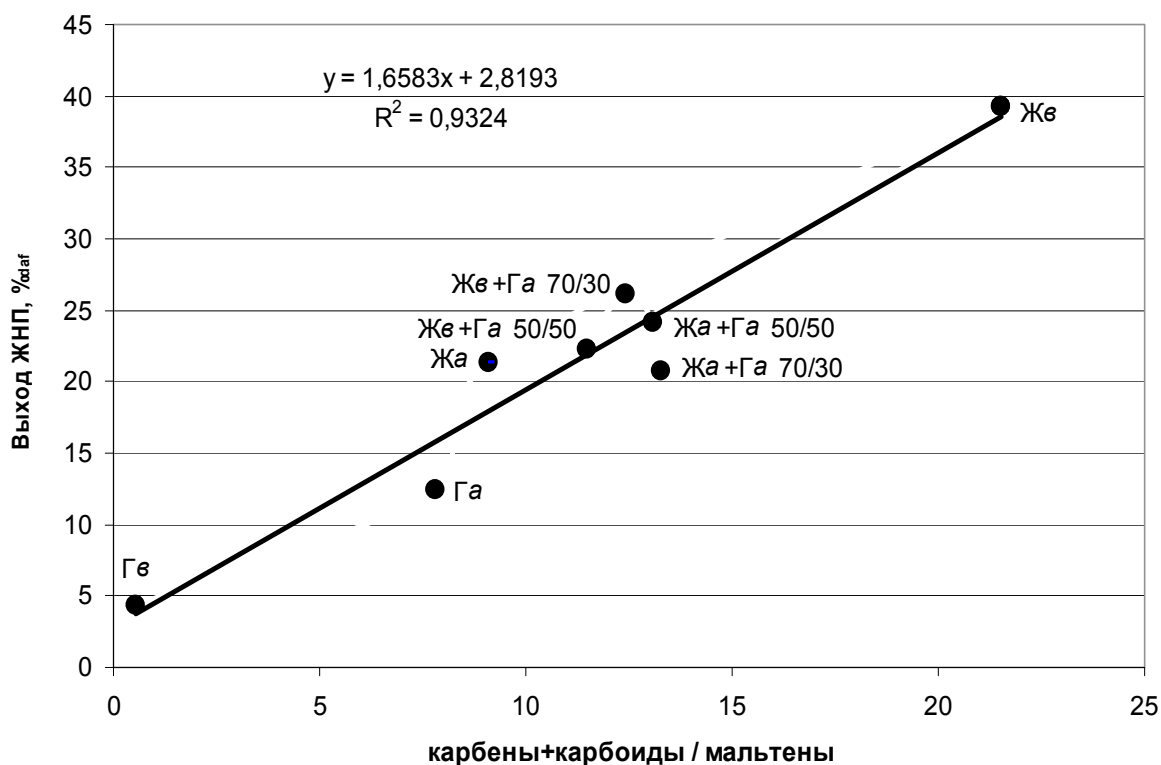


Рис. 3. Зависимость выхода пластической массы от соотношения карбены+карбоиды / мальтены

Сравнение шихт (Ж / Г = 70 / 30), включающих жирные угли разных ГТВ показывает, что компонент Жв способствует увеличению содержания нейтрального масла в мальтенах, несмотря на его относительно низкое содержание в ЖНП исходного угля. Эти данные прекрасно согласуются с результатами ИК-спектроскопии соответствующих ЖНП. Концентрация $\text{CН}_{\text{алиф}}$ групп в 13,7 раза выше в ЖНП шихты Жв+Га по сравнению с шихтой Жа+Га (табл. 3). Таким образом, метод структурно-группового анализа подтверждает ведущую роль в шихте ГТВ жирных углей на стадии образования пластического слоя.

Результаты определения фракционного состава нейтральных масел (табл. 5) показывают, что состав нейтральных масел газовых углей разных ГТВ близок и, по-видимому, не оказывает существенного влияния на состав экстрактов шихт, который достаточно однороден.

Таблица 5. Состав нейтральных масел, полученных из пластического слоя разновосстановленных углей и шихт на их основе, %мас

Марка угля, тип, процентное соотношение компонентов	Парафино-нафтенная фракция	Ароматическая фракция	Полярная фракция	Потери
Га	55,5	27,7	12,4	4,4
Гв	55,4	27,8	15,0	1,8
Жв + Га 50/50	54,6	29,1	15,1	1,2
Жв + Га 70/30	52,7	31,6	12,2	3,5
Жа + Га 50/50	57,4	27,6	15,0	-
Жа + Га 70/30	52,9	31,4	15,6	0,1

Последний также мало отличается от состава экстрактов газовых углей. Однако, заметно, что при увеличении содержания угля марки Ж в шихте наблюдается снижение доли парафино-нафтенной фракции и увеличение доли ароматической фракции нейтральных масел.

Следовательно, для того чтобы добиться хорошей спекаемости шихты при пиролизе необходимо наличие в системе определенного соотношения между количеством относительно более высокомолекулярных нерастворимых в нейтральных низкокипящих растворителях компонентов ЖНП (НРК) и количеством относительно низкомолекулярных мальтенов, необходимых для обеспечения подвижности мезофазы.

Превышение доли асфальтенов в ЖНП крайне не желательно. Выполнения данного требования можно добиться путем варьирования в шихте количества хорошо спекающихся углей.

Список использованной литературы

1. Камнева А.И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А.И. Камнева, В.В.Платонов. — М.: Химия, 1990. — 288 с.
2. Лазаров Л. Структура и реакции углей / Л. Лазаров, Г. Ангелова. — София: Издательство Болгарской академии наук, 1990. — 231 с.
3. Радченко О. А. Исследование каменных углей методом экстракции органическими растворителями // Физические и химические свойства ископаемых углей / О. А. Радченко. — М.-Л.: Изд. АН СССР, 1962. — С. 3–172.
4. Butuzova L. Thermodestruction of brown coals of different genetic types / Butuzova L., Isaeva L., Turchanina O., Krzton A. // Fuel Processing Technology. — 2002. — V. 77–78. — P. 145–150.
5. Jianli Yang. Characteristics and carbonization behaviors of coal extracts / Jianli Yang, Peter G. Stansberr, John W. Zondlo, Alfred H. Stiller // Fuel Processing Technology. — 2002 — V. 79. — P. 207–215.
6. Safin V. A. Bituminous coals thermodestruction by the thermofiltration method / V. A. Safin, L. F. Butuzova, S. Marinov, N. Yaneva // Geolines, Academy of Science of the Czech Republic. — 2008. — Vol. 22. — P. 58–61.
7. Маковский Р.В. Влияние сернистых компонентов на свойства угольных шихт при термической переработке / Р.В. Маковский, Л.Ф. Бутузова, С. Маринов [и др.] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2010. — Вип. 14(162). — С. 97–103.

Надійшла до редколегії 24.02.2013.

Бутузова Л.Ф., Маковський Р.В., Маринов С., Бутузов Г.М. ЕКСТРАКТИ ЖИДКОРУХОМИХ ПРОДУКТІВ, ОТРИМАНИХ З РІЗНОВІДНОВЛЕНОГО ВУГІЛЛЯ І ШИХТ НА ЇХ ОСНОВІ

Вперше детально вивчені екстракти пластичного шару жирного і газового вугілля різних генетичних типів за відновленістю (ГТВ) і шихт на їх основі. Показано, що спікливість

вугілля припускає наявність у пластичному стані певної збалансованості між рухомою і макромолекулярною фазами. Запропоновано новий показник спікливості - співвідношення карбени+карбоїди/мальтени в екстрактах жидкорухомих продуктів термофільтрації вугілля і шихт, яке корелює з виходом зазначених продуктів, відповідальних за процеси спікання. Виявлено оптимальний склад шихти (Га + Же), який дає максимально високий вихід «пластичного» шару, насиченого аліфатичними компонентами.

Ключові слова: пластичний шар, вугілля, шихти, екстракти, спікливість

Butuzova L.F., Makovsky R.V., Marinov S., G.N. Butuzov EXTRACTS OF PLASTIC LAYER DERIVED FROM COALS OF DIFFERENT REDUCTIVITY AND BLENDS BASED ON THEM

This paper presents the results of the first detailed study of extracts from the plastic layer of coals of different genetic types by reductivity (GTR) and their blends.

Two pairs of the isometamorphic Denets coals formed under reductive (RC) and less reductive conditions (LRC) and different by their sulphur content accordingly were used as objects of research. It was coals of G and J-Grade ($\approx 83\text{--}88\% C^{daf}$) according to Ukrainian classification.

The proximate, ultimate analysis of samples, including total sulfur (S_t) were determined by using standard methods (GOST 9414.3-93, 12113-94, 27314-91, 11022-95, 8606-93). The statistical analysis was performed using the Microsoft Excel and Origin 6.1 software package.

Coals under investigations and blends on the basis of these coals were thermally treated up to 600°C using the method of centrifugal thermal filtration. This method enables one to separate primary products that form the plastic mass, immediately, thus preventing their secondary transformations. The amount and composition of fluid non-volatile products (FNP) largely determine the processes of caking and coking.

Analysis of FNP of thermal filtration was carried out by different protocols of extraction, adsorption chromatography, DRIFT-spectroscopy.

The main part of the extracts of the investigated samples is composed of carbenes+carboids (24-91%) and maltenes. Quantity of carbenes+carboids increases during coalification processes and is much higher for blends, contained of middle-rank coal of reduced type. Obviously, their segregation at the early stages of thermal decomposition is very important for the formation of plastic layer and subsequent formation of the coke structure.

DRIFT-spectroscopy analysis of the extracts revealed significant quantitative differences in the composition of components extracted from different coals and blends.

The extracts obtained from J-Grade coals are characterized by a higher content of carbenes+carboids in comparison with G-Grade coals, which corresponds to their higher caking ability.

It has been shown that the caking ability of coals requires some balance between the mobile and macromolecular phases in a plastic state. A new indicator of caking - the ratio of carbenes+carboids/maltenes in extracts of liquid products of coals and blends thermal filtration has been suggested. This indicator correlates with yield of plastic layer which are responsible for the caking process. The optimal composition of the blend, which gives the highest yield of "plastic" layer, saturated with aliphatic components has been cleared.

Keywords: Plastic layer; Coal; Blend; extracts, caking ability

Бутузова Людмила Федоровна – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии топлива, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина; e-mail: ludmila.lfb@yandex.ua.

Маковский Руслан Васильевич - мл. науч. сотр. кафедры химической технологии топлива, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина;

Маринов Стефан - ст. науч. сотр. II ст. д-р., Институт органической химии с центром фитохимии Болгарской Академии Наук, Ул. Акад. Г. Бончев, бл.9, София 1113, e-mail: stif@bas.bg.

Бутузов Геннадий Николаевич – канд. хим. наук, доцент кафедры охраны труда и аэрологии, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина.