

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОКСУЮЩИХСЯ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ
ДОНБАССА

Маковский Р.В., Бутузова Л.Ф.
(ДонНТУ, Донецк, Украина)

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 CO_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 Origin6.1 методом базовой линии.

ЭПР спектры углей регистрировали на радиоспектрометре BrukerER 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 СНалиф групп (2920 см^{-1} , 1440 см^{-1}).

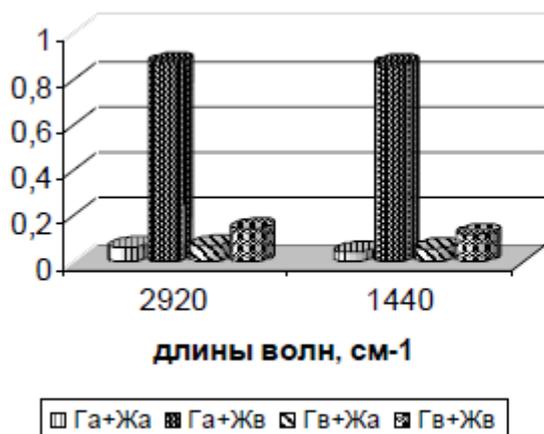


Рис. 1 - Абсолютная интенсивность полос поглощения ЖНП шихт



Рис. 2 - Относительная интенсивность полос поглощения НО шихт

Из табл. 1 видно, что шихта Γ_a+J_b характеризуется минимальным относительным содержанием -О-, -В- групп ($11260/2920$, $11260/1440$, $11260/1600$) и $CH_{ар}$ групп ($13040/2920$). Очевидно, уголь J_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 (2920cm^{-1} , 1440cm^{-1}), а также уменьшением относительной интенсивности полос $13040/12920$ и $11600/11440$.

При сравнении жидкоподвижных продуктов углей Ж просматривается аналогичная тенденция к снижению относительного содержания $CH_{ар}$, 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 (Γ_a+J_a и Γ_a+J_b) 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 J_b 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 (Ы) в исследуемых образцах существенным образом зависит от ГТВ компонентов. По величине этого показателя особенно отличаются газовые угли типов «а» и «в» (Γ_a и Γ_b).

В процессе термофильтрации уголь Γ_a , содержащий минимальное число ПМЦ, генерирует свободные радикалы в ЖНП. Аналогичным образом ведут себя угли J_a и J_b . При переходе угля Γ_b 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 Γ_a+J_b максимальной концентрацией ПМЦ в ЖНП.

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

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

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					
	1x/12920			1x/11440		1x/1160
	1190	1260	3040	1260	1600	1260
УГа	0,367	0,338	0,303	0,447	1,894	0,236
УГв	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
ЖНПГа	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
ЖНПЖа	0,446	0,393	0,268	0,524	2,071	0,253
ЖНПЖв	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

Список литературы:

1. 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.
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.