

смещены в сторону образования N_2O_5 , а степень его разложения при достижении равновесия в условиях проведения процесса составляет 99,20 – 99,7 %.

Установлено, что при абсорбции N_2O_5 концентрированной азотной кислотой протекающие реакции практически полностью смещены в правую сторону.

Список литературы: 1. *Неницеску К.* Общая химия / *К. Неницеску:* [пер. с рум.]. – М.: Мир, 1968. – 816 с. 2. *Карапетьяну М.Х.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / *М.Х. Карапетьяну, М.Л. Карапетьяну.* – М.: Химия, 1968. – 470 с. 3. *Бурмистрова О.А.* Практикум по физической химии / *О.А. Бурмистрова, М.Х. Карапетьяну;* под ред. *С.В. Горбачева.* – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.

Поступила в редколлегию 22.03.04

УДК 552.574+535-15

Р.В. МАКОВСКИЙ, аспирант,

Л.Ф. БУТУЗОВА, докт. хим. наук, ДонНТУ, г. Донецк,

С. МАРИНОВ, ИОХ БАН, г. София, Болгария

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ГРУПП ПРОДУКТОВ ТЕРМОФИЛЬТРАЦИОННОГО ЦЕНРИФУГИРОВАНИЯ УГЛЕЙ И УГОЛЬНЫХ ШИХТ

В статті вперше детально вивчена поведінка при термічній переробці шихт на основі газового та жирного вугілля різного генетичного типу за відновленністю (ГТВ). Показаний значний вплив ГТВ вказаних компонентів на вихід та склад продуктів термофільтрації у відцентровому полі (ТФВ). Виявлений оптимальний склад шихти (Га + Жв), що дозволяє отримати високий вихід «пластичного» шару.

In the article for the first time the behaviour is studied in detail during thermal processing of coal blends on the basis of some rank coals of different genetic types by reductivity (GTR). Essential influence of GTR of the specified components on the yield and composition of thermofiltration products in a centrifugal field is shown. The optimum composition of coal blend is defined. This composition permits to receive a high yield of the "plastic" layer.

Уголь представляет собой сложную многокомпонентную структуру органического происхождения. Свойства углей определяются их структурной, надмолекулярной организацией, условиями диагенеза, а также составом [1].

В связи с этим, возникает проблема рационального использования углей в процессах термической переработки. Одним из основных факторов, влияющим на поведение углей при пиролизе, является генетический тип по восстановленности, учет которого необходим при составлении шихт для коксования с целью получения качественной продукции.

Ранее нами было показано существенное влияние ГТВ углей на выход и состав продуктов пиролиза [2 – 9].

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, однородных по петрографическому составу, но различающихся типом по восстановленности (типы «*a*» и «*b*»).

На их основе составлены шихты (Ж : Г = 70 : 30) при всех возможных сочетаниях углей типов «*a*» и «*b*».

В работе использовался метод термофльтрации (ГОСТ 17621-89), а также ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием.

Термическую деструкцию углей с отделением пластической массы 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.

Результаты определения интенсивности полос поглощения на DRIFT спектрах твердых остатков (НО) и жидкоподвижных продуктов (ЖНП) термофльтрации исследуемых углей и шихт представлены на рис. 1 и рис. 2.

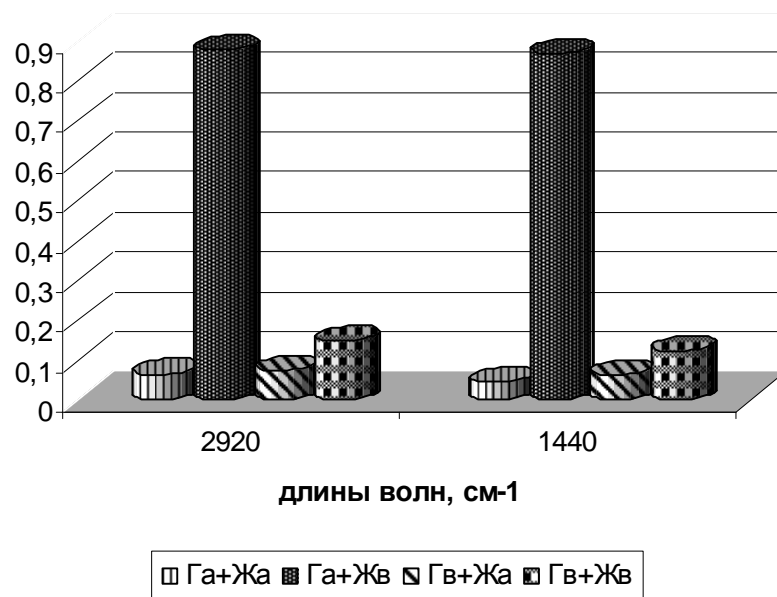


Рис. 1. Абсолютная интенсивность полос поглощения ЖНП шихт

Как видно, при замене жирного угля типа «a» на жирный уголь типа «в» в шихтах наблюдается увеличение концентрации кислородсодержащих ОН- групп ($3150 - 3380 \text{ см}^{-1}$) и увеличение содержания $\text{СН}_{\text{алиф}}$ групп (2920 см^{-1}).

Из табл. видно, что шихта $\Gamma_a + \text{Ж}_в$ характеризуется минимальным содержанием -О-, -S- групп (I_{1260} / I_{2920} , I_{1260} / I_{1440} , I_{1260} / I_{1600}) и $\text{СН}_{\text{ар}}$ групп.

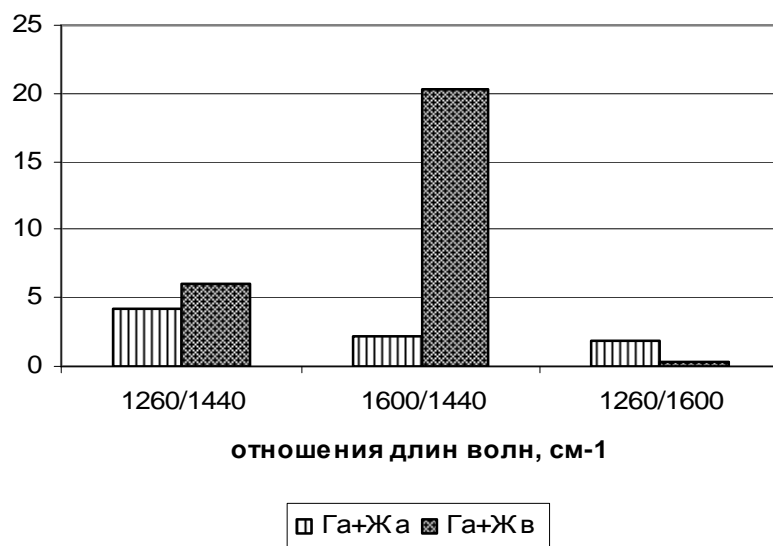


Рис. 2. Относительная интенсивность полос поглощения твердых остатков шихт

Очевидно, уголь Ж_в, обогащенный алифатическим водородом, способствует увеличению выхода ЖНП. Данная гипотеза подтверждается увеличением интенсивности полос валентных и деформационных колебаний СН₃-, СН₂- и СН- групп (2920см⁻¹, 1440см⁻¹), а также уменьшением относительной интенсивности полос I₃₀₄₀ / I₂₉₂₀ и I₁₆₀₀ / I₁₄₄₀.

При сравнении жидкоподвижных продуктов углей Ж просматривается аналогичная тенденция к снижению относительного содержания СН_{ар}, эфирных и тио-эфирных групп (I₃₀₄₀ / I₂₉₂₀, I₁₁₉₀ / I₂₉₂₀) у ЖНП углей восстановленного типа по сравнению со слабовосстановленным.

Сравнение двух твердых остатков, отличающихся типом по восстановленности жирного угля в шихте (Г_а + Ж_а и Г_а + Ж_в) показывает, что во втором случае твердый остаток характеризуется практически в 10 раз более высоким относительным содержанием ароматического водорода (I₁₆₀₀ / I₁₄₄₀), а надсечный остаток 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.

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

Таблица

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 |

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

Полученные результаты однозначно указывают на необходимость учета генетического типа по восстановленности при составлении шихт для коксования.

Список литературы: 1. Саранчук В.И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев. – К.: Наук. думка, 1988. – 192 с. 2. Кучер Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Р.В. Кучер, В.А. Компанец, Л.Ф. Бутузова. – К.: Наук. думка, 1980. – 166 с. 3. Butuzova L. The paramagnetic characteristics of pyrolysis products for coals treated by alkali and acid / L. Butuzova, A. Krzton, I. Kozlova: Proceedings 9th International Conference on Coal Science, (Essen, Germany). – Essen, 1997. – V. 1. – P. 91 – 94. 4. Бутузова Л.Ф. Структурно-химические превращения модифицированного бурого угля при пиролизе и гидрогенизации / [Л.Ф. Бутузова, А. Кристонь, В.И. Саранчук и др.] // Химия твердого топлива. – 1998. – № 4. – С. 36 – 45. 5. Бутузова Л.Ф. Особенности термодеструкции углей слабовосстановленного и восстановленного типов Донецкого бассейна / [Л.Ф. Бутузова, Г.П. Маценко, С.П. Маринов и др.] // Химия твердого топлива. – 2002. – № 2. – С. 11 – 22. 6. Бутузова Л.Ф. Статистические характеристики состава и свойств низкометаморфизованных углей Донбасса разных генетических типов / [Л.Ф. Бутузова, О.Н. Турчанина, Е.И. Збыковский и др.] // Углекимический журнал. – 2003. – № 3 – 4. – С. 7 – 12. 7. Бутузова Л.Ф. Полукоксование углей разных генетических типов: збірка доповідей науково-практ. конференції [“Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів”], (Донецк, 13 – 15 апреля 2001 г.) / Л.Ф. Бутузова, О.Н. Турчанина. – Донецк, 2001. – Т. 2. – С. 175 – 176. 8. Бутузова Л.Ф. Петрографическая и химическая характеристика углей Донбасса маловосстановленного и восстановленного типов / [Л.Ф. Бутузова, С. Маринов, О.Н. Турчанина и др.] // Наукові праці ДонНТУ. – 2002. – Вип. 44. – С. 75 – 79. 9. Butuzova L. Effect of the coal genetic type on the pyrolysis products composition and structure / [L. Butuzova, O. Turchanina, L. Isaeva and oth.]: Proc. 9th Coal Geology Conf., (Prague, Czech Republic). – Prague, 2001. – P. 4.

Поступила в редколлегию 22.03.10