

УДК 662.66.016

С.И. Жеребцов, В.И. Лозбин

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ УГЛЯ МЕТАНОЛОМ НА СПЕКАЕМОСТЬ

В настоящее время испытывается дефицит хорошо спекающихся углей. Поэтому подготовка угольных шихт для коксования с использованием различных добавок все более привлекает внимание. Этот способ позволяет получать качественный кокс из слабоспекающихся или неспекающихся углей.

Из многочисленных предложений наиболее проработанными представляются способы повышения спекаемости посредством добавления нефтяных или каменноугольных пеков – мезогенных добавок. Их роль заключается, главным образом, в следующем: они поставляют недостающие количества термоустойчивых жидкых нелетучих продуктов, необходимых для спекания угольных зерен, а также конденсированные ароматические структуры, способствующие образованию анизотропной жидкокристаллической фазы – мезофазы. Добавки каменноугольной смолы и пека к угольной шихте инициируют деструкцию угольного вещества, сдвигая процесс в область более низких температур. Так как пеки состоят, главным образом, из конденсированных ароматических структур, то при коксовании их смесей с углем создаются условия для глубокого протекания поликонденсационных процессов с образованием устойчивых углеродистых систем. Кроме того, повышение текучести и термостабильности пластической массы в определенной мере, по мнению авторов, обуславливается гидрирующим действием добавок органических веществ [1-4].

Однако, есть и определенные неудобства описанных способов. Качественное содержание добавок этого рода в угольной шихте довольно велико и составляет от 5 до 20%, в

то время как каменноугольные и нефтяные пеки, в свою очередь, являются ценным и дефицитным товаром.

Существует другой подход к проблеме, основанный на целенаправленном изменении межмолекулярного взаимодействия в органической массе слабоспекающихся углей.

Данные, полученные при изучении влияния межмолекулярного взаимодействия на пластическое состояние, показывают, что имеется возможность улучшения спекаемости малометаморфизованных углей посредством разрушения водородных связей и удаления кислорода, например нагреванием в восстановительной среде, чтобы предотвратить реакции конденсации [5]. Эксперименты с длиннопламенными и газовыми углями подтвердили подобное предположение: удалось на 2-3% уменьшить содержание кислорода, разрушить часть прочных водородных связей и вследствие этого улучшить термопластичные свойства углей. Русьянова [6] приходит к выводам, что переход углей в пластическое состояние на начальной стадии не связан с деструкцией валентных связей макромолекул угля. Важную роль в формировании пластического состояния играют межмолекулярные взаимодействия и низкомолекулярные вещества, способные при температурах выше 400 °C проявлять свойства доноров водорода.

Одним из возможных путей в этом направлении является алкилирование углей различными реагентами. Во-первых, алкилирование заметно повышает соотношение H/C в органической массе угля, то есть обладает некоторым «гидрирующим» действием. Во-вторых, при алкилировании, особенно при О-алкилировании,

разрушается развитая система водородных связей, что оказывается полезным для улучшения спекаемости.

Например, запатентован способ [7], при котором слабо-и неспекающийся уголь обрабатывается раствором, содержащим четвертичные основания с формулой $R_4 QOR'$, где R содержит C_1-C_{20} в алкильной цепи или C_6-C_{20} в арильной форме, Q представлен атомами N или P; R' состоит из группы, содержащей H и C_1-C_{10} в виде алкилов, арилов, алкиларилов, арилалкилов и ацетилов. В растворе также содержатся соединения с формулой RX, где R представлены углеводородами C_1-C_{20} в форме алкильных или арильных групп, а X - это галогены, сульфаты, бисульфаты, ацетаты, стеараты с присоединенными атомами X к первичному или четвертичному атому углерода. Обработанный уголь после экстракции растворителем подвергается пиролизу. Количество четвертичного основания составляет от стехиометрического до десятикратного от общего числа "кислых" групп в угле. Четвертичные основания получают реакцией соли R_4OX с основаниями щелочных или щелочноземельных металлов MOR' , которая протекает катализически с количеством соли 0,05-10% вес. на обрабатываемый уголь. После такой обработки спекаемость существенно возрастает.

Несмотря на высокую эффективность данного способа алкилирования, когда удается почти полностью заменить водород гидроксильных групп угля на алкил и достичь высокой растворимости угля и спекаемости твердого остатка, практическое применение подобных методов в целях получения кокса вызывает большие сомнения из-за применения

Таблица 1

Характеристика исходного угля, % масс							
W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	(O+N+S) ^{daf}	H/C атомн.	Индекс Рога RI, ед.
1,8	6,9	37,9	78,4	5,1	16,5	0,78	10

дорогих и экзотических реагентов, а также введения в кокс серы и фосфора.

Возможное решение проблемы лежит в поиске крупнотоннажных, активных реагентов и катализаторов, а также способов химического воздействия на угольное вещество при минимальных энергетических и капитальных затратах.

Целью данной работы стало изучение возможности и степени влияния алкилирования угля метанолом в присутствии щавелевой кислоты на его способность к спеканию.

Применение щавелевой кислоты достигает следующую цель: исключить возможное введение в массу коксового остатка серы при использовании серной или бензолсульфокислоты как катализаторов, в то же время это достаточно сильная кислота, способная к катализу.

Причина выбора в качестве алкилирующего агента метанола - его высокая активность в широком ряду реакций, составляющих суть "алкилирования"

угля, невысокая стоимость и доступность как сырья для возможного промышленного осуществления процесса. Кроме того, авторами ранее был показан низкий расход метанола (менее 3% от органической массы угля (ОМУ) при высокоеффективном модифицировании угля О-алкилированием в кислой среде [8].

Объектом исследования послужил газовый уголь Кузнецкого бассейна Караканского месторождения марки Г6, который после измельчения менее 0,2 мм имел

характеристики, пред-

ставленные

в табл.1.

Уголь

помещали в

коническую

колбу в ко-

личестве 5г. Туда же добавляли 50 мл метанола и определенное количество кислоты в соответствии с планом эксперимента. Данное количество метанола обеспечивало избыток спирта,

необходимого для реакций алкилирования ОМУ. Содержимое колбы кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение времени, предусмотренного планом эксперимента. Твердый остаток отделяли от жидкой фазы центрифугированием, промывали метанолом от кислоты катализатора и сушили до воздушно-сухого состояния. Затем часть твердого остатка пробы подвергалась техническому и элементному анализам, а другая часть - испытывалась на спекаемость. Спек-

Таблица 2
Кодирование факторов

Уровень фактора	Концентрация кислоты, % (x ₁)	Продолжительность, час. (x ₂)
-1	1	0,5
0	10	3
+1	19	5,5

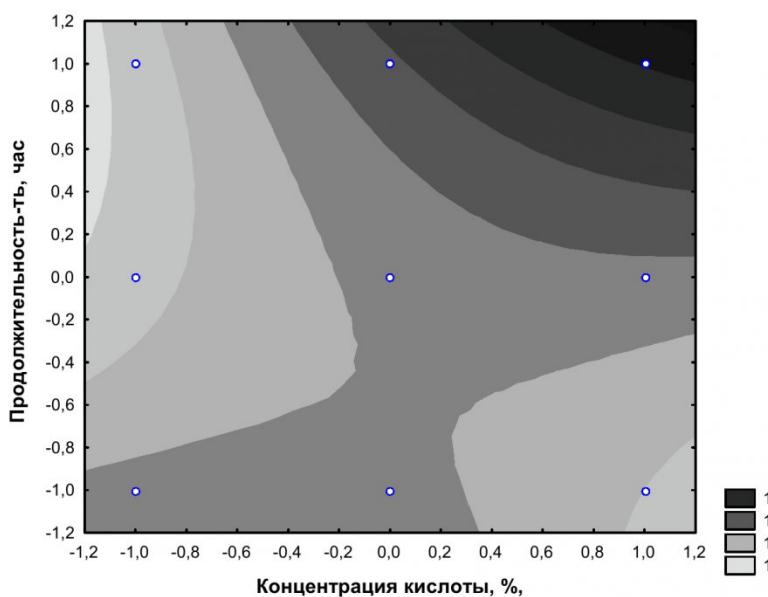
каемость модифицированного угля оценивалась по методу Рога (ГОСТ 9318-79).

С целью получить зависимости, количественно отражающие влияние основных

Таблица 3

Данные технического и элементного анализа алкилированных проб угля

№ опыта	Матрица плана		% масс. объединенных проб						Индекс Рога RI, ед.
	x ₁	x ₂	W ^a	A ^d	C ^{daf}	H ^{daf}	(O+N+S) ^{daf}	H/C атомн.	
1	-1	-1	4,5	7,2	83,9	5,5	10,6	0,79	14,6
2	-1	-1							15,0
3	1	-1	16,0	7,2	89,2	4,1	6,7	0,55	14,2
4	1	-1							14,4
5	-1	1	3,8	6,7	81,0	5,3	13,7	0,79	10,3
6	-1	1							10,7
7	1	1	18,2	6,8	89,5	4,1	6,4	0,55	17,0
8	1	1							17,0
9	-1	0	6,7	6,7	84,4	5,6	10,0	0,80	14,0
10	-1	0							14,2
11	1	0	19,7	6,1	89,4	2,5	8,2	0,34	14,3
12	1	0							14,7
13	0	-1	10,9	6,6	86,3	4,8	8,9	0,67	12,3
14	0	-1							12,7
15	0	1	12,2	6,3	83,4	3,2	13,4	0,46	18,7
16	0	1							18,9
17	0	0	12,6	6,0	84,2	4,4	11,4	0,63	12,8
18	0	0							13,2



Контурный график зависимости индекса Рога метилированных образцов угля от концентрации кислоты (x_1) и продолжительности обработки (x_2).

факторов процесса алкилирования угля метанолом на спекаемость, выбран композиционный трехуровневый план второго порядка для двух факторов: концентрация кислоты-катализатора ($x_1, \%$) и продолжительность обработки ($x_2, \text{час}$) [9-11]. Параметры, матрица плана и результаты экспериментов приведены в табл. 2 и 3.

Полученные результаты показывают значительное увеличение спекаемости – индекс Рога изменяется от 10 для исходного угля до 18 для модифицированного.

Касаясь данных элементного анализа, надо отметить заметное снижение относительного содержания кислорода в пробах, показавших лучшую спекаемость (оп. 3,4 и 15,16). Данный факт объясняется как метилированием ОМУ, так и экстрагированием кислородсодержащих веществ на стадии метилирования. Как отмечалось выше, снижение содержания кислорода в углях низких стадий метаморфизма повышает их спекаемость.

мость.

С другой стороны, в модифицированных пробах наблюдается уменьшение отношения Н/С. Ранее при метилировании того же угля в аналогичных условиях нами было показано, что битумоиды, экстрагированные на стадии как метилирования, так и последующей экстракции спирто-бензольной смесью имеют в основном алифатический характер с отношением Н/С выше, чем в исходном угле [12], что в свою очередь снижает Н/С в остатках. Однако, как отражено в табл.3, данный факт не приводит к снижению спекаемости остатков, даже наоборот (оп.15,16).

После обычной процедуры математической обработки экспериментальных результатов было получено уравнение регрессии, описывающее зависимость величины индекса Рога алкилированного угля от условий модификации для уровня значимости $\alpha = 0,05$:

$$y(RI) = 14,2 + 1,1x_1 - 0,6x_1^2 + 0,8x_2 + 0,8x_2^2 + 1,7x_1x_2$$

Контурный график поверхности отклика в кодированных переменных показан на рисунке.

После удаления незначимых коэффициентов и пересчета итоговое уравнение имеет вид:

$$y(RI) = 14,4 + 1,1x_1 + 1,7x_1x_2$$

Уравнение адекватно для $\alpha = 0,05$.

Интерпретация регрессионной зависимости приводит к следующим выводам. Прежде всего надо отметить наличие положительных коэффициентов при x_1 (концентрация щавелевой кислоты) и парном взаимодействии x_1x_2 (концентрация кислоты-продолжительность).

Поддержание концентрации кислоты и продолжительности обработки на высоком уровне увеличивает индекс Рога модифицированного угля. В условиях избытка метанола это указывает как на каталитическое метилирование, так и на возможное присоединение щавелевой кислоты к ОМУ с образованием сложноэфирных "мостиков" между макромолекулами угля. При нагреве происходит декарбоксилирование "мостиков" с образованием прочных углерод-углеродных связей между макромолекулами. В целом регрессионная модель показывает положительное влияние каталитического метилирования газового угля на его спекаемость.

Таким образом, в результате экспериментов показано благоприятное влияние метилирования газового угля в присутствии щавелевой кислоты на его спекаемость и получена адекватная регрессионная зависимость индекса Рога метилированных образцов от концентрации кислоты-катализатора и продолжительности процесса. Вероятно позитивное действие щавелевой кислоты на реакции конденсации органической массы угля при нагреве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ольферт А.И., Тайц Е.М., Фесенко Ю.А. Мезофаза, спекание углей и формирование структуры кокса // Кокс и химия. 1987. № 1. С. 9-13.

2. Еремин А.Я., Глянченко В.Д., Чевлытко Н.К. и др. О механизме действия спекающих органических добавок // Кокс и химия. 1985. № 12. С. 5-7.
3. Климовицкая А.Б., Бородина Г.Е., Пивень Г.И. и др. Угольные шихты для коксования и добавки к ним (Обзор) // Кокс и химия. 1989. № 6. С. 9-11.
4. Гагарин С.Г. Регрессионный анализ взаимодействия спекающей добавки с компонентами угольных смесей при коксование // Кокс и химия. 2003. № 2. С. 16-20.
5. Русьинова Н.Д., Максимова Н.Е., Игнашин В.П. и др. Развитие представлений о структуре углей и механизме пиролиза // Кокс и химия. 1991. № 3. С. 8-12.
6. Русьинова Н.Д. Углехимия. - М.: Наука, 2000. 316 с.
7. Liotta R. Formation of caking coals. Exxon Research and Engineering Co. Пат. США № 4259167. Заявл. 23.08.79 № 69059, опубл. 31.03.81.
8. Жеребцов С.И., Лозбин В.И., Полубенцева М.Ф. Взаимодействие бурого угля Александрийского месторождения с метанолом // Химия твердого топлива. 2003. № 2. С. 8 – 13.
9. Карамышева Ф.Н., Жучкова А.Н. Методические рекомендации по планированию эксперимента в технологии стройматериалов. (Планы II порядка на "кубе" размерности 2 и 3). Челябинск, УралНИИст-ромпроект, 1973, С.- 41.
10. Драйпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ: Пер. с англ. - М.: Статистика, 1973.- С. 392 .
11. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. Киев: Вища школа, 1973.- С. 280.
12. Жеребцов И.П., Лозбин В.И., Жеребцов С.И., Федорова Н.И. Исследование процесса алкилирования угля метанолом. -Кемерово. 1989. С. 26. Деп. в ВИНТИ 23.03.90.г. № 1523-В90.

□ Авторы статьи:

Жеребцов
Сергей Игоревич
- канд. хим. наук, зав. лаб. углехимического мониторинга Института угля и углехимии СО РАН

Лозбин
Владимир Ильич
- канд. техн. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии

УДК 541.024:662.62+577.1

Л.Л. Прилепская

ОСОБЕННОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В УГЛЯХ И БИОСИСТЕМАХ

Механизм процессов углеобразования и технологического использования ископаемых углей имеет целый ряд особенностей, идентичных с процессами, происходящими в функционирующих биосистемах, поскольку угли образовались из продуктов биохимического превращения различных растительных остатков. Установление таких общих закономерностей может иметь определенное значение как для моделирования процессов метаморфизма и переработки твердого топлива, так и при поиске новых возможностей регулирования метаболизма и развития патологических состояний в биологических объектах.

Все современные процессы переработки углей – сжигание, коксование, полукоксование,

газификация, оживление, высокотемпературное окисление и т.д. – начинаются с термической деструкции органической массы угля (ОМУ), в результате которой происходит разрыв валентных связей, активация ОМУ с образованием свободных радикалов. Последние в процессе пиролиза либо рекомбинируют, в результате чего синтезируются конденсированные высокомолекулярные соединения и формируется твердая фаза, либо диспропорционируют путем перераспределения водорода между образующимися продуктами распада, превращаясь в вещества с меньшей молекуллярной массой, составляющие гетерогенную пластическую массу углей, от состава и свойств которой зависит зависит их спекаемость.

Первостепенная роль свободнорадикальных интермедиатов в самых разных химических процессах переработки углей подтверждается методами ЭПР и ЯМР [1, 2].

В условиях естественного углеобразования протекают свободнорадикальные экзотермические процессы окисления, которые в конечном итоге могут привести к самовозгоранию углей. Механизм окисления ТГИ многие авторы [3, 4] объясняют с позиций перекисной теории окисления органических соединений, предложенной Бахом – Энглером и развитой Н.Н. Семеновым, согласно которой радикально-цепной процесс описывается следующими типами реакций:

