

DOI: 10.26730/1999-4125-2021-4-34-40

УДК 662.742.1

**АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ
РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ****ANALYSIS OF THERMAL TRANSFORMATIONS OF FOSSIL COALS OF
VARIOUS DEGREES OF METAMORPHISM USING A COMPLEX OF PHYSICAL
AND CHEMICAL RESEARCH METHODS****Михайлова Екатерина Сергеевна¹**

канд. хим. наук, e-mail: e_s_mihaylova@mail.ru

Ekaterina S. Mikhaylova, C. Sc. in Chemistry,**Гаврилюк Оксана Максимовна¹**

ведущий инженер, e-mail: o.m.gavriljuk@mail.ru

Oksana M. Gavriljuk, leading engineer,**Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2}**

академик РАН, заведующий кафедры, e-mail: Zinfer1@mail.ru

Zinfer R. Ismagilov^{1,2}

Academician of the Russian Academy of Sciences, Head of the department

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18¹Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, 650000, Kemerovo, 18, pr. Sovietsky,
Russian Federation²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St, Kemerovo,
650000, Russian Federation**Аннотация:**

В работе исследованы 3 образца углей с целью определения максимального выхода смолистых продуктов из слабококующихся углей. Для описания химического состава и химико-технологических свойств продуктов, полученных в процессе низкотемпературного пиролиза, использовали следующие методы исследования образцов: технический, элементный, петрографический анализы, термогравиметрия, хромато-массспектрометрия. Методом хромато-масс-спектрометрии выявлено, что при термической деструкции углей образуются жидкие продукты, которые представлены сложной смесью насыщенных и ароматических углеводородов. Во всех смолах идентифицированы нормальные и разветвленные n-алканы и n-алкены. Ароматические углеводороды исследованных смол содержат в молекулах от одного до пяти бензольных колец. Разное количество данных компонентов в составе жидких продуктов обусловлено различиями в химическом составе органической массы исследованных углей.

Полученные данные позволяют сделать выводы о том, что уголь марки Д обладает самым высоким выходом смолообразующих компонентов, и можно использовать как самостоятельно, так и для составляющей части шихты на кокующихся предприятиях.

Ключевые слова: уголь, каменноугольная смола, продукты термической деструкции.**Информация о статье:** поступило в редакцию 20.05.2021**Abstract:**

In this work, 3 samples of coals were investigated in order to determine the maximum yield of resinous products from low-coking coals. To describe the chemical composition and chemical-technological properties of the products obtained in the process of low-temperature pyrolysis, the following methods of studying the samples were used: technical, elemental, petrographic analyses, thermogravimetry, and chromatography-mass spectrometry.

The method of chromatography-mass spectrometry revealed that during the thermal destruction of coal, liquid products are formed, which are represented by a complex mixture of saturated and aromatic hydrocarbons. Normal and branched n-alkanes and n-alkenes were identified in all resins. The aromatic hydrocarbons of the studied resins contain from one to five benzene rings in molecules. The different amounts of these components in the composition of liquid products are due to differences in the chemical composition of the organic matter of the studied coals.

The data obtained allow us to conclude that grade D coal has the highest yield of resin-forming components, and can be used both independently and as a component of the charge at coking plants.

Keywords: coal, coal tar, thermal decomposition products.

Article info: received May 20, 2021

Производство на основе природного органического сырья продуктов топливного и химического назначения относится к перспективным и приоритетным направлениям нефте- и углехимии. Побочные продукты коксохимического производства можно считать альтернативным источником получения таких ценных товарных продуктов, как красители, лаки, удобрения, взрывчатые и фармацевтические вещества, пластические массы, пропитывающие и связывающие пеки, углеродные электродные и графитовые изделия и т.д. [1-3].

Мировой выпуск свыше 400 млн т кокса в год сопровождается производством около 16 млн т каменноугольной смолы. Однако лишь около 50% выпускаемой каменноугольной смолы в мире подвергается дальнейшей перегонке (переработке) с получением ценной товарной продукции. Спрос на продукты переработки каменноугольной смолы (например, на пек, широко используемый в алюминиевой промышленности) не всегда совпадает со спросом на коксующийся уголь и металлургический кокс. При этом следует отметить тенденцию расширения возможностей по углубленной переработке каменноугольной смолы и открытие новых областей применения получаемых при этом продуктов, следовательно, роль каменноугольной смолы как сырьевого источника будет только возрастать [4].

В зависимости от марочного состава угля и технологического режима получения продуктов, их состав колеблется в довольно широких пределах. Общее число выделенных соединений в жидких продуктах термического разложения и идентифицированных соединений составляет более 500. При этом большинство соединений содержится в смоле в количествах менее 1 % [5].

Кузбасс обладает большими запасами углей различных марок, но не все они пригодны для коксования и получения ценных химических продуктов. Перед нами стоит задача определения максимального выхода смолистых продуктов из слабококсующихся углей.

В настоящей работе представлены результаты исследования трех слабококсующихся образцов углей с анализом химического состава и химико-технологических свойств продуктов, полученных в процессе низкотемпературного пиролиза.

В качестве объектов исследования использовались угли, полученные из банка углей ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН.

Технический анализ образцов определяли с помощью стандартных методов (ГОСТ 33503-2015, ГОСТ Р 55661-2013, ГОСТ Р 55660-2013).

Количество кислородсодержащих групп определяли: карбонильных – по реакции с гидросиламином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, суммарную кислотность – ионным обменом с гидроксидом натрия. Содержание кислорода в «активных» группах определяли суммированием его процентного содержания в идентифицируемых группах, количество «неактивного» кислорода – по разнице между общим содержанием кислорода и кислорода в «активных» группах.

Термический анализ проводили на термоанализаторе фирмы Netzsch STA 409 в следующих условиях: масса образца 40 мг; тигель платиново-иридиевый; нагрев до 1000°C со скоростью 10°C/мин в среде гелия. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для характеристики термического разложения использовали показатели: $T_{\max} - V_{\max}$.

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов углей

Table 1. Characteristics of the studied coal samples

№ п/ п	Обра зец	Технический анализ, %			Толщин а пластич еского слоя, Y	Элементный состав, % на <i>daf</i>					Атомное отношение	
		W ^a	A ^d	V ^{daf}		C	H	S	N	O	H/C	O/C
1	Д	7,5	7,1	37,8	< 6	80,58	5,87	0,67	2,14	10,74	0,87	0,10
2	ДГ	5,5	7,7	39,7	< 6	80,78	5,90	0,48	2,23	10,61	0,88	0,10
3	Г	2,7	3,7	43	7	81,92	5,20	0,41	2,35	10,12	0,76	0,09

Таблица 2. Распределение кислорода по функциональным группам

Table 2. Distribution of oxygen by functional groups

Код образца	Функциональный состав, мг-экв/г на <i>daf</i>			Кислород в группах, мг-экв/г на <i>daf</i>	
	-CO	-COOH	-ОН и - COOH	«активных»	«неактивных»
1	0,74	отсут.	0,49	1,23	12,32
2	0,66	отсут.	0,34	1,00	12,32
3	0,38	отсут.	0,15	0,53	12,35

Петрографический анализ на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей системы «SIAMS-620» (Россия) в среде масляной иммерсии. Подсчет микрокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз.

Определение входа продуктов термической деструкции углей проводили весовым методом согласно ГОСТ 3168-93. Эксперимент проводился при нагревании в токе инертного газа (азот) в стеклянной реторте, с навеской исследуемого образца угля, до 700°C и определении выхода первичной смолы T_{sk}^a и пирогенетической воды W^a с последующим их разделением, а также выхода полукокса S_k^a и газообразных продуктов.

Для удаления пирогенетической воды в работе использовался метод Дина и Старка. Сущность метода состоит в образовании азеотропа, состоящего из воды и растворителя, который в насадку Дина и Старка, а после охлаждения происходит расслоение воды и растворителя. Содержание первичной смолы полукоксования определяется как разность между массой полученного конденсата и пирогенетической воды. Выход полукокса определяли весовым методом. После, из смолы полукокса отделяли углеродсодержащие включения угольной пыли, сажи и других взвешенных частиц, не растворимых в толуоле.

Групповой анализ смолы полукоксования включал ее разделение на асфальтены, нейтральные масла и кислородсодержащие смолы. Твердый остаток асфальтенов (полиароматические многокольчатые соединения) выделяли осаждением растворимых в бензоле продуктов гексаном. После этого выпавшие в осадок асфальтены и асфальтеновые кислоты отфильтровывали на воронке с бумажным, предварительно обработанным гексаном, фильтром. Для разделения смеси углеводородов, растворимых в гексане, использовали хроматографический адсорбционный метод разделения сложных жидких смесей на пористых адсорбентах (силикагеле). Элюирование проводили последовательно гексаном и спиртобензольной смесью (1:1). Содержание масел (элюируемых гексаном) и смол (элюируемых спиртобензольной смесью) определяли весовым методом после отгонки растворителя.

1. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе 19091S-433 фирмы «Agilent» в области 15-500 а.е.м.; капиллярная колонка HP-5MS (5%-дифенил-95%-диметилсилоксан) 30м×0.25мм×0.25мкм; газ носитель – гелий. Режим повышения температуры колонки: 2 мин при 50° С, от 50 до 300° С со скоростью 10 град·мин⁻¹, 30 мин при 300°С. Температура испарителя 250° С, источника ионов – 175°С. Скорость сканирования 1,2 скан·с⁻¹ в области 30-650 а.е.м. Количество идентифицированных соединений с вероятностью идентификации выше 80 % составляет свыше 90 %.

Отнесение угольных образцов к марочному составу проводилось в соответствии с единой классификацией углей по генетическим и технологическим параметрам на основании значений

Таблица 3. Петрографический состав исследованных образцов углей
 Table 3. Petrographic composition of the studied coal samples

Код образца	Петрографические параметры, %				Показатель отражения витринита		Марка угля по ГОСТ 25543-88	Марка угля по ГОСТ 25543-2013
	Vt	Sv	I	ΣОК	R _{o,r} , %	σ R		
1	69	4	27	30	0,583	0,02	Д	ДВ
2	73	3	24	26	0,593	0,034	ДГ	ДГВ
3	82	5	13	16	0,703	0,038	Г	ГВ

Таблица 4. Результаты термогравиметрического анализа образцов углей.
 Table 4. Results of thermogravimetric analysis of coal samples.

Код образца	T _{max} , °C	V _{max} , %/min	Δm, мас.%, в температурных интервалах, °C					
			26-160	160-300	300- T _{max}	600- T _{max}	600-800	26-1000
1	441,5	2,01	5,77	0,83	9,02	14,42	5,97	37,69
2	443,1	1,85	3,83	0,75	8,05	13,74	5,58	33,47
3	451,6	2,51	2,2	0,64	10,36	14,89	5,34	35,11

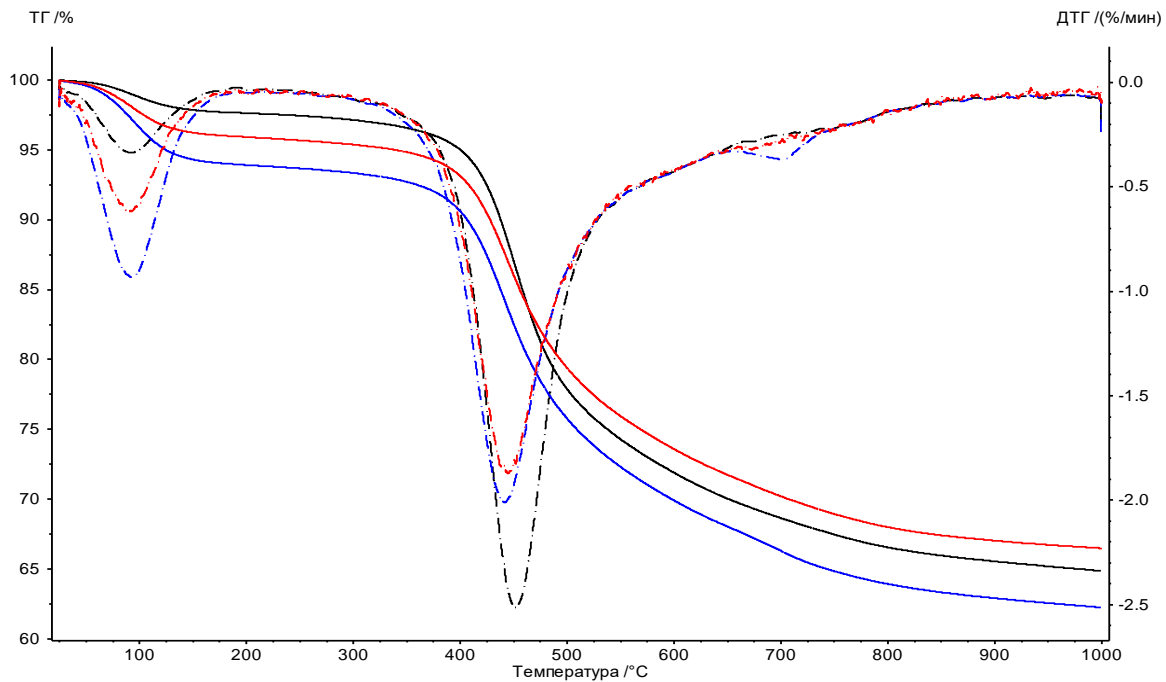


Рис.1. Результаты термогравиметрического анализа
 Fig. 1. Results of thermogravimetric analysis

отражательной способности витринита ($R_{o,r}$), суммы фюзенизированных компонентов (ΣOK) и выхода летучих веществ (V^{daf} , %). Результаты технического анализа и элементный состав углей приведены в таблице 1.

Из полученных результатов видно, что исследованные образцы углей обладают различной зольностью, величина которой изменяется от 3,7% в образце марки ДГ до 7,1% в образце угля марки Д. Все исследованные образцы углей являются низкосернистым, так как содержание серы (S_d) в них менее 1 %.

С ростом генетической зрелости образцов (увеличение показателя $R_{o,r}$) уменьшается атомное отношение Н/С и О/С. Наибольшее количество кислорода и гетероатомов содержится в органической массе угольного образца марки Д (таблицы 2 и 3).

Таблица 5. Выход продуктов термической деструкции из исследованных образцов углей
Table 5. The yield of thermal destruction products from the studied coal samples

Код образца угля	Выход продуктов термической деструкции, % на <i>daf</i>			
	Полукоккс	Смола	Пирогенетическая вода	Газ и потери
Д	63,20	15,15	0,84	22,25
ДГ	68,27	11,84	1,33	18,56
Г	71,00	10,91	4,67	13,42

Таблица 6. Характеристика смол полукокса из исследованных образцов углей
Table 6. Characteristics of semi-coking resins from the investigated coal samples

Код образца	Элементный состав, % на <i>daf</i>			Компонентный состав смолы, %		
	С	Н	О+N+S	масла	смолы	асфальтены
Д	90,17	9,06	0,77	47,32	47,74	4,94
ДГ	87,50	10,77	1,73	50,43	44,5	5,07
Г	70,38	9,92	19,7	54,19	39,52	6,29

Идентифицируемые кислородсодержащие группы представлены небольшими количествами (0,74 %) фенольных и карбонильных групп. Остальная часть кислорода, по-видимому, состоит из «неактивных» гетероциклических форм (например, фуранов).

Результаты петрографического анализа (таблица 3) показывают, что для исследования выбраны угли низких стадий метаморфизма технологических марок Д, ДГ и Г, показатель отражения витринита $R_{o,g}$, который изменяется от 0,58 до 0,70%. Исследованные образцы содержат достаточно значимое количество витринитовых компонентов, наибольшее количество которых содержится в угольном образце марки Г (до 82%). Максимальное количество отошающих компонентов (ΣOK до 30%) содержится в угольном образце марки Д. Используя комплекс полученных генетических и технологических параметров, исследуемые объекты можно соотнести к углям с марками Д-длиннопламенный, ДГ-длиннопламенный газовый, Г-газовый (ГОСТ 25543-88) и ДВ-длиннопламенный витринитовый, ДГВ – длиннопламенный газовый витринитовый, ГВ – первый газовый витринитовый (ГОСТ 25543-2013) [6].

Для исследования особенностей термического разложения образцов углей провели термогравиметрический анализ (таблица 4).

После сопоставления полученных результатов термическая деструкция всех образцов углей характеризуется по минимум трем стадиям разложения угольного вещества. Первая стадия – до температуры 160°C – обусловлена главным образом десорбцией гигроскопической влаги. Данные о количестве влаги, вычисленные по результатам термогравиметрического анализа, а основном согласуются со значениями, определенными по стандартной методике (таблица 1).

В интервале температур 160-300°C во всех угольных образцах наблюдается незначительная потеря массы (рис. 1), обусловленная процессами дегидратации и декарбонилирования кислородсодержащих функциональных групп. Наибольшей потерей массы в данном интервале температур обладает образец марки Д, характеризующийся наибольшим содержанием гетероатомов (таблица 1) и кислородсодержащих функциональных групп (таблица 3) в своем органическом веществе.

Вторая стадия в интервале температур 300-600°C определяется разложением фрагментов, составляющих основу органической массы углей, обусловленные деструкцией углерод-углеродных связей с выделением летучих продуктов и формированием полукокса. Для образца длиннопламенного угля характерна более низкая термостойкость I – максимум основного разложения органического вещества сдвинут в область более низких температур. С ростом генетической зрелости углей температура в точке перегиба увеличивается с 444 до 451°C.

Третий интервал разложения, находящийся в зоне более высоких температур (600-800°C), очевидно, связан с процессами структурирования углеродного остатка, протекающими с выделением низкомолекулярных газов (CO, H₂, CH₄ и др.).

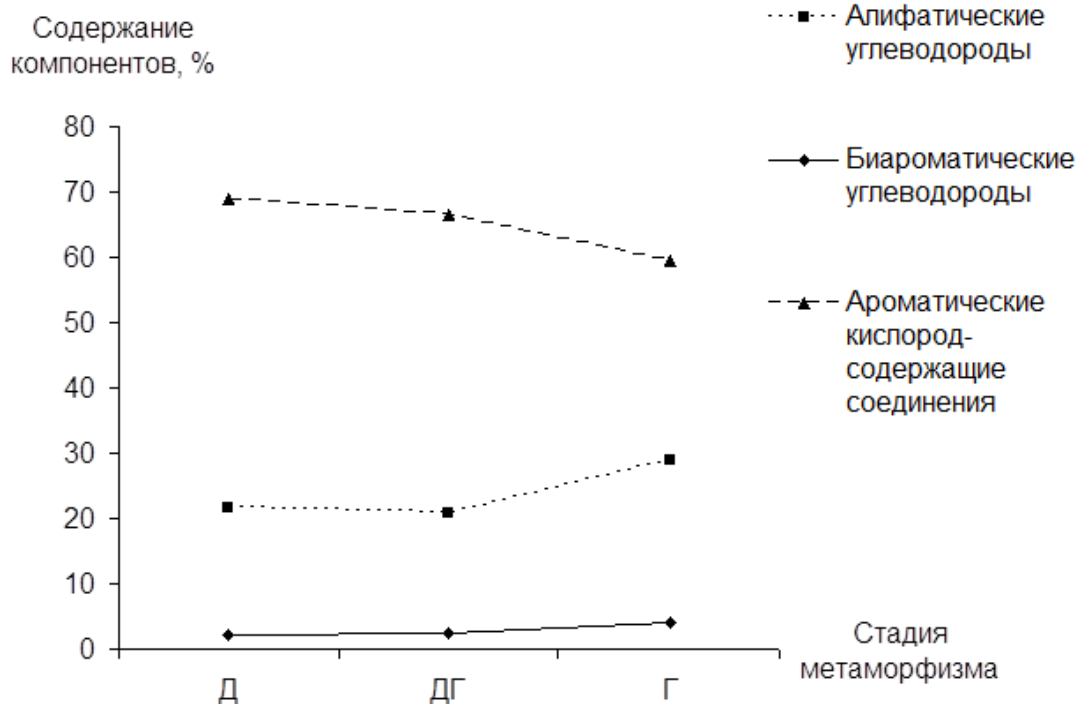


Рис. 2. Результаты хромато-масс-спектрального анализа
 Fig. 2. Results of gas chromatography-mass spectral analysis

Таблица 7. Относительное содержание компонентов в жидких продуктах термического разложения, полученных из углей исследованных марок
 Table 7. The relative content of components in liquid thermal decomposition products obtained from the studied coal grades

№ п/п	Группа углеводородов	Относительное содержание компонентов, %		
		Д	ДГ	Г
1.	Алифатические углеводороды, в том числе: н-алканы C ₁₁ – C ₂₅	21,58	20,89	28,80
2.	Алифатические углеводороды, в том числе: н-алкены C ₁₂ – C ₂₂	2,96	2,81	2,93
3.	Моноароматические углеводороды (алкилбензолы)	4,2	4,71	4,07
4.	Биароматические углеводороды (нафталин и его гомологи)	2,24	2,5	4,18
5.	Ароматические кислородсодержащие соединения (фенолы, эфиры, фураны)	69,02	66,49	59,38

Для оценки химико-технологического потенциала углей определяли выход продуктов полукоксования, результаты которого приведены в таблице 5. Полученные результаты показывают, что при использовании угля марки Д образуется наименьшее количество твердого остатка и смолы, но отмечается наибольший выход пирогенетической воды и газообразных веществ. Выделение более значимого количества парогазовых продуктов объясняется наличием в органической массе данного образца большего числа гетероатомов (таблица 1) и кислородсодержащих функциональных групп (таблица 2).

Характеристика смол полукоксования приведена в таблице 6. Видно, что помимо атомов С и Н в составе органической массы смол содержатся гетероатомы кислорода, азота и серы. Смола, полученная из угольного образца марки Д, содержит наибольшее количество высокомолекулярных углеводородов в виде асфальтенов и смолистых веществ.

При определении компонентного состава установлено, что в образце, полученном из угля марки Г, содержится наибольшее количество масляной фракции (таблица 6). Смола, полученная из образца угля марки Г, характеризуется наибольшим содержанием гетероатомов (O+N+S), а также наибольшим атомным отношением Н/С и О/С.

У исследуемых образцов с увеличением степени зрелости (рис.2) наблюдается уменьшение количества ароматических кислородсодержащих соединений, увеличение биароматических углеводородов (основные компоненты нафталин и его гомологи) и алифатических углеводородов (основные компоненты ундекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан, гексадекан, октадекан, эйкозан, трикозан, тетракозан, пентакозан) [7].

Комплексом физико-химических методов исследований получены данные о химическом и компонентном составе жидких продуктов термической деструкции углей разной степени зрелости. В работе показано, что слабококующийся уголь марки Д имеет достаточно высокое значение выхода смолистых жидких продуктов и может быть использован в качестве сырьевого источника получения каменноугольной коксохимической смолы и ценных ароматических углеводородов, и их смесей, а также товарных продуктов на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова С.А., Гаврилюк О.М., Патраков Ю. Ф. Анализ компонентного состава групповых фракций каменноугольной коксохимической смолы // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2010. – № 5. – С. 135-139.
2. Семенова С.А., Гаврилюк О.М., Исмагилов З.Р. Окислительное модифицирование каменноугольной смолы озоном в различных средах // Химия твердого топлива. – 2012. – № 6. – С. 23.
3. ИнфоМайн. Обзор технологий и рынков продуктов глубокой переработки углей. М., 2012. – 121 с.
4. Федорова, Н.И. Оценка качества низкометаморфизованных углей кузнецкого бассейна / Н.И. Федорова, Е.С. Михайлова, О.М. Гаврилюк, З.Р. Исмагилов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2018. – № 1. – С. 158-163.
5. Гюльмалиев, А.М. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, С.Г. Гагарин. – М.: НТК «Трек», 2007. – 152 с.
6. Русьянова, Н.Д. Углекимия. – М.: Наука, 2003. – 316 с. 4.

REFERENCES

1. S.A. Semenova, O.M. Gavrilyuk, Yu. F. Patrakov. Analysis of the component composition of the group fractions of coal coke tar. – Bulletin of the Kuzbass State Technical University. – 2010. – No. 5. – p. 135-139.
2. S A. Semenova, O.M. Gavrilyuk, Z.R. Ismagilov. Oxidative modification of coal tar with ozone in various environments // Chemistry of solid fuel. – 2012. – No. 6. – P. 23.
3. InfoMine. Review of technologies and markets for products of deep coal processing. M., 2012. – 121 p.
4. N.I. Fedorova, E.S. Mikhailova, O. M. Gavrilyuk, Z.R. Ismagilov/ Assessment of the quality of low-metamorphosed coals of the Kuznetsk basin. – Bulletin of the Kuzbass State Technical University. – 2018. – No. 1. – p. 158-163.
5. Gulmaliev, A.M. Classification of fossil fuels by structural and chemical indicators and the main ways of using fossil coal / A.M. Gulmaliev, G.S. Golovin, S.G. Gagarin. – M.: NTK "Trek", 2007. – 152 p.
6. Rusyanova, N.D. Coal chemistry. - Moscow: Nauka, 2003. – 316 p. four.

Библиографическое описание статьи

Михайлова Е.С., Гаврилюк О.М., Исмагилов З.Р. Анализ термических превращений ископаемых углей различной степени метаморфизма с помощью комплекса физико-химических методов исследования // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – № 4 (146). – С. 34-40.

Reference to article

Mikhaylova E.S., Gavrilyuk O.M., Ismagilov Z.R. Analysis of thermal transformations of fossil coals of various degrees of metamorphism using a complex of physical and chemical research methods. Bulletin of the Kuzbass State Technical University, 2021, no.4 (146), pp. 34-40.