

УДК 662.7:552.57

Л.Ф. Бутузова /д.х.н./, Ш.М. Шакир, В.О. Кулакова, В.А. Колбаса
ГВУЗ "Донецкий национальный технический университет" (Донецк)

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ УГЛЕЙ И СОСТАВОМ ЭКСТРАКТОВ

Проведено детальное сравнительное изучение выхода и состава экстрактов, а также продуктов полукоксования спекающихся (марка Ж) и неспекающихся (марка Д) углей Донбасса разных генетических типов по восстановленности с целью оценки возможности их рациональной энергохимической переработки. Выявлено наличие тесной корреляционной связи между выходом полукоксовой смолы и содержанием в экстракте алкилированных дифенилов, нафталина, фенантрена и их производных.

Ключевые слова: полукоксовая смола, угольные экстракты, корреляция.

Основной социально-экономической задачей, особенно актуальной для регионов, традиционно использующих в качестве энергоносителей угли, является разработка и внедрение технологий их комплексной энергохимической переработки. Это позволит снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду и увеличить степень использования топлива [1-5].

Самый большой в Украине Донецкий каменноугольный бассейн расположен в Донецкой, Луганской и Днепропетровской областях. Его разведанные ресурсы (до глубины 1200-1500 м) составляют: для каменного угля – 41,5 млрд. т, из них коксующегося – 12,8 млрд. т; для антрацитов – 6,3 млрд. т. Эксплуатируется 159 объектов (шахт, разрезов, участков) [2].

Количество серы в угле Донецкого бассейна колеблется в очень широких пределах – от 0,5 до 9,3 % масс. Залежи угля, содержание серы в которых превышает 2,5 % масс, в среднем составляют 70% и могут колебаться от 30 % (Красноармейский район) до 85 % (Лисичанский район).

Из 570 пластов угля, разрабатываемых в Донбассе, 26,4 % относятся к категории низкосернистых, 59,2 % – к категории сернистых и 14,4 % – высокосернистых. Из 238 пластов коксующегося угля 113 (47,5 %) имеют сернистость до 2,5 % и только 4 шахты из 74, добывающих коксующийся уголь, разрабатывают низкосернистые пласты.

Неизбежный в таких условиях рост потребления низкокачественных углей (НКУ) с высоким содержанием серы и балластных компонентов грозит увеличением и без того высокой экологической нагрузки на окружающую среду, поскольку при сжигании указанных топлив в атмосферу выделяется большое количество вредных продуктов. Выбросы в окружающую среду можно значительно сократить путем орга-

низации комплексного безотходного способа переработки.

В зависимости от температуры процесса термической переработки твердого топлива различают: низкотемпературный пиролиз или полукоксование и высокотемпературный пиролиз или коксование.

Существующие методы высокотемпературной термической переработки НКУ приводят к разрушению органической массы угля (ОМУ), не позволяя извлечь из нее ценные природные компоненты, которые отражают структуру исходного материала и могут расширить ассортимент рынка химической продукции углехимических производств.

Пожалуй, только в условиях полукоксования выход и состав продуктов существенно зависит от особенностей структуры ОМУ. По объему и разнообразию продукции, процесс полукоксования занимает одно из главных мест среди всех процессов комплексной переработки твердого топлива. Внедрение этого метода в Украине повысит значение твердого топлива, как сырья, для энергохимической переработки. Важно отметить, что сырьем для полукоксования может служить низкокачественный каменный уголь с высоким содержанием золы, серы, бурый уголь и горючие сланцы.

Для решения задачи оптимального использования энергохимического потенциала всего многообразия природных углей, необходимо установление четких закономерностей изменения технологических свойств углей, в частности, выхода и состава продуктов полукоксования в зависимости от их состава и структуры.

Разработанные до настоящего времени системы классификации и кодификации углей базируются на данных технического, элементного и петрографического анализов. Это ограничивает

их прогностическую силу, не позволяет однозначно оценить их пригодность для большинства методов нетопливного использования.

Классическим методом изучения химической структуры углей и продуктов их термической деструкции является анализ растворимых продуктов после предварительного разделения на фракции различной полярности, функциональности и молекулярных размеров. Разделение углей на составные части экстракцией позволяет перевести часть органической массы в растворимое состояние, удобное для дальнейшего исследования. Накоплен огромный экспериментальный материал о растворимости углей разной степени углефикации и об эффективности различных растворителей. В настоящее время возможности анализа химического состава угольных экстрактов сильно возросли [6-8].

Есть данные о том, что поведение углей при экстракции непосредственно связано с технологическими проблемами ожигения угля [9]. Помимо чисто научных целей, принцип разделения смолистых продуктов по растворимости лежит в основе промышленной переработки углей для получения горного воска, углещелочных реагентов, гуминовых удобрений и др. [10].

По мере увеличения степени углефикации углей разделение их на компоненты с помощью растворителей затрудняется из-за перехода соединений, составляющих органическое вещество, в нерастворимое состояние – более высокомолекулярные нейтральные вещества.

Процесс экстракции можно представить как растворение низкомолекулярных компонентов, расположенных в порах угольного вещества, и как наблюдаемое частичное разрушение донорно-акцепторных связей, существующих между макромолекулами ОМУ, и внедрение на их место молекул растворителя, т.е. разрушение надмолекулярной структуры [11].

Многие исследователи предполагают, что соединения, ответственные за процессы спекания и образования жидких продуктов, следует искать в составе угольных экстрактов.

О влиянии экстракции на пластические свойства углей известно давно. После экстракции полярными апротонными растворителями пластичность угля снижается. Ряд авторов в своих исследованиях высказывают мнение, что экстракция угля пиридином вообще лишает его пластических свойств. Дж. Ларсен [12] обосновал эффективность добавления хлороформного экстракта угля при термической деполимеризации угля в неводорододонорных растворителях, предполагая, что он служит донором или переносчиком водорода. Часть слабосвязанного,

уловленного в микропорах угля материала входит в состав смолы низкотемпературной деструкции угля (до 500-550 °С). В этом случае природа и количество битума служат ключом к пониманию максимальной ожигаемости угля в пластическом состоянии.

Целью настоящей работы является установление корреляционных связей между параметрами, характеризующими состав экстрактов с одной стороны, а также выходом и составом продуктов полукоксования, с другой стороны.

В качестве объектов исследования использовали угли Донецкого бассейна низкой и средней стадии метаморфизма близкого петрографического состава, но разных генетических типов по восстановленности (тип *a* и *в*), которые отличаются по содержанию серы. Элементный и технический анализ углей представлен в табл. 1.

Технический, петрографический и элементный анализы образцов, включая серу общую (S_t), органическую (S_o), пиритную (S_p) и сульфатную (S_{so4}), определяли с помощью стандартных методов (ГОСТ 9414.3-93, 12113-94, 27314-91, 11022-95, 8606-93, 6382-91, 2408.1-95, 2408.3-95).

Полукоксование исходных образцов для получения и исследования полукоксовой смолы выполняли в стандартных условиях согласно ГОСТ 3168-93 (ИСО 647-74).

Удаление пирогенетической воды осуществлялось методом Дина и Старка. Сущность метода состоит в образовании азеотропа, состоящего из воды и растворителя, который отгоняется в насадку Дина и Старка, а после охлаждения происходят расслоения воды и растворителя. Содержание первичной смолы полукоксования определяется как разность между массой полученного конденсата и пирогенетической воды. Выход полукокса определялся весовым методом.

Угли экстрагировали дихлорметаном при температуре 75 °С и давлении 50 бар.

Растворитель упаривали в аппарате Zymark Turbo Var 500. Затем смесью н-гексана и дихлорметана (80:1) осаждали асфальтены и отделяли их методом центрифугирования.

Разделение растворимых в н-гексане веществ на фракции насыщенных, ароматических и полярных гетеросоединений проводили с использованием жидкостной хроматографии среднего давления [13].

Фракции насыщенных и ароматических углеводородов анализировали на газовом хроматографе, снабженном кварцевой капиллярной колонкой длиной 25 м, диаметром 0,25 мм, наполненной стационарной фазой ДВ-1. Газовый хроматограф непосредственно соединялся с масс-спектрометром Finnigan MAT GCQ с ионной

ловушкой. Температура в печи изменялась в программированном режиме от 70 до 300 °С со скоростью 4 °С/мин с изотермической выдержкой в течение 15 мин. В качестве газа-носителя использовался гелий. Потенциал ионизации образца в масс-спектрометре достигал 70 эВ при времени сканирования 0,7 сек. Данные были обработаны с помощью базы данных Finnigan.

Идентификация отдельных компонентов производилась по их времени удерживания на хроматограмме и путем сравнения масс-спектров с литературными данными. Относительное процентное содержание и абсолютные концентрации соединений в насыщенной и ароматической фракциях были рассчитаны по площадям пиков газовых хроматограмм с использованием внут-

Табл. 1. Характеристика исследуемых образцов

№ п.п.	Марка угля	Шахта, пласт	Тип	Технический анализ, вес. %						Элементный анализ, <i>daf</i> , вес. %				Петрографический состав, % об.					<i>H/C</i> , ат.	
				<i>W^a</i>	<i>A^d</i>	<i>V^{daf}</i>	<i>Y</i> , мм	<i>S_t^d</i>	<i>S_{so4}^d</i>	<i>S_p^d</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O+N</i>	<i>S_o</i>	<i>Vt</i>	<i>L</i>	<i>I</i>	Карбо-пирит, % об.		<i>R_m⁰</i> , %
1	Д	Челюскинцев, <i>l₄</i>	<i>a</i>	0,8	2,4	35,6	–	2,17	0,04	0,11	79,3	4,94	13,7	2,02	87	8	5	5	0,71	0,75
2	Д	Трудовская, <i>l₄</i>	<i>a</i>	1	1,6	37,3	–	1,05	0,01	0,08	78,4	4,95	15,8	0,96	86	5	9	6	0,55	0,76
3	Ж	Гагарина, <i>m₃</i>	<i>a</i>	1,2	3,7	28,7	22	0,7	0,06	0,03	87,4	5,1	6,9	0,6	85	3	12	1	1,18	0,7
4	Ж	Засядько, <i>l₄</i>	<i>a</i>	1,4	2,6	31,7	16	1,09	0,01	0,24	87,8	5,16	7	0,8	89	6	5	0	1,01	0,69
1 ¹	Д	Украина, <i>k₈</i>	<i>в</i>	1,5	9,9	41,8	–	2,87	0,11	0,8	77,9	5,3	14,6	2,17	83	6	11	50	0,57	0,82
2 ¹	Д	Трудовская, <i>k₈</i>	<i>в</i>	0,9	4,6	46,2	–	5,85	0,05	0,71	76,1	5,43	13,7	5,33	80	8	12	54	0,49	0,86
3 ¹	Ж	Гагарина, <i>m₄⁰</i>	<i>в</i>	0,8	12,2	35,6	32	3,75	0,05	2,41	83,6	4,9	10	1,3	87	3	10	82	0,96	0,71
4 ¹	Ж	Засядько, <i>l₄</i>	<i>в</i>	0,8	2,7	31,7	27	2,81	0,02	1,14	87,3	5,23	7,2	1,7	83	3	14	56	0,96	0,7

Примечание: обозначения в таблице приведены согласно ГОСТ 27313-95 (ИСО 1170:1977): *W^a* – влага аналитической пробы; *A^d* – зольность на сухое состояние; *V^{daf}* – выход летучих веществ на сухое беззольное состояние; *Y* – толщина пластического слоя, мм; *Vt* – витринит; *L* – липтинит; *I* – инертинит; *R_m⁰* – показатель отражения витринита; *H/C* – атомное отношение водорода к углероду, ат.

Табл. 2. Выход и состав экстрактов, полученных из исследованных углей

№ п.п.	Марка угля	Тип	Шахта, пласт	Выход экстракта CH_2Cl_2 , $\mu g/g C_0$	<i>C₀</i> , вес. %	Содержание асфальтенов, %	Содержание ароматических углеводородов, %	Содержание алифатических углеводородов, %	<i>N+S+O</i> , %	<i>S_o^{daf}/C^{daf}</i> , ат.	<i>H^{daf}/C^{daf}</i> , ат.
1	Д	<i>a</i>	Челюскинцев, <i>l₄</i>	10,8	76,7	59	19	5	21	0,0098	0,75
2	Д	<i>a</i>	Трудовская, <i>l₄</i>	10,54	76,3	53	12	4	26	0,0041	0,76
3	Ж	<i>a</i>	Гагарина, <i>m₃</i>	1,88	87,8	59	15	13	9	0,0036	0,7
4	Ж	<i>a</i>	Засядько, <i>l₄</i>	2,08	87,4	68	17	6	14	0,0026	0,69
1 ¹	Д	<i>в</i>	Украина, <i>k₈</i>	13,54	71,9	36	24	5	30	0,0105	0,82
2 ¹	Д	<i>в</i>	Трудовская, <i>k₈</i>	15,77	69	37	15	6	31	0,026	0,86
3 ¹	Ж	<i>в</i>	Гагарина, <i>m₄⁰</i>	2,43	87,3	53	30	11	12	0,0071	0,71
4 ¹	Ж	<i>в</i>	Засядько, <i>l₄</i>	2,94	83,6	64	25	6	14	0,0058	0,7

Табл. 3. Выход продуктов полукоксования углей, % daf

№ п.п.	Шахта, пласт	Тип	Полукокс	H ₂ O	Смолы	Газ
1	Челюскинцев, l ₄	a	63,5	13,6	6,7	16,2
2	Трудовская, l ₄	a	64,8	17,5	9	8,7
3	Гагарина, m ³	a	84,4	2,3	5,3	8
4	Засядько, l ₄	a	82,7	3,2	5,9	8,2
1 ¹	Украина, k ₈	b	62,5	11,3	12,9	13,3
2 ¹	Трудовская, k ₈	b	62,1	10,7	14,3	12,9
3 ¹	Гагарина, m ⁰ ₄	b	71,8	1	4,7	22,5
4 ¹	Засядько, k ₈	b	71,7	1,5	6,1	20,7

Табл. 4. Концентрации компонентов в алифатической и ароматической фракциях экстрактов (мг/г C^{daf}) и их соотношение для углей марок Д и Ж

Идентифицированные соединения	Марка угля							
	Д				Ж			
	1	2	1 ¹	2 ¹	3	4	3 ¹	4 ¹
Сумма n-Алканы	60,6	27,93	36,54	73,36	8,95	4,60	8,58	8,89
n-C ₁₅₋₁₉ / C ₁₅₋₃₅	0,12	0,11	0,09	0,19	0,32	0,67	0,43	0,5
n-C ₂₁₋₂₅ / n-C ₁₅₋₃₅	0,27	0,24	0,2	0,16	0,38	0,14	0,31	0,21
n-C ₂₇₋₃₁ / n-C ₁₅₋₃₅	0,42	0,48	0,5	0,43	0,15	0,1	0,13	0,17
Пристаны / n-C ₁₇	5,58	6,82	6,4	2,34	0,88	0,9	0,71	0,7
Фитаны / n-C ₁₈	1,1	1,41	1,71	0,93	0,4	0,78	0,57	0,82
Пристаны / Фитаны	5,64	5,45	4,24	2,99	2,73	2,12	1,78	1,46
C ₂₇ Стераны	0,92	0,58	5,73	10,36	0,1	0,09	0,75	0,41
C ₂₈ Стераны	0,73	0,44	3,76	7,53	0,09	0,05	0,35	0,11
C ₂₉ Стераны	3,28	2,47	5,81	17,19	0,23	0,21	1,2	0,76
Диастераны	1,36	0,75	5,73	13,35	0	0	0	0
4α Метилстераны	2,9	1,26	0,64	7,34	0	0	0	0
αв Гопаны	26,93	16,93	25,57	69,23	0,57	0,47	1,85	1,24
вα Гопаны	10,46	7,23	8,17	27,54	0,22	0,09	0,7	0,56
Гопаны	37,8	24,52	34,22	97,16	0,79	0,56	2,55	1,8
Стераны / Гопаны	0,24	0,22	0,63	0,57	0,54	0,4	0,65	1,06
Дитерпеноиды насыщенные	3,87	4,76	4,87	8,04	0,53	0,23	0,42	0,17
Дитерпеноиды ароматические	8,88	17,24	26,94	29,34	2,12	1,41	1,61	2,77
Дитерпеноиды (Насыщ.+Аром.)	12,75	22	31,81	37,38	2,64	1,63	2,03	2,95
Насыщ.-/Аром.-Дитерпеноиды	0,44	0,28	0,18	0,27	0,25	0,16	0,26	0,06
Три (Три+Моно) Аром. Стероиды	0,55	0,61	0,64	0,47	0	0	0	0
Нафталин	1,6	1,34	4,26	1,17	0,15	1,27	0,22	0,4
Метилнафталины	18,39	15,08	33,25	11,22	4,9	6,97	2,62	12,53
Диметилнафталины	45,25	45,82	67,23	39,91	16,2	24,95	13,08	37,63
Триметилнафталины	50,89	29,7	65,84	64,55	8,82	17,35	6,71	27,22
Алкилированный нафталин	114,53	90,6	166,32	115,68	29,92	49,27	22,41	77,38
Нафталин+алкилированный наф.	116,13	91,94	170,58	116,85	30,07	50,54	22,63	77,78
Фенантрен	11,1	15,69	35,82	14,93	2,12	4,22	0,94	6,79
Метилфенантрен	29,02	28,67	64,26	46,09	8,19	11,09	3,89	13,35
Фенантрен+метилфенантрен	40,12	44,36	100,08	61,02	10,31	15,31	4,83	20,14
Метилдифенилы	6,4	8,61	14,45	16,25	1,17	4,66	0,76	4,58
Диметилдифенилы	21,17	20,37	31,85	45,18	3,85	13,43	4,23	12,85
Триметилдифенилы	17,04	18,9	40,68	55,45	11,35	19,46	13,55	21,54
Алкилированные дифенилы	44,61	47,88	86,98	116,88	16,37	37,55	18,54	38,97
Дибензофуран	4,71	5,03	16,03	14,74	1,83	1,92	2,23	3,89
Дибензотиофен	6,77	9,09	17,91	20,34	0,83	1,01	0,94	4,95
Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) (+Алкил.)	0	0	0	0	5,64	7,91	4,49	20

ренных стандартов. Концентрации были отнесены к содержанию углерода C^{daf} в образцах.

Как видно из табл. 2, структурно-групповой состав экстрактов представлен суммой веществ, растворимых в гексане (мальтены) и не растворимых в гексане, но растворимых в толуоле (асфальтены).

Для экстрактов, полученных из углей восстановленного типа, характерно более высокое содержание полярных гетеросоединений, а также ароматических углеводородов, что может быть связано с их способностью формировать спекшиеся полукокс и коксы.

Выход дихлорметанового экстракта из углей типа *в* выше, чем из углей типа *а*, что свидетельствует о повышенной растворимости восстановленных образцов.

Основной частью экстрактов исследуемых углей являются асфальтены (36-68 %) – чрезвычайно реакционноспособные компоненты. Количество асфальтенов снижается в ряду углефикации и значительно выше для углей слабовосстановленного типа. Считается, что основная часть асфальтенов переходит в состав «первичной» смолы вместе с наиболее крупными отщепленными фрагментами макромолекулы угля. Несомненно, выделяясь на первых стадиях термического разложения, асфальтены играют важную роль в процессах формирования структуры полукокса и кокса. С другой стороны, если асфальтены сохранились в неизменном состоянии, то они несут важнейшую информацию о процессе образования твердого топлива и, вероятно, состоят из остатков лигнина, липидов и смол с примесью продуктов метаболизма бактерий.

В табл. 3 показаны результаты полукоксования исследуемых углей. Как видно из таблицы, выход парогазовых продуктов из углей типа *в* существенно выше, чем из изометаморфных углей типа *а* (для жирных углей примерно в 2 раза), а выход остальных продуктов ниже. Выход пирогенетической воды выше для углей с более высоким содержанием кислорода и, соответственно, кислых групп. Отмечено, что угли, показывающие больший выход первичного дегтя, отличаются также и повышенной растворимостью в дихлорметане.

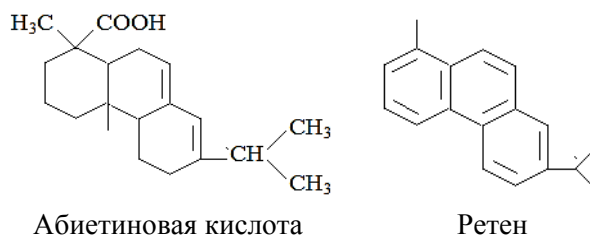
Результаты газо-хромато-масс-спектрометрического анализа алифатических и ароматических фракций экстрактов исследуемых углей представлены в табл. 4. Полученные данные свидетельствуют о существенных количественных различиях в составе компонентов, извлеченных из восстановленных и слабовосстановленных углей. Эти различия касаются, прежде всего, кислород- и серосодержащих соединений.

В экстрактах восстановленных углей абсолютное содержание дибензотиофена (0,94-20,34 мг/г C^{daf}) значительно выше по сравнению со слабовосстановленными (0,83-9,09 мг/г C^{daf}), также как и содержание кислородсодержащего дибензофурана.

В экстрактах низкометаморфизованных углей высокое содержание алканов. Кроме того, экстракты указанных углей, также как экстракты растений, содержат биомаркеры (стераны и гопаны). Образование углеводородов ряда гопана происходило на стадии диагенеза органического вещества и продуцировалось рядом бактерий. Следовательно, их наличие в экстрактах свидетельствует о широко протекавших микробиологических процессах. Стераны являются важнейшими представителями углеводородов каустобиолитов, которые сохраняют структуру исходных природных соединений.

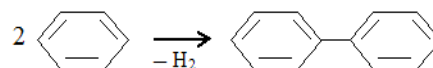
Дитерпеноиды или кислородные производные дитерпенов $(C_{5}H_8)_4$ являются обычными компонентами высших растений. Они представляют собой вязкие масла, кипящие при температуре выше 300 °С и входящие в состав нелетучей части смолы. Дитерпены имеют преимущественно циклическую структуру из двух или трех колец.

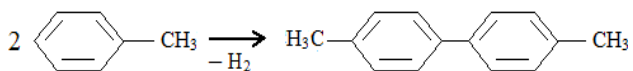
Анализируя состав экстрактов, можно предположить, что двухкольчатые дитерпены типа кадиена $C_{15}H_{24}$ и элемола $C_{15}H_{26}O$ являются одним из источников нафталина и его производных. Такие дитерпены, как левопимаровая, абиетиновая и другие смоляные кислоты являются источником фенантронов. К примеру, доказано получение ароматического углеводорода ретена из абиетиновой кислоты канифоли:



Действительно, преобладающими компонентами в алифатической и ароматической фракциях экстрактов являются нафталин и его производные, на втором месте находятся алкилированные дифенилы, фенантроны.

Образование дифенила и его производных можно представить следующими реакциями:





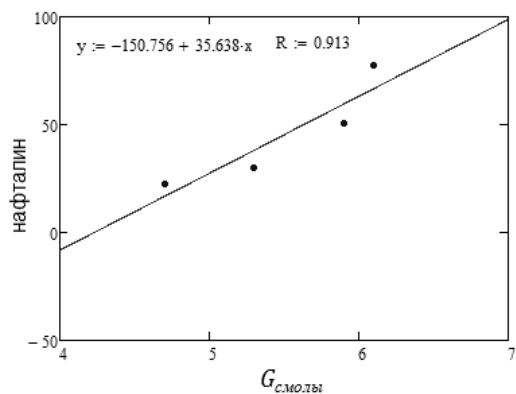
Источником бензольных углеводородов, по-видимому, является лигнин. Как известно, дифенильные связи составляют в лигнине примерно 25 % связей между ароматическими ядрами. Это прочные негидролизующиеся связи [13].

Основываясь на полученных данных, был выполнен корреляционный анализ с целью выявления зависимости между выходом полукоксосмола и количеством отдельных ком-

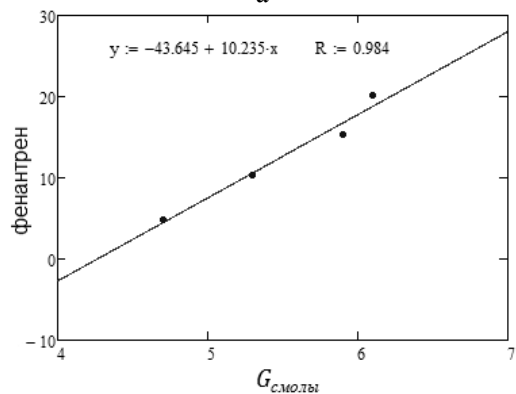
понентов в экстрактах.

Полученные в программе MathCAD графические зависимости представлены на рис. 1-3.

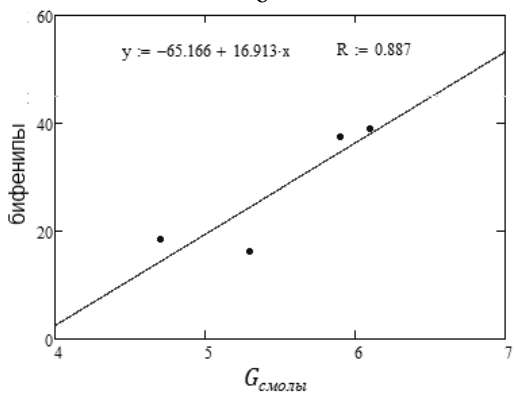
Из рис. 1 следует, что существует тесная корреляционная связь между выходом полукоксосмола и содержанием нафталина и его гомологов в экстрактах жирного угля ($k=0,91$). Коэффициент корреляции между выходом смолы и количеством фенантрена и его производных составляет $k=0,98$. Менее тесная корреляционная связь наблюдается между выходом смолы и содержанием в указанном экстракте алкилиро-



а

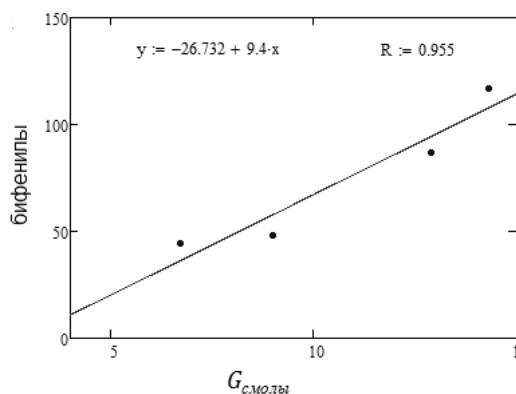


б

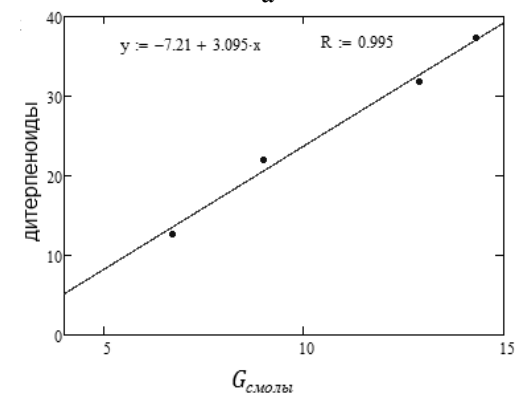


в

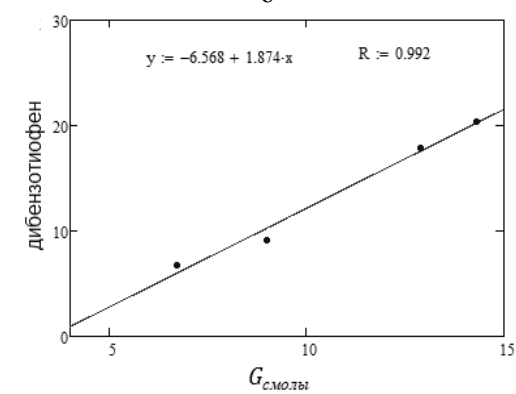
Рис. 1. Зависимость между выходом полукоксосмола и содержанием следующих компонентов в экстрактах углей марки Ж:
 а – нафталин и его производные;
 б – фенантрен и его производные;
 в – алкилированные бифенилы



а



б



в

Рис. 2. Зависимость между выходом полукоксосмола и содержанием следующих компонентов в экстрактах углей марки Д:
 а – алкилированные бифенилы;
 б – диптереноиды; в – дибензотиофен

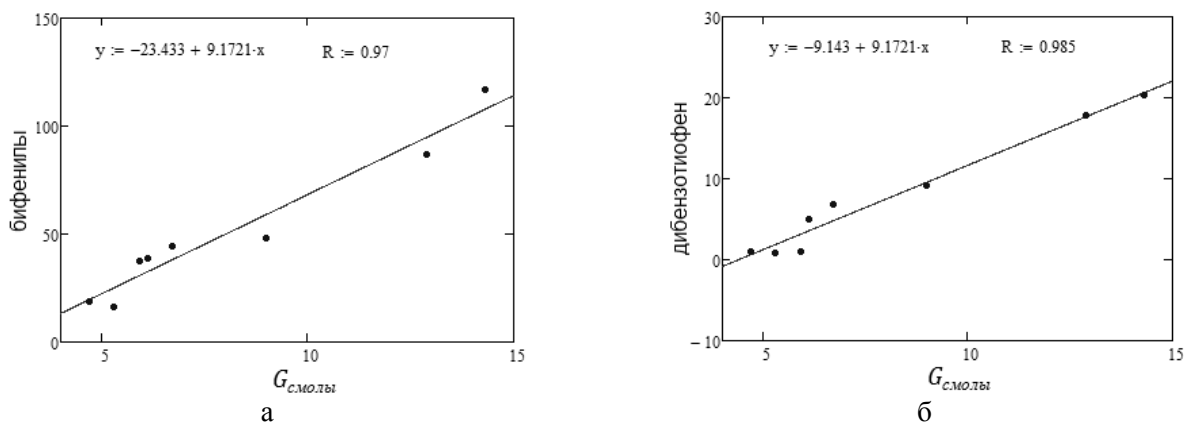


Рис. 3. Зависимость между выходом полукоксовой смолы и содержанием компонентов экстрактов для углей марок Ж и Д:
а – бифенилы; б – дибензотиофен

ванных дифенилов ($k=0,88$).

Для экстрактов длиннопламенного угля обнаружена хорошая корреляция между выходом первичного дегтя и количеством алкилированных бифенилов, дитерпеноидов и дибензотиофена в экстракте.

Следовательно, технологические свойства молодых углей могут быть оценены, прежде всего, исходя из закономерностей распределения н-алкановых и изопреноидных углеводородов, которые определяют глубину превращения органических веществ углей в процессе метаморфизма, а свойства спекающихся углей средней стадии углефикации связаны с содержанием ароматических углеводородов.

Алкилированные дифенилы и серосодержащие дибензотиофены коррелируют с выходом первичного дегтя независимо от стадии метаморфизма угля (рис. 3). Высокое значение коэффициента корреляции (0,97-0,98) свидетельствует о важности и общем характере этих характеристик, что позволяет предложить их в качестве показателей для оценки технологических свойств углей.

Выводы

Данные о выходе и составе экстрактов, а также продуктов полукоксования спекающихся (марка Ж) и неспекающихся (марка Д) углей Донбасса разных генетических типов по восстановленности использованы для установления математико-статистических зависимостей между выходом первичного дегтя, с одной стороны, и долевым участием отдельных компонентов в экстрактах – с другой.

Установлено, что технологические свойства молодых углей могут быть оценены по содержанию н-алкановых и изопреноидных углеводородов в экстрактах. Количество нафталинов, фенантронов, бифенилов в экстрактах спекающихся

углей коррелирует с выходом жидких продуктов полукоксования. Эти данные могут использоваться в качестве показателей для оценки технологических свойств твердых горючих ископаемых, для выработки критериев оптимизации сырьевой базы при разработке технологий энергохимической переработки углей с целью интенсификации таких производств.

Список литературы

1. Трушина Г.С., Щипачев М.С. Значение угольной промышленности в развитии мировой энергетики / Уголь. – 2011. – №10. – С. 40-42.
2. Люта Н.Г., Полюновский В.В., Саніна І.В. Напрямки інформатизації оцінок екологічного стану геологічного середовища територій вугледобувних регіонів / Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия: География. – 2007. – №1. – С. 104-113.
3. Огаренко Ю. Проблемы вугільної промисловості України та викиди парникових газів від видобутку й споживання вугілля. – К: Нац. еколог. центр України, 2010. – 51 с.
4. Михайлов В.А. Горючі корисні копалини України. – К.: КНТ, 2009. – 377 с.
5. Слупський Б.В. Екологічна безпека як складова енергетичної безпеки: дії міжнародної спільноти й України / Стратегічні пріоритети. – 2009. – №2(11). – С. 33-39.
6. Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. – София: Изд-во Болгар. акад. наук, 1990. – 232 с.
7. Angelowa G. Untersuchung der chemischen Struktur von Steinkohlen durch thermische und chemische Behandlung / Freiburger Forschungshefte. – 1974. – No.540. – P. 93-120.
8. Marzec A., Sobkowiak M. Chemical structure of coal and mechanism of its extraction / Erdol

- und Kohle-Erdgas Petrochemie. – 1981. – Vol.34, No.1. – P. 38-43.
9. Кузнецов Б.Н. Новые подходы в химической переработке ископаемых углей / Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №6. – С. 50-57.
10. Исследование сверхкритической экстракции каменных углей Тувы / Ш.Н. Солдуп, В.И. Котельников, Ю.Ф. Патраков и др. // Горение твердого топлива: материалы VIII всерос. конф. с межд. участием. – 2012. – С. 95-96.
11. Larsen J.W., Kovac J. Chemical structure of coals / Organic Chemistry of Coal. – 1978. – Vol.71. – P. 36-39.
12. Bechtel A., Butuzova L., Turchanina O. Thermochemical and geochemical characteristics of sulphur coals / Fuel Processing Technology. – 2002. – P. 45-52.
13. Камнева А.И. Химия горючих ископаемых. – М.: Химия, 1974. – 272 с.

L.F. Butuzova /Dr. Sci. (Chem.), Sh.M. Shakir, V.O. Kulakova, V.A. Kolbasa
Donetsk National Technical University (Donetsk)

POSSIBILITIES OF COAL TECHNOLOGICAL PROPERTIES ASSESSMENT BY THE EXTRACTS COMPOSITION

Background. About 70 % of coal beds in Donetsk coalfield are composed of coal containing 2.5 % of sulphur mass. The growth of sulphur coal consumption, which is inevitable under such circumstances, requires the establishment of quality levels that allow assessing the direction of their most rational usage. The given research is carried out aiming at the establishment of correlations between parameters characterizing the composition of extracts, on the one hand, and the output and the content of low carbonization products, on the other hand.

Materials and/or methods. The research is based on the assumption of coal as a two-phase system (Marzhets model) whose mobile phase can be extracted, i.e. to convert into the most appropriate for the research form. There are data justifying that coal behavior during the extraction is directly related with the technological issues of coal processing. A unique collection consisting of four pairs of coal of low and medium metamorphism degree of various genetic types in terms of their restoration has been compiled for the research. The coal has been extracted by means of dichloromethane at the temperature of 75 °C and the pressure of 50 bar, after that it has been divided into fractions and investigated by means of liquid chromatography of medium pressure and gas chromatography-mass spectrometry.

Results. The detailed, comparative study of the output and the extracts composition as well as low carbonization products of the coal under analysis has been carried out aiming at the assessment of the possibility of their efficient energy and chemical recycling. Close correlation between the coal tar output and the content of alkylated biphenyls, naphthalene, phenanthrene and their by-products in the extract has been derived.

Conclusion. The data gained have been used to establish mathematical-statistical relations between the primary coal tar output, on the one hand, and the partial participation of definite components in the extracts, on the other hand.

Keywords: low carbonization tar, coal extracts, correlation.

Сведения об авторах

Л.Ф. Бутузова

SPIN-код: 7391-2663
Orcid ID: 0000-0002-4232-3057
Author ID: 7004736806
Телефон: +380 (50) 921-38-51
Эл. почта: ludmila.lfb@yandex.ru

В.О. Кулакова

Телефон: +380 (95) 911-50-42
Эл. почта: grekalo-kul@yandex.ua

Ш.М. Шакир

Эл. почта: eng_shwans@yahoo.com

В.А. Колбаса

Телефон: +380 (95) 059-55-32
Эл. почта: vikula.ka@mail.ru

Статья поступила 11.06.2015 г.

© Л.Ф. Бутузова, Ш.М. Шакир, В.О. Кулакова, В.А. Колбаса, 2016
Рецензент к.т.н., доц. И.Г. Дедовец