

УДК 665.7.032

ТЕРМОРАСТВОРЕНИЕ УГЛЕЙ РЯДА МЕТАМОРФИЗМА В СРЕДЕ ТЕТРАЛИНА И АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ СМОЛЫ КОКСОВАНИЯ

© 2020 г. П. Н. Кузнецов^{1,2,*}, Н. В. Перминов^{1,*}, Л. И. Кузнецова^{1,*}, Ф. А. Бурюкин^{2,**}, С. М. Колесникова^{1,*}, Е. С. Каменский^{1,*}, Н. И. Павленко^{1,*}

¹ ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

*e-mail: kpn@icct.ru

**e-mail: fbur@mail.ru

Поступила в редакцию 16.09.2019 г.

После доработки 01.10.2019 г.

Принята к публикации 25.11.2019 г.

Сопоставлены показатели термического растворения углей различной степени метаморфизма в водородо-донорном растворителе тетралине и антраценовой фракции смолы коксования каменных углей (АФСК). Установлено, что при 380°C зависимость активности углей от стадии метаморфизма имеет экстремальный характер. В среде тетралина максимальную активность показывали низкометаморфизованные каменные угли марок Д и Г с рыхлой надмолекулярной структурой с большим содержанием фрагментов алифатической природы. Полученный продукт представлял вязко-текучую массу. В жидкофазной среде АФСК высокой активностью отличались среднеметаморфизованные коксующиеся каменные угли марок ГЖ и Ж, содержащие повышенное количество плотноупакованных поликонденсированных ароматических молекул. Процесс протекал селективно с образованием пластичных пекоподобных продуктов с температурой размягчения от 76 до 96°C при незначительном образовании газов и дистиллятных фракций.

Ключевые слова: уголь, растворитель, термическое растворение, пекоподобный продукт

DOI: 10.31857/S0023117720020073

ВВЕДЕНИЕ

Производство углеродных материалов и композитов на их основе в значительной степени основано на использовании ароматических соединений и их смесей. Потребности в производных моноциклической ароматики обеспечиваются, в основном, нефтехимическими продуктами (на 90%), а в би- и полициклической ароматике преимущественно (на 95%) компонентами коксохимической смолы – побочного продукта производства металлургического кокса. Большую часть современных высокотехнологичных углеродных материалов и композитов получают с использованием поликонденсированных ароматических углеводородов, которые содержатся в нелетучем остатке каменноугольной смолы – каменноугольном пеке.

Металлургический кокс незаменим при доменной плавке чугуна и стали, выполняет ряд важных функций: источника тепла, восстановителя и компонента, обеспечивающего газопроницаемость шихты. Развитие доменной технологии во всем мире направлено на уменьшение расхода кокса, что связано с его высокой стоимостью,

значительными выбросами CO₂ при его производстве и ограниченными ресурсами качественных коксующихся углей для коксования [1, 2]. К настоящему времени в доменной технологии достигнуто значительное снижение расхода кокса, что привело к сокращению объема его производства (за исключением Китая) и, как следствие, производства побочного продукта каменноугольной смолы [3].

В перспективе увеличение количества доменных печей с вдуванием в горн пылевидного угля, природного газа и нефтяных фракций (в качестве восстановителей для частичной замены кокса), а также масштабное развитие конкурирующих недоменных процессов получения металла, таких, как прямое восстановительное плавление с использованием водорода и природного газа, Corex-процесса и плавки в электродуговых печах приведет к дальнейшему значительному уменьшению потребности в коксе и, следовательно, объемов производства каменноугольной смолы и пека [2].

Потребности в каменноугольной смоле и пеке, требования к их качеству непрерывно возрастают

при получении различных углеродных материалов: угольных электродов, углеграфитовых, конструкционных, полупроводниковых материалов, углеродных волокон, интегральных микросхем, для химического аппарата- и машиностроения, электрохимии, атомной энергетики, авиа- и ракетостроения [4]. В настоящее время пек в основном используется в качестве связующего при приготовлении анодов для электролиза алюминия. Планируемое во многих странах увеличение мощностей производства алюминия приведет к еще большей востребованности пека. В контексте этой проблемы необходимо также подчеркнуть, что масштабное применение конкурирующей неомононой технологии плавки в электродуговых печах, осуществляемой с использованием графитизированных электродов, потребует в перспективе значительного количества пека в качестве связующего для их изготовления.

Разнонаправленные тенденции производства и потребления коксохимической смолы и пека характерны для многих стран, что требует разработки способов получения заменителей, минуя процесс коксования. Необходимость решения этой задачи диктуется также рядом других факторов, например наличием высокого содержания в коксохимическом пеке канцерогенных веществ [5].

Возможные альтернативные способы получения поликонденсированных ароматических веществ, включая пеки, рассмотрены в обзорных работах [6–8]. В составе коксующихся каменных углей изначально присутствует некоторое количество пластической битумной массы, состоящей из поликонденсированных ароматических углеводородов. Известен способ их извлечения из нагретого угля с помощью центробежно-фуговального аппарата с фильтрующей перегородкой. Однако для переработки таким способом необходимы дефицитные коксующиеся каменные угли с большим содержанием пластической массы.

Перспективным способом получения поликонденсированных ароматических веществ из углей является процесс их термического растворения в среде растворителей. Исследования отечественных и зарубежных авторов показали, что выход продуктов терморазложения определяется как свойствами растворителя, так и угля [9–17]. Растворители, содержащие частично гидрированные ароматические молекулы, такие как тетралин, обычно проявляют высокую эффективность при повышенной температуре благодаря способности насыщать образующиеся при деградации радикальные частицы водородом. При температуре 400°C максимальные выходы растворимых продуктов в среде тетралина достигались для каменных углей марок Д, Г и Ж [15]. В среде антраценового масла уголь Д показывал низкую активность в сравнении с более метамор-

физованными углями Г, Ж и К [16]. Эффективность терморазложения бурых углей увеличивалась в ряду растворителей 1-метилнафталин < смесь ПАУ > частично гидрированные ПАУ [12]. Авторы [8] для терморазложения использовали суббитуминозный каменный уголь, а в качестве растворителя – техническую метилнафталиновую фракцию смолы коксования. Выход растворимых продуктов достигал 70%. По данным [18], пеки, выделенные из продуктов терморазложения каменного угля в среде антраценовой фракции смолы коксования, по техническим и структурным показателям были близки к промышленным пекам, приготовленным из смеси коксохимического и нефтяного сырья.

Японскими авторами [19–21] разработан процесс терморазложения суббитуминозных и битуминозных углей при 360–380°C в смеси бициклических ароматических углеводородов с получением обеззоленного пластичного угля, получившего название *Hypercoal*. Способ получения альтернативных пековых продуктов, разрабатываемый в США [22], базируется на известном процессе *SRC-1*. В новой технологии используются битуминозные каменные угли, терморазложение ведут в среде антраценового масла при 400°C [23].

В целом следует отметить, что опубликованные данные по эффективности процесса терморазложения с получением полиароматических пекоподобных продуктов определяются множеством факторов. Зависимости показателей терморазложения от свойств углей и растворителей часто противоречивы, что связано со специфичностью взаимодействий растворителя с различными фрагментами ОМУ, химическая и физическая природа которых остается мало изученной.

В статье приведены данные по определению показателей терморазложения углей в зависимости от стадии метаморфизма. В качестве растворителей использовали активный донор водорода тетралин и высокоароматическую антраценовую фракцию смолы коксования углей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были отобраны образцы бурого угля Б2 (Латынцевское месторождение Канско-Ачинского бассейна и каменных углей ряда метаморфизма: обогащенный длиннопламенный Д (Касьяновская обогатительная фабрика, разрез Черемховоуголь), газовый Г (Каа-Хемское месторождение, Тыва), газовый жирный ГЖ (Чаданское месторождение, Тыва), жирный Ж (ш. “Чертинская-Коксовая”, Кузбасс), коксовый К (ООО “Участок Коксовый”, Кузбасс) и концентрат смеси углей Ж + К (обогатительная фабрика, г. Белово, Кузбасс). Все угли относятся к витринитовым. Каменные угли марок Г, ГЖ и Ж обла-

дали способностью спекаться, температура размягчения составляла от 350 до 390°C. В опытах использовали измельченные (фракция менее 1 мм) и высушенные в вакуумном шкафу пробы.

В качестве растворителя использовали тетралин технический с содержанием основного вещества 95% и промышленную антраценовую фракцию смолы коксования (АФСК), предоставленную ОАО “Кокс”.

Элементный анализ углей и продуктов осуществляли на анализаторе *FlashEATM1112*. Особенности молекулярного состава характеризовали по ИК-спектрам, которые снимали на ИК-Фурье спектрометре *Bruker Tensor-27* (Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН). Препараты для съемки готовили в матрице KBr.

Параметры пространственной структуры органической массы углей рассчитывали по дифрактограммам, снятым на дифрактометре *PANalytical X'Pert PRO* в CuK_α -излучении. Обработку дифрактограмм и расчет структурных показателей проводили по методике, описанной в [24].

Процесс терморастворения углей осуществляли на установках, оборудованных автоклавами из нержавеющей стали объемом 80 мл и 2 л, при 380°C и автогенном давлении. Продолжительность реакции при заданной температуре составляла 1 ч. В малый автоклав загружали 4 г угля и 8 г растворителя. Автоклавы продували азотом, проверяли на герметичность и помещали в песочную баню, находящуюся в электрической печи и оборудованную устройством для вращения. Интенсивное вращение песочной бани с реакторами (90 об/мин) обеспечивало эффективный теплообмен между теплоносителем песком и автоклавами и безградиентные условия реакции по температуре и концентрации реагирующих веществ.

По окончании реакции и охлаждения содержимое автоклава переносили на фильтр, который затем помещали в аппарат Сокслета для экстракции толуолом. Толуол-нерастворимую часть экстрагировали хинолином по ГОСТ 10200-83. Конверсию органической массы угля определяли по изменению зольности исходного угля и остатка, нерастворимого в хинолине, и по изменению массы продукта после экстракции. Контрольные определения степени превращения осуществляли также экстракцией автоклавного продукта хинолином. Наблюдалась удовлетворительная сходимость показателей, в статье приведены средние значения.

Для получения продуктов в большем количестве, необходимым для исследования их состава, использовали автоклав объемом 2 л, оборудованный механической мешалкой. Загрузка в автоклав составляла 250 г угля и 500 г растворителя. По окончании процесса температуру в автоклаве

снижали до 250°C, парогазовые продукты дросселировали через холодильник в приемники газа и конденсата, а содержимое автоклава в расплавленном виде сливали через нижний патрубок в обогреваемый цилиндр-отстойник, где происходило осаждение твердых частиц (минеральных веществ и угольного остатка). После отстаивания, охлаждения и отделения зольной донной части получали обеззоленный пекосодержащий экстракт.

Образующиеся газообразные продукты анализировали хроматографическим методом. Температуру размягчения твердого продукта определяли по ГОСТ 9950-83 (метод “Кольцо и стержень”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика растворителей. В работе использовали тетралин квалификации «технический». В соответствии с паспортными данными он содержал 95% основного вещества, 2.7% нафталина, 2.2% декалина и 0.1% других примесей. Химический состав АФСК (мас. %): углерода 87.6; водорода 5.2; азота, кислорода и серы в сумме 7.2. При программированном нагреве выделение летучих веществ начиналось около 150°C, максимальная скорость потери массы наблюдалась при 290–295°C, практически полное улетучивание достигалось при 350°C.

Молекулярный состав АФСК представлен в основном полициклическими ароматическими углеводородами и гетероциклическими соединениями преимущественно с тремя циклами. По данным [25], в составе антраценовой фракции преобладают фенантрен (20–25%), антрацен (5–6%), нафталин и метилнафталины (около 7%), аценафтен (5%), флуорен (2–3%), пирен (4–6%), другие полиядерные ароматические углеводороды (около 40%), способные выступать в качестве активных переносчиков водорода. Молекулы аценафтена и флуорена содержат атомы водорода, расположенные в альфа-положении к ароматическому кольцу, вследствие чего они обладают повышенной реакционной способностью и могут служить источниками водорода. Гетероциклические азотистые соединения представлены преимущественно карбазолом (5–6%), хинолином и его гомологами (0.5%), кислород-содержащие соединения – производными нафтола (2–3%), сернистые – бензтиофеном и его производными. Указанные гетероциклические соединения обладают сольватирующими свойствами по отношению к компонентам реакционной смеси.

Характеристика углей. Отобранные образцы углей, за исключением угля Б и Д, обладали коксующими свойствами с толщиной пластического слоя от 10 до 30–33 мм и температурой размягче-

Таблица 1. Показатели состава и свойств углей

Уголь	W_t^r , мас. %	A^d , мас. %	V^{daf} , мас. %	Элементный состав, мас. % на daf					γ^* , мм
				С	Н	N	S	O	
Бурый Б	30.2	7.7	44.8	72.0	5.1	1.1	0.3	21.5	Нет
Каменный Д	11.3	18.7	45.5	76.2	5.5	1.4	0.7	16.2	”
Каменный Г	6.5	8.2	45.6	78.0	6.2	1.2	0.3	14.3	10
Каменный ГЖ	5.8	5.6	36.3	84.7	5.5	1.3	0.6	7.9	17–20
Каменный Ж	6.5	25.9	37.5	86.0	5.8	2.7	0.5	5.0	30–33
Каменный К	1.3	6.8	19.9	90.0	4.6	2.0	0.4	3.0	13
Каменный Ж + К	4.0	10.7	33.6	86.8	5.2		8.0		Н.д.

* Величина γ – толщина пластического слоя.

ния от 340 до 380°C. Основные показатели состава образцов углей приведены в табл. 1. Выход летучих веществ изменялся от 19.9 до 45.6%, зольность – от 5.6 до 25.9%. Все угли содержали мало серы, низкометаморфизованные угли отличались повышенным содержанием кислорода.

На рис. 1 приведены ИК-спектры углей, характеризующие особенности молекулярного состава. Во всех спектрах присутствовали полосы поглощения (п.п.) в области 2950–2750 см^{-1} , 1440–1450 см^{-1} и 1375 см^{-1} , обусловленные, соответственно, валентными и деформационными колебаниями насыщенных С–Н-связей. Полосы в области 3030, 1600 см^{-1} и в области 700–900 см^{-1} относятся к ароматическим структурам. Распределение интенсивностей п.п. в области 700–900 см^{-1} зависело от типа угля, однако их деталь-

ное описание, как и полос в области 1000–1300 см^{-1} , затруднено из-за присутствия в углях силикатных и алюмосиликатных минералов с Si–O- и Al–O-связями. В области 1700–1750 см^{-1} слабое поглощение обусловлено кислородсодержащими группами (карбонильными, карбоксильными и сложноэфирными). В жирном угле эти структуры слабо проявлялись.

Путем разложения спектров в области 2700–3100 см^{-1} были определены и сопоставлены следующие показатели молекулярного состава углей и растворителя: индекс ароматичности H_{ar} по водороду, т.е. доля ароматического водорода по отношению к суммарному содержанию ароматического и алифатического водорода, соотношение CH_3/CH_2 -групп в молекулах. Индекс H_{ar} оценивали по отношению интегральной интенсивности п.п. валентных колебаний ароматических С–Н-связей в области 3100–3000 см^{-1} (A_{ar}) и алифатических С–Н-связей в области 3000–2800 см^{-1} (A_{al}). Соотношение CH_3/CH_2 -групп в молекулах определяли по отношению интенсивностей п.п. при 2960 и 2920 см^{-1} . При оценке указанных показателей учитывали [26], что отношение коэффициента экстинкции для валентных колебаний ароматических С–Н-связей к коэффициенту экстинкции для алифатических С–Н-связей для каменных углей составляет в среднем 0.2, а для С–Н-связей в CH_2 -группах и в CH_3 -группах – 0.5. Расчет проводили по уравнениям

$$H_{ar} = \frac{A_{ar}/0.2A_{al}}{1 + (A_{ar}/0.2A_{al})} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\text{CH}_3/\text{CH}_2 = 0.5(A_{2958 \text{ см}^{-1}}/A_{2920 \text{ см}^{-1}}). \quad (2)$$

С учетом данных по элементному составу были определены также параметры ароматичности по Брауну-Лэднеру f_a [27], которые характеризуют

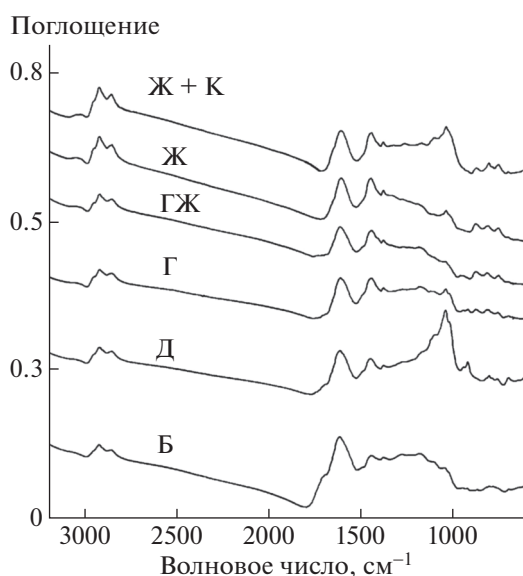


Рис. 1. ИК-спектры углей.

ют долю углерода, находящегося в ароматических структурах.

Примеры разложения ИК-спектров для образцов углей Г, ГЖ, Ж и растворителя АФСК показаны на рис. 2. Полученные численные показатели состава приведены в табл. 2. Видно, что с увеличением стадии углефикации ароматичность углей по Брауну-Лэднеру и индексу ароматичности H_{ar} по водороду увеличивались от 0.64 до 0.71–0.73 и от 0.14 до 0.25–0.26 соответственно. В алифатических фрагментах увеличивалась доля метиленовых групп в сравнении с метильными (отношение CH_3/CH_2 уменьшалось от 0.21 до 0.12–0.15). Антраценовая фракция АФСК отличалась от углей значительно более высокой ароматичностью и меньшим содержанием метиленовых групп.

Особенности пространственного строения углей охарактеризованы по данным рентгеновской дифракции в области 2θ от 7° до 34° и в области от 34° до 52° , обусловленные определенным упорядочением фрагментов органической массы. Широкий рефлекс в области 2θ от 7° до 34° был разложен на три гауссовых компонента, которые, согласно [24], были отнесены к сравнительно упорядоченной графитоподобной компоненте ($C_{граф}$ с максимумом при 25°), содержащей упакованные в пачки плоские полиароматические молекулы, и двум малоупорядоченным γ -компонентам, расположенным на периферии (с максимумами при 2θ около 17° – 18° и 8° – 11°). Из величины площади под Гауссианами определены относительные содержания соответствующих структур. Полученные данные, приведенные в табл. 3, показывают, что в низкометаморфизованных углях доля неупорядоченных гамма-структур достигала в сумме 70–75%, в угле Ж она уменьшалась до 52%, а доля упорядоченных полиароматических пакетов, соответственно, возрастала до 48%. Доля наименее упорядоченной γ_2 -компоненты не превышала 13–16%.

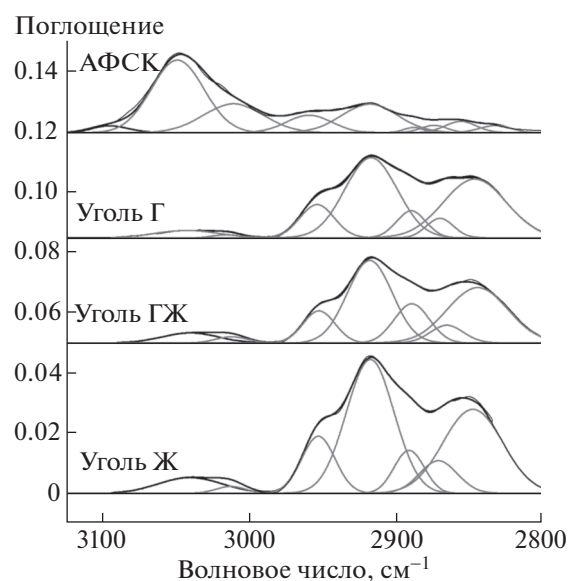


Рис. 2. Разложение ИК-спектров углей и антраценовой фракции смолы коксования.

Межслоевое расстояние в пакетах графитоподобной компоненты составляло от 3.57 до 3.70 Å. С увеличением степени углефикации число слоев-графенов n в пакетах возрастало от 3.7 в буром угле до 4.4 в жирном, а их диаметр L_a от 15.1 до 20.1 Å. Малоупорядоченные структуры γ_1 -компоненты отличались рыхлой упаковкой, среднее расстояние между структурными элементами составляло от 6.1 до 6.8 Å. Можно полагать, что при взаимодействии с растворителем в первую очередь в реакцию могут вовлекаться рыхлые периферийные фрагменты гамма-структур.

Содержание упорядоченной графитоподобной компоненты в определенной степени отражает ароматичность углей. Сопоставление дифракционных данных со степенью ароматичности по

Таблица 2. Показатели молекулярного состава углей и растворителя по данным ИК-спектров

Марка угля	Ароматичность по Брауну-Лэднеру, f_a	Индекс ароматичности, H_{ar}	Отношение CH_3/CH_2
Б	0.64	0.14	0.21
Д	0.64	0.17	0.17
Г	0.61	0.18	0.15
ГЖ	0.71	0.26	0.12
Ж	0.73	0.25	0.14
Ж + К	0.71	0.20	0.15
АФСК	0.96	0.90	0.25

Таблица 3. Состав пространственных структур в углях по данным рентгеновской дифракции

Марка угля	Доля, %		
	α	γ_1	γ_2
Б	30	57	13
Д	25	63	12
Г	36	57	7
ГЖ	41	51	8
Ж	48	36	16

Брауну-Лэднеру показывает, что в низкометаморфизованных углях Б и Д только около половины всех ароматических атомов углерода входили в состав пачек графитоподобной компоненты. Остальные находились в составе неупорядоченных и/или малоупорядоченных структур, по-видимому, в форме сильно замещенных и/или мало конденсированных ароматических молекул (моно- и бициклических).

В более метаморфизованном угле Ж основное количество ароматических атомов углерода (около 75%) входило в состав поликонденсированных ароматических молекул и фрагментов, упакованных в пачки графитоподобной компоненты. Наблюдалась определенная корреляция между содержанием упорядоченной графитоподобной компоненты и показателем ароматичности по Брауну-Лэднеру.

Терморастворение углей. Показатели процесса терморастворения углей в тетралине приведены в табл. 4, из которой видно, что после реакции доля хинолин-нерастворимой фракции в углемазляной пасте уменьшалась от 33 до 6.4–16.9%. Наиболее высокую способность к терморастворению проявляли низкометаморфизованные каменные угли Д и Г.

В жидкофазной среде АФСК наиболее высокую активность показывали среднетемпературные каменные угли ГЖ и Ж (табл. 5). В полученных продуктах доля веществ, нерастворимых в хинолине, уменьшалась до 9–12%. Более метаморфизованные, как и менее метаморфизованные, угли растворялись значительно хуже.

На рис. 3 величины конверсии углей, полученные при терморастворении в тетралине и АФСК,

Таблица 4. Показатели терморастворения углей в тетралине в автоклавах объемом 80 мл

Уголь	Состав продукта в расчете на ОМ пасты, мас. %		Отношение хинолин-нерастворимые/толуол-нерастворимые
	толуол-нерастворимые	хинолин-нерастворимые	
Б	26.0	16.9	0.65
Д	19.0	6.4	0.34
Г	19.5	7.9	0.40
ГЖ	22.8	12.9	0.56
Ж	21.7	11.0	0.51

Таблица 5. Показатели терморастворения углей в АФСК в автоклавах объемом 80 мл

Уголь	Состав продукта в расчете на ОМ пасты, мас. %		Отношение хинолин-нерастворимые/толуол-нерастворимые
	толуол-нерастворимые	хинолин-нерастворимые	
Б	32	20	0.6
Д	27	19	0.7
Г	26	17	0.7
ГЖ	23	12	0.5
Ж	28	9	0.3
К	29	27	0.9
Ж + К	28	20	0.7

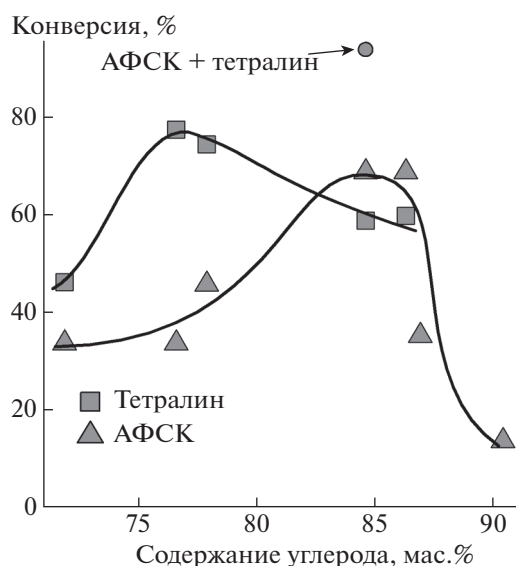


Рис. 3. Сопоставление величины конверсии углей в среде тетралина и АФСК в зависимости от содержания углерода в углях.

сопоставлены в графическом виде в зависимости от стадии метаморфизма. Приведенный рисунок показывает экстремальный характер зависимости: в среде донора водорода тетралина максимальной активностью отличались низкометаморфизованные каменные угли Д и Г, а в среде АФСК – среднетемпературные угли ГЖ и Ж. Добавление Н-донорного тетралина (20%) к АФСК приводило к значительному синергетическому эффекту с величиной конверсии до 95%.

На примере наиболее активного угля ГЖ в опытах с 2-литровым автоклавом был определен материальный баланс процесса терморастворения (табл. 6). Основным продуктом терморастворения в среде АФСК представлял при комнатной температуре твердую пластичную пекоподобную массу. Продукт, полученный в тех же условиях в среде тетралина, представлял вязко-жидкую массу.

В принятых условиях терморастворения образовывалось лишь незначительное количество дистиллятной фракции и газа. В составе образующегося газа преобладал CO_2 с небольшим количеством CO , в меньшем количестве присутствовали H_2 , H_2S и углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_3$ (табл. 7). Потери составляли не более 3%, что связано с налипанием вязкой массы на стенках реактора, отводящих трубках и соединительной арматуре.

Характеристики состава и свойств обеззоленных пекоподобных продуктов, полученных при терморастворении углей Г, ГЖ и Ж в среде АФСК, приведены в табл. 8. Продукт содержал 26–28 мас. % толуол-нерастворимых веществ, 3–8 мас. % хинолин-нерастворимых, углерода 89.2–

89.9%, водорода 5.4–5.5%, серы 0.6–0.8%, кислорода 2.2–3.2%, азота от 1.4 до 1.9%.

Пластичная масса продукта имела температуру размягчения от 76 до 96°C. ИК-спектры показывали высокую ароматичность. Параметр Брауна-Лэднера для продукта, полученного из угля ГЖ, составлял 0.90, индекс ароматичности H_{ar} 0.72, что близко к соответствующим значениям 0.88 и 0.69, вычисленным из аддитивного вклада угля и растворителя. Это может указывать на сохранение основных структурных элементов угля при переходе их в раствор без существенного участия процессов глубокой термической деструкции. Учитывая, что газообразные продукты содержали преимущественно CO_2 при незначительном количестве других газов и дистиллята, можно полагать, что в среде АФСК пекоподобные продукты образовывались, в основном, за счет нарушения межмолекулярной ассоциации и сольволизной деполимеризации наиболее слабых мостиковых С–О- и С–С-связей между полиароматическими фрагментами.

Таблица 6. Массовый баланс процесса получения пекоподобных продуктов в процессе терморастворения угля ГЖ в растворителях (автоклав 2 л, 380°C)

Показатель	Растворитель	
	АФСК	тетралин
Загружено в реактор, г:		
сухой уголь	300	400
АФСК	600	–
тетралин	–	800
Всего:	900	1200
Температура реакции, °С	380	380
Рабочее давление, МПа	1.1	3.6
Время реакции, ч	1	1
Получено, г:		
пекосодержащий продукт	865	1150
газы	2.5	7.6
конденсат	7.1	25
Всего	874.6	1182.6
Потери:		
г	25.4	17.4
%	2.8	1.5
Массовый баланс, %	97.2	98.5

Таблица 7. Выход и состав газообразных продуктов в процессе терморастворения углей в тетралине и АФСК (автоклав 2 л, 380°C)

Уголь, растворитель	$P_{\text{раб}}$, МПа	Выход газа, мас. %	Состав газа, об. %			
			CO ₂ + CO	H ₂ S	H ₂	C ₁ –C ₃
ГЖ + АФСК (1:2)	1.4	0.3	52.6	21.6	14.7	11.1
ГЖ + тетралин (1:2)	3.6	0.6	69.5	9.8	13.1	7.6

Таблица 8. Элементный состав обеззоленных пекосодержащих продуктов, полученных в среде АФСК

Уголь	Групповой состав, мас. %		Элементный состав, мас. %					$T_{\text{разм}}$, °C
	нерастворимые в толуоле	нерастворимые в хинолине	C	H	N	S	O _{dif}	
Г	28	8	89.2	5.5	1.4	0.7	3.2	96
ГЖ	27	7	89.8	5.5	1.4	0.8	2.5	76
Ж	26	3	89.9	5.4	1.9	0.6	2.2	81

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакционная способность углей при терморастворении как в среде донора водорода тетралина, так и в жидкофазной среде антраценовой фракции смолы коксования находится в экстремальной зависимости от стадии углефикации.

В среде тетралина наиболее высокую активность проявляли низкометаморфизованные каменные угли – длиннопламенный и газовый – с рыхлой надмолекулярной структурой, содержащей значительное количество алифатических и кислородных соединений.

В среде полифункционального ароматического растворителя АФСК наиболее высокая степень растворения достигалась для коксующихся углей ГЖ и Ж средней стадии метаморфизма, имеющих невысокую температуру размягчения и содержащих плотноупакованные поликонденсированные ароматические молекулы и повышенное количество пластической массы.

Жидкофазный процесс терморастворения в среде АФСК при температуре 380°C характеризуется высокой селективностью в образовании пекоподобного пластичного продукта с температурой размягчения 76–96°C. Выход газов не превышал 0.3%, светлых дистиллятов 1.0%. Образование пекоподобного продукта происходит, в основном, за счет нарушения межмолекулярной ассоциации ОМУ и сольволизного расщепления наиболее слабых мостиковых С–С- и С–О-сшивок между крупными полиароматическими фрагментами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-53-44001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. How is Steel Produced? // World Coal Association. 2016. <https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/how-steel-produced> (Accessed: 20.02.2017).
2. *Tiwari H.P., Saxena V.K.* Industrial perspective of the coke making technologies // *New Trends in Coal Conversion: Combustion, Gasification, Emissions, and Coking* / Ed. by I. Suarez-Ruiz, M Diez., F. Rubiera. Publisher: Woodhead Publishing, 2018. P. 203.
3. *Snape C.E.* Liquid Fuels and Chemical Feedstocks // *Coal in the 21st Century: Energy Needs, Chemicals and Environmental Controls* / Ed by R.E. Hester, R.M. Harrison. London: The Royal Society of Chemistry, 2017. P. 173.
4. *Бейлина Н.Ю., Петрович Н.И., Селезнев А.Н., Свиридов А.А.* // ХТТ. 2005. № 4. С. 54.
5. *Sidorov O.F.* // *Coke and Chemistry*. 2013. V. 56. № 2. P. 63. <https://doi.org/10.3103/S1068364X13020063>
6. *Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Бурюкин Ф.А., Маркушина Е.Н., Фризоргер В.К.* // ХТТ. 2015. № 4. С. 16. doi.org/10.3103/S0361521915040059 [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 4, p. 213. DOI:doi.org/10.3103/S0361521915040059] <https://doi.org/10.7868/S0023117715040052>
7. *Андрейков Е.И.* // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. Т. 24. С. 317.
8. *Rahman M., Pudasainee D., Gupta R.* // *Fuel Proc. Tech.* 2017. V. 158. P. 35.

9. Станкевич В.В., Демидова А.И., Рогайлин М.И., Фарберов И.Л., Сенина О.Е. // ХТТ. 1976. № 5. С. 108.
10. Griffith J.M., Clifford C.E., Rudnick L.R., Schobert H.H. // Energy and Fuels. 2009. V. 23. P. 4553.
11. Derbyshire F.J., Whitehurst D.D. // Fuel. 1981. V. 60. P. 655.
12. Rahman M., Samanta A., Gupta R. // Fuel Proc. Tech. 2013. V. 115. P. 88.
13. Sakimoto N., Koyano K., Takanohashi T. // Energy Fuels. 2013. V. 27. № 11. P. 6594.
14. Shui H., Zhao W., Shan C., Shui T., Pan C., Wang Z., Lei Z., Ren S., Kang S. // Fuel Proc. Tech. 2014. V. 118. P. 64.
15. Дьякова М.К., Мелентьева Н.В. // Журн. прикл. химии. 1943. Т. XVI. № 7–8. С. 296.
16. Забавин В.И. Каменные и бурые угли. М.: Наука, 1964. 195 с.
17. Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z., Lei Z., Ren S., Pan C., Wang W. // Fuel. 2013. V. 108. P. 385.
18. Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kuznetsova L.I. // Energy and Fuels. 2017. V. 31. P. 5402.
19. Yoshida T., Li C., Takanohashi T., Matsuda A., Saito I. // Fuel Proc. Tech. 2004. V. 86. P. 61.
20. Hamaguchi M., Okuyama N., Shishido T., Sakai K., Komatsu N., Kikuchi N., Inoue T., Koide J., Kasahara H. // Light Metals. 2012. P. 1219.
21. Takanohashi T., Shishido T., Saito I. // Energy Fuels. 2008. V. 22. P. 1779.
22. Andrews R., Rantell T., Jacques D., Hower J., Gardner J., Amick M. // Fuel. 2010. V. 89. P. 2640.
23. Stansberry P.G., Zondlo J.W., Wombles R.H. // Light Metals. 2001. P. 581.
24. Скрипченко Г.Б. // ХТТ. 2009. № 6. С. 7 [Solid Fuel Chemistry, 2009, vol. 43, no. 6, p. 333. DOI:doi.org/10.3103/S0361521909060019]
25. Павлович О.Н. Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы: Учебное пособие. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 41 с.
26. Solomon P., Carangelo R. // Fuel. 1988. V. 67. С. 949.
27. Brown J.K., Ladner W.R. // Fuel. 1960. V. 39. P. 87.