

УДК 662.7:662.749.33

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ УГЛЕЙ РЯДА МЕТАМОРФИЗМА В АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ СМОЛЫ КОКСОВАНИЯ: АНАЛИЗ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ С ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ УГЛЕЙ

© 2021 г. П. Н. Кузнецов^{1,2,*}, В. А. Сафин^{1,2,**}, Б. Авид^{3,***}, Л. И. Кузнецова^{1,*},
Б. Пурэвсүрэн^{3,***}, З. Р. Исмагилов^{4,****}

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

³ Институт химии и химической технологии МАН, 13330 Улан-Батор, Монголия

⁴ ФГБНУ ФИЦ угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово, Россия

*e-mail: kpn@icct.ru

**e-mail: vsafin@sfu-kras.ru

***e-mail: avidmas@gmail.com

****e-mail: zinfer1@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Изучено термическое растворение углей широкого ряда метаморфизма месторождений России и Монголии в среде антраценовой фракции смолы коксования при 380°C. По данным корреляционного анализа установлено, что наиболее надежными характеристиками свойств угля, которые можно использовать при прогнозировании величины конверсии его органической массы в хинолин-растворимые вещества, являются отражательная способность витринита, выход летучих веществ, содержание углерода и температура T_{\max} , при которой происходит основное выделение летучих веществ при пиролизе. Зависимость конверсии от указанных параметров свойств углей носит экстремальный характер. Наиболее высокие показатели по конверсии имеют среднеметаморфизованные спекающиеся каменные угли с показателем отражения витринита 0,80–0,90, содержанием витринита более 70%, углерода 83–86%, выходом летучих веществ 35–39% и с температурой $T_{\max} = 465–475^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: уголь, терморастворение, конверсия, корреляционный анализ

DOI: 10.31857/S0023117721020031

ВВЕДЕНИЕ

Производство углеродных материалов и композитов в большой степени основано на использовании ароматических соединений и их смесей. Потребности в производных моноциклической ароматики обеспечиваются, в основном, нефтехимическими продуктами, а в ди- и в полициклической ароматике преимущественно компонентами каменноугольной смолы [1, 2]. Последняя является побочным продуктом, который в незначительном количестве (3–5%) образуется в процессе коксования каменных углей при производстве металлургического кокса. Большую часть высокотехнологичных углеродных материалов получают с использованием поликонденсированных ароматических углеводородов, которые содержатся в нелетучем остатке каменноугольной

смолы – каменноугольном пеке [2]. Основное количество пека (в РФ около 75%) используется в качестве связующего компонента при приготовлении угольных анодов для электролиза алюминия. Существенное количество потребляется для производства графитированных электродов, кокса, графитированных изделий и деталей для газотурбинных, авиационных, ракетно-космических аппаратов и ядерной техники, конструкционных материалов в автомобилестроении и других областях техники.

Коксование каменных углей – составная часть доменной технологии производства чугуна и стали. В настоящее время сложилось противоречивое переплетение взаимозависимых направлений развития производств чугуна-стали и алюминия. Высокими темпами растет электролизное произ-

водство алюминия с использованием угольных анодов, причем за последние годы спрос на алюминий опережает производство [3]. Быстро растет выплавка чугуна и стали, где до настоящего времени доминирует традиционная доменная технология, в которой металлургический кокс незаменим, так как выполняет целый ряд важных технологических функций: источника тепла, восстановителя железной руды и ряда других ключевых функций [4]. Направления совершенствования этой технологии связаны с радикальным снижением расхода кокса из-за его высокой стоимости (на него приходится почти половина всех затрат на производство металла) и значительных выбросов CO_2 . В силу этого опережающее развитие получают более перспективные процессы получения металла без применения кокса, такие, как прямое восстановление железной руды водородом, природным газом, восстановительное плавление, плавка в электродуговых печах и др. [4]. Масштабный переход на “безкоксовые” технологии приведет к резкому спаду потребности в коксе и, следовательно, объема выработки каменноугольной смолы и пека, если не будет найдено альтернативного масштабного применения металлургического кокса.

Вместе с тем потребности в каменноугольной смоле и пеке, также требования к их качеству при получении углеродных материалов быстро растут в различных отраслях. Уже сейчас в большинстве стран (за исключением Китая) процесс электролиза алюминия столкнулся с проблемой нехватки пека и его низкого качества. С этой же проблемой может столкнуться и прогрессирующий процесс выплавки высококачественных сталей в электродуговых печах с графитовыми электродами, так как для их приготовления потребуются значительные количества того же каменноугольного пека. Разнонаправленные тенденции производства и потребления каменноугольной смолы и пека, характерные для многих стран, определяют настоятельную необходимость разработки способов получения заменителей, минуя процесс коксования.

Перспективным способом получения заменителей каменноугольной смолы является термическое растворение угля при невысокой температуре. В обзорных статьях [5–8], посвященных анализу данных, опубликованных за последнее десятилетие, отмечалось, что показатели терморастворения углей сложным образом зависят от многих факторов – условий процесса, состава и свойств углей и растворителей, других факторов. В работе [9] представлены данные по терморастворению 56 образцов углей в бинарном растворителе, содержащем дисульфид углерода и N-метил-2-пирролидинон. Выявлена корреляционная связь (с коэффициентом корреляции 0.72) выхода экстракта с содержанием углерода в углях. Вместе с тем отсутствовала корреляция с аналогичным

показателем метаморфизма – выходом летучих веществ. Авторы работы [10] изучали терморастворение углей с содержанием C^{daf} от 66.0 до 87.6% в среде легкого масла каталитического крекинга. Величина конверсии углей при 350°C линейно возрастала с увеличением V^{daf} и уменьшением C^{daf} с коэффициентами корреляции $R^2 = 0.73$ и 0.81 соответственно. По данным [11], выход растворимых продуктов при терморастворении в среде пирена углей с содержанием C^{daf} от 78 до 90% составлял от 20 до 93%, при этом корреляция с C^{daf} не наблюдалась. В статье [8] опубликованы данные исследования растворения углей в легком газойле каталитического крекинга и в его смеси с полярным растворителем. Выход экстрактов при 350°C составлял от 30 до 50 мас. % и зависел, в основном, от содержания витринита в углях, а также от содержания в них кислорода [12].

В работах [11, 13, 14] изучали процесс терморастворения различных углей в зависимости от температуры размягчения $T_{разм}$, отражающей подвижность молекулярных фрагментов органической массы угля (ОМУ), их способность к релаксации под действием температуры. По полученным данным было сделано заключение [13, 14], что $T_{разм}$ – важный показатель, способствующий образованию растворимых веществ. Был выполнен корреляционный анализ представленных в статьях [13, 14] данных, который показал, что степень корреляции с $T_{разм}$ невысока: при описании уравнением линейной регрессии коэффициент корреляции R^2 составлял 0.52. Данные, опубликованные в [10], показывали отсутствие такой связи. Еще ранее в работе [11] было показано, что степень влияния температуры размягчения угля на показатели терморастворения определяется свойствами растворителя. При терморастворении в среде пирена при 390°C увеличение $T_{разм}$ от 360°C до 420°C приводило к уменьшению степени конверсии углей в растворимые продукты, особенно существенному для углей с $T_{разм}$ выше 390°C (т.е. выше температуры реакции). Однако в среде более активного растворителя, способного осуществлять сольволиз химических связей в ОМУ, зависимость от $T_{разм}$ отсутствовала. В обеих реакциях выход растворимых продуктов из углей с C^{daf} от 78 до 90% сильно различался, при этом корреляция с C^{daf} не наблюдалась.

В работе [15] была предпринята попытка установления корреляционных взаимосвязей на примере большого массива данных, накопленных в ходе исследований по подбору углей для японской технологии терморастворения с получением беззольного угля *HyperCoal* [12–14]. Данные для 76 образцов различных углей показывали значительные различия в выходе экстрактов, в среде

1-метилнафталина при 360–370°C выходы варьировали от 14 до 82%. Авторы работы [15] не обнаружили значимых корреляционных зависимостей выхода экстракта от таких общепринятых показателей свойств углей, как содержание углерода, кислорода, выход летучих веществ. Значимость корреляционных соотношений удавалось повысить (с коэффициентами детерминации R^2 до 0.59) лишь для ограниченной выборки углей при использовании различных комбинаций показателей, например в виде отношений V^{daf}/O^{daf} и $C/N_{ат}$.

В нашей работе [16] было изучено терморастворение каменных углей в среде различных растворителей угольного и нефтяного происхождения. Было показано, что высокий выход растворимых продуктов в таких растворителях, как смола коксования, антраценовая фракция смолы и тяжелый газойль каталитического крекинга, достигался благодаря сочетанию двух факторов – способности угля переходить в пластическое состояние при сравнительно низкой температуре и жидкофазному состоянию растворителя в условиях реакции. Жидкофазный растворитель обеспечивал диспергирование выделяющейся из угля пластической массы, что предотвращало ее спекание. С другой стороны, растворенные в жидкофазной среде поликонденсированные ароматические молекулы (содержащиеся как в растворителе, так и в пластической массе угля), являющиеся активными переносчиками водорода, обеспечивали эффективную стабилизацию термически генерируемых радикалов.

В целом из результатов анализа опубликованных данных следует, что способность углей к растворению при невысокой температуре находится в сложной зависимости от свойств углей и растворителей. Выводы разных авторов часто противоречивы, что может быть связано как с особенностями условий осуществления реакций, так и со специфичностью взаимодействий полифункциональных фрагментов угля с молекулами растворителя, природа которых мало изучена. Во многих опубликованных статьях приводятся неполные сведения о свойствах используемых углей, растворителей, условиях проведения реакций, что затрудняет анализ полученных данных.

В настоящей статье на примере достаточно широкой серии образцов углей, хорошо охарактеризованных по химическому составу и химико-технологическим показателям, проведено системное исследование взаимосвязей с показателями процесса терморастворения при 380°C в среде антраценовой фракции смолы коксования с использованием статистических методов обработки данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы углей отбирали на месторождениях Кузнецкого бассейна, на Бородинском, Латынцевском и Саяно-Партизанском месторождениях Канско-Ачинского бассейна, Черемховском месторождении Иркутского бассейна, Каа-Хемском и Чаданском месторождениях республики Тыва. В Монголии угли были отобраны на месторождениях Багануур, Шиве-Овоо, Тавантолгой и Нариинсухайт. Всего выборка включала 18 образцов бурых и различных каменных углей.

Технический анализ углей проводили в соответствии со стандартными методиками. Сушку углей осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 52911-2013, зольность по ГОСТ Р 55661-2013 (ИСО 1171:2010). Для элементного анализа использовали анализатор “FlashEATM1112”. Содержание кислорода рассчитывали по разности. Петрографический анализ выполняли по ГОСТ Р 55662-2013 на автоматизированном комплексе “SIAMS-620” в среде масляной иммерсии. Подсчет микрокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз. Пластометрические свойства углей определяли по ГОСТ 1186-2014. Термогравиметрическое исследование углей проводили на термоанализаторе *STA 449 F1 Jupiter* (NETZSCH, Германия) в корундовых тиглях в потоке аргона.

Термическое растворение углей осуществляли в стальных автоклавах объемом 80 мл при температуре 380°C и автогенном давлении. В качестве растворителя-пастообразователя использовали антраценовую фракцию смолы коксования (АФСК). В автоклав загружали 4 г сухого угля (фракция 0.5–0.25 мм) и 8 г растворителя, продували азотом и проверяли на герметичность. Автоклавы помещали (одновременно 3 шт.) во вращающуюся песчаную баню, обогреваемую электрической печью. Температура контролировалась автоматически, колебания температуры не превышали $\pm 3^\circ\text{C}$. Время реакции составляло 1 ч после достижения температуры 380°C. Скорость вращения песчаной бани с автоклавами составляла 90 об/мин, что обеспечивало эффективное перемешивание реакционной смеси и безградиентные условия реакции по температуре и концентрации реагирующих веществ.

После завершения процесса автоклавы охлаждали при непрерывном вращении. Газообразные продукты собирали в газосборнике. Содержимое автоклава количественно извлекали, переносили на бумажный фильтр, который помещали в аппарат Соклетта для исчерпывающей экстракции толуолом. Толуол-нерастворимый остаток экстрагировали хинолином по ГОСТ 10200-83, промывали гептаном для полного извлечения хинолина, сушили, взвешивали и определяли зольность. Конверсию органической массы угля

Таблица 1. Перечень отобранных углей и результаты определения элементного состава

Шифр угля	Марка угля	Месторождение или шахта/разрез	Элементный состав, мас. % на <i>daf</i>					Н/С _{ат}
			С	Н	N	S	O*	
BC1	Б	Латынцевское	72.0	5.1	1.1	0.3	21.5	0.85
BC2	Б	Бородинское	71.0	4.9	0.7	0.3	23.1	0.83
BC3	Д	Черемховское	76.2	5.5	1.4	0.7	16.2	0.87
BC4	Г	Саяно-Партизанское	75.7	5.1	1.7	0.6	17.5	0.81
PT1	Г	Каа-Хемское	78.0	6.2	1.2	0.3	14.7	0.95
PT2	ГЖ	Чаданское	84.7	5.5	1.3	0.6	7.9	0.78
KB1	Г	ш. Польшаевская	82.9	6.0	2.3	0.30	8.5	0.87
KB2	ГЖ	ш. Усковская	85.4	5.9	1.1	0.30	7.3	0.83
KB3	ГЖ	ш. Распадская	86.6	5.7	1.0	0.70	6.0	0.79
KB4	ГЖ	ш. им. С.М. Кирова	85.5	6.1	1.1	0.30	7.0	0.86
KB5	ГЖ	Разрез Распадский	86.7	5.5	1.1	1.20	5.5	0.76
KB6	Ж	ш. Ерунаковская	87.5	5.6	0.9	0.50	5.5	0.77
KB7	К	ш. ООО Участок Коксовый	90.0	4.6	2.0	1.40	2.0	0.61
KB8	ОС	ш. ООО Участок Коксовый	89.6	4.8	1.9	0.30	3.4	0.64
PM1	Б	Багануур	70.9	5.2	1.0	0.5	22.4	0.88
PM2	Д	Шиве-Овоо	73.1	4.3	1.0	0.9	20.7	0.71
PM3	ГЖ	Нариинсухайт	84.4	4.7	1.6	1.0	8.3	0.67
PM4	КЖ	Тавантолгой	87.8	5.2	1.2	0.4	5.4	0.71

* Содержание кислорода рассчитано по разности.

определяли по изменению массы хинолин-нерастворимого остатка и по изменению его зольности по формуле:

$$\text{Конверсия} = \frac{1 - A_0^d / A_{OI}^d}{1 - A_0^d / 100} \times 100,$$

где A_0^d — зольность исходного угля, а A_{OI}^d — зольность хинолин-нерастворимого остатка. Определения проводились не менее чем из двух–трех параллельных опытов по терморастворению. Расхождения в величинах конверсии, рассчитанных разными способами, не превышали 4%. В статью приведены средние значения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Антраценовая фракция имела следующий элементный состав (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.

Компонентный состав антраценовой фракции достаточно хорошо изучен. Она содержит фенантрен (20–25 мас. %), антрацен (5–6 мас. %), нафталин и метилнафталины (около 7 мас. %), аценафтен (5 мас. %), пирен (4–6 мас. %), другие

поликонденсированные ароматические соединения. Гетероциклические азотсодержащие соединения представлены в основном карбазолом (5–6 мас. %), а также хинолином (0.5 мас. %). Кислород и сера входят в состав производных нафтала (2–3%), различных замещенных производных бензофурана и бензотиофена. Указанные гетероциклические соединения обладают сольватирующими свойствами по отношению к компонентам угля.

Результаты технического анализа углей, их химический состав и химико-технологические показатели приведены в табл. 1 и 2. Содержание углерода составляло от 71.0 до 90.0%, кислорода от 23.1 до 2.0%, выход летучих веществ от 45.5 до 19.4%. Угли имели относительно низкое содержание серы, азота, небольшое количество минеральных веществ (менее 10%, за исключением двух образцов), что минимизирует возможное влияние отмеченных показателей на протекание процесса терморастворения.

Все отобранные образцы углей относятся к витринитовому типу с содержанием витринитового компонента более 70% (за исключением двух высокометаморфизованных образцов KB7 и KB8 с содержанием витринита 61 и 60%) с показателями отражения витринита $R_{o,r}$ от 0.41 до 1.47%. Толщина пластического слоя в спекающихся ка-

Таблица 2. Результаты технического анализа, физико-химических характеристик и конверсии отобранных углей

Шифр угля	Марка	A^d , мас. %	V^{daf} , мас. %	$R_{o,r}$, %	V_l , %	y^* , мм	T_{max} , °C	Конверсия ОМУ, мас. %
Угли Восточной Сибири								
BC1	Б	7.7	44.8	0.43	80	0	447	34
BC2	Б	6.5	44.7	0.47	73	0	441	25
BC3	Д	18.7	45.5	0.56	81	0	452	35
BC4	Г	7.5	44.0	0.61	79	10	—	45
Угли Республики Тыва								
PT1	Г	8.2	45.2	0.66	82	15	451	46
PT2	ГЖ	5.6	35.8	0.77	85	21	478	69
Угли Кузнецкого Бассейна								
KB1	Г	5.7	42.3	0.71	96	10	459	70
KB2	ГЖ	3.4	38.7	0.80	85	18	467	83
KB3	ГЖ	6.3	38.7	0.91	87	25	466	86
KB4	ГЖ	3.8	40.6	0.68	93	24	456	77
KB5	ГЖ	9.6	38.4	0.85	80	18	466	86
KB6	Ж	11.2	34.5	0.93	82	30	481	69
KB7	К	7.0	19.4	1.47	61	13	510	14
KB8	ОС	6.1	20.6	1.41	60	9	501	12
Угли Республики Монголия								
PM1	Б	5.1	44.7	0.41	73	0	437	27
PM2	Д	18.7	44.8	0.46	71	0	438	14
PM3	ГЖ	6.8	36.1	0.74	80	10	477	67
PM4	КЖ	8.2	27.7	1.12	79	16	490	54

* Толщина пластического слоя.

менных углях составляла от 9 до 30 мм. Для подавляющего большинства образцов выделение пластической массы в пластометрическом аппарате начиналось при температурах не выше 380–390°C.

В целом в результате аналитических определений получена достаточно полная характеристика состава и химико-технологических свойств углей, установлена хорошая взаимосогласованность показателей.

Был проведен корреляционный анализ взаимосвязей между различными классификационными показателями, выведенные уравнения регрессии характеризовались высокими коэффициентами детерминации. Наиболее тесная связь отмечена между такими основными технологическими показателями, как C^{daf} , V^{daf} и $R_{o,r}$ (рис. 1). Связи между $C^{daf}-V^{daf}$ и $C^{daf}-R_{o,r}$ описывались экспоненциальными уравнениями регрессии с коэффициентами детерминации R^2 0.95 и 0.94 соответственно. Показатели V^{daf} и $R_{o,r}$ связаны уравнением линейной регрессии с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.96$.

Термическую устойчивость углей характеризовали по температуре T_{max} , при которой происходил основной этап выделения летучих веществ при пиролизе. Рисунок 2 показывает, что взаимосвязи между T_{max} и C^{daf} и $R_{o,r}$ и V^{daf} хорошо описываются экспоненциальными и полиномиальными уравнениями регрессии с коэффициентами детерминации R^2 не менее 0.88. Полученные химико-технологические показатели и установленные взаимосвязи отражают стадии углефикации отобранных образцов.

При термическом растворении углей в среде антраценовой фракции при 380°C газообразные продукты образовывались в незначительном количестве, что не позволяло количественно определить компонентный состав. По данным материального баланса, который ранее [16] был определен в опытах с автоклавом объемом 2 л, выход газов (преимущественно CO_2) при 380°C не превышал 0.5%. Основной продукт реакции, извлекаемый из автоклава с выходом не менее 97%, представлял собой при комнатной температуре пластичную или твердую массу, содержащую смесь растворившегося угля, не растворившегося

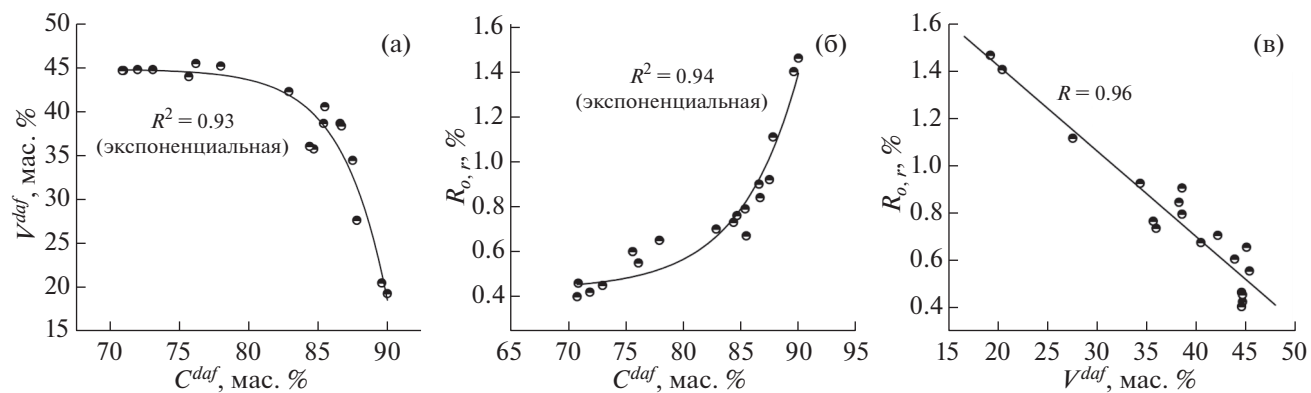


Рис. 1. Взаимосвязь между значениями показателей C^{daf} , V^{daf} и $R_{0,r}$ для различных углей.

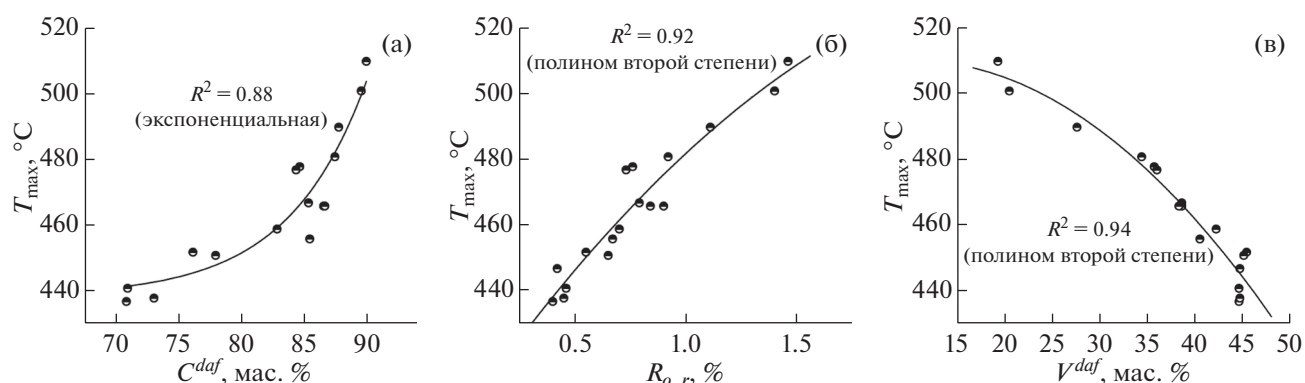


Рис. 2. Взаимосвязь между значениями показателей C^{daf} , V^{daf} и $R_{0,r}$ и температурой T_{max} основной стадии термического разложения углей.

остатка с зольными веществами и растворителя. На потери и легколетучие вещества приходилось не более 3%.

Данные по элементному и групповому составу продуктов, полученных из представительных образцов углей, приведены в табл. 3. Доля веществ, не растворимых в толуоле (α_2 -фракция), состав-

ляла от 23 до 32%, не растворимых в хинолине (α_1 -фракция) – от 9.8 до 26.8%. Наибольшее количество нерастворимой α_1 -фракции содержалось в продуктах из бурых углей и из высокометаморфизованных каменных углей.

При корреляционном анализе конверсия угля была выбрана в качестве ключевого показателя

Таблица 3. Показатели состава пекоподобных продуктов, полученных в реакции терморазложения углей при 380°C

Уголь	Содержание нерастворимых веществ, мас. %		Элементный состав, мас. % на daf				
	α_1 -фракция	α_2 -фракция	С	Н	Н	С	О
ВС1	20	32	–	–	–	–	–
РТ1	17	26	89.2	5.5	1.4	0.7	3.2
РТ2	10	23	89.8	5.5	1.4	0.8	2.5
КБ6	9.8	26.8	89.9	5.4	1.9	0.6	2.2
КБ7	26.8	29.1	–	–	–	–	–
РМ2	13.5	29.0	–	–	–	–	–

Примечание. α_1 -Фракция – хинолин-нерастворимые вещества; α_2 -фракция – толуол-нерастворимые вещества.

Таблица 4. Коэффициенты детерминации корреляционных соотношений между конверсией ОМУ и аналитическими показателями свойств углей

Аналитический параметр	Единица измерения	Функция, степень полинома	R^2
Содержание углерода	мас. % на <i>daf</i>	Полином, 2	0.57
		Полином, 3	0.88
Содержание водорода	мас. % на <i>daf</i>	Линейная	0.44
		Полином, 2	0.43
		Полином, 3	0.49
Содержание кислорода	мас. % на <i>daf</i>	Полином, 2	0.48
		Полином, 3	0.77
Н/С	атомное соотношение	Полином, 2	0.34
		Полином, 3	0.36
О/С	атомное соотношение	Полином, 2	0.42
		Полином, 3	0.77
Выход летучих веществ	мас. % на <i>daf</i>	Полином, 2	0.78
		Полином, 3	0.87
Содержание витринита	%	Линейная	0.61
		Полином, 2	0.62
		Полином, 3	0.71
Коэффициент отражения витринита, $R_{o,r}$	%	Полином, 2	0.85
		Полином, 3	0.85
		Гаусса	0.92
Температура T_{\max}	°С	Гаусса	0.92
Толщина пластического слоя	мм	Линейная	0.51

процесса, поскольку отражала ту часть ОМУ, которая способна переходить в растворимое состояние. Величины конверсии варьировали от 12 до 86% в зависимости от типа угля (табл. 2). Линейный регрессионный анализ был использован как базовый при построении зависимостей конверсии углей от их химико-технологических свойств — химического состава и показателей технического, петрографического и пластометрического анализа как факторов, влияющих на протекание процесса. Далее полиномиальный порядок уравнений парной корреляции увеличивали с целью повышения точности прогноза. Когда экстремальный характер корреляционной модели следовал из предварительно построенного точечного графика, анализировались квадратичная и другие регрессионные модели.

В табл. 4 приведены результаты корреляционного анализа. Линейные регрессионные уравнения, в большинстве своем, демонстрировали слабые коэффициенты детерминации. Увеличение степени регрессионного полинома приводило к увеличению коэффициентов детерминации практически для всех представленных регрессионных зависимостей.

Графически зависимости величины конверсии углей от основных показателей их свойств с соответствующими коэффициентами детерминации представлены на рис. 3. Графики показывают экстремальную зависимость конверсии от содержания углерода C^{daf} , выхода летучих веществ V^{daf} , коэффициента отражения витринита $R_{o,r}$ и от температуры T_{\max} основного разложения при пиролизе с достаточно высокими коэффициентами детерминации (R^2 не менее 0.87). Зависимость конверсии от содержания углерода с максимумом при C^{daf} около 85% близка к результатам, полученным в работе [9]. С другой стороны, данные, опубликованные в [15] вовсе не показывали значимых взаимосвязей между конверсией углей в среде 1-метилнафталина как с содержанием углерода, так и с выходом летучих веществ.

Наиболее тесная связь конверсии получена с коэффициентом отражения витринита $R_{o,r}$ (рис. 3, в), который является надежным индикатором степени метаморфизма, и с температурой максимального разложения углей при пиролизе (рис. 3, д). Наилучшим образом экстремальные зависимости описываются симметричной функцией Гаусса с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.92$. Следует при этом заметить, что показа-

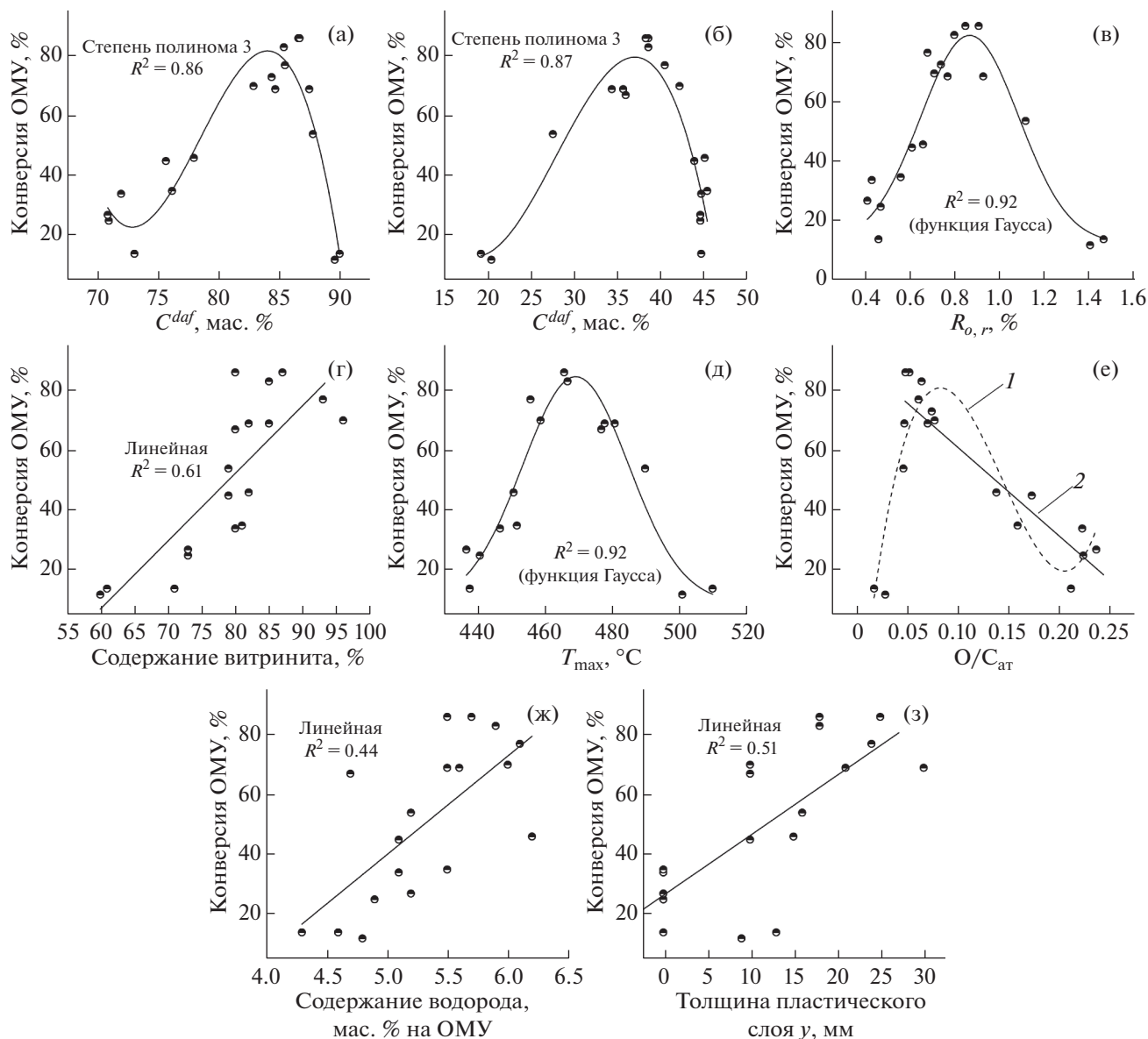


Рис. 3. Взаимосвязь между конверсией углей при терморазложении показателями их состава и химико-технологическими свойствами.

тель $R_{o,r}$ характеризует свойства только витринитового микрокомпонента углей. Так как петрографические компоненты значительно различаются по своей реакционной способности, прогностический показатель $R_{o,r}$ может быть применен только к углям витринитового типа. В нашей выборке его содержание составляло более 70% (за исключением двух образцов с содержанием 60%, табл. 2). Данные на рис. 3, г показывают, что конверсия угля возрастает с увеличением содержания витринита, при описании зависимости уравнением линейной регрессии коэффициент корреляции составлял $R^2 = 0.61$, в случае полинома третьей степени повышался до $R^2 = 0.71$. Отно-

сительно невысокий коэффициент корреляции, по-видимому, связан с влиянием на процесс других показателей свойств углей.

Многие химические и технологические свойства углей связывают с содержанием в них кислорода и водорода [12]. Полученные данные свидетельствуют о слабой корреляции между конверсией органической массы угля и величинами O^{daf} и $O/C_{ат}$. Наиболее высокую активность при терморазложении проявляли угли с отношением $O/C = 0.05-0.07$ (т.е. среднеметаморфизованные каменные угли, рис. 3, е). Наименьшая конверсия присуща высокометаморфизованным углям и бурым углям с малым отношением O/C . Общая

Таблица 5. Оптимальные значения показателей свойств углей, предпочтительных для процесса терморастворения с получением хинолин-растворимых продуктов

Показатель	Оптимальное значение
Содержание углерода, мас. %	83–86
Выход летучих веществ, мас. %	35–39
Содержание витринитового компонента, %	Более 70
Показатель отражения витринита, %	0.80–0.90
Температура основной стадии пиролиза с выделением летучих веществ, °С	465–475
Толщина пластического слоя, мм	Предпочтительно 17–25

зависимость во всем интервале значений O/C , т.е. для углей всего ряда метаморфизма, характеризуется невысокими коэффициентами детерминации ($R^2 = 0.42$ и 0.77 для полиномов второй и третьей степени (рис. 3, е, кривая 1) соответственно. Для усеченной выборки (за вычетом двух высокометаморфизованных образцов) коэффициент детерминации увеличивается до $R^2 = 0.82$ (рис. 3, е, кривая 2). Рисунок 3, ж показывает, что наблюдается общая тенденция увеличения конверсии углей с ростом содержания в них водорода H^{daf} , однако степень корреляции низка ($R^2 = 0.44$). Слабая корреляция с H^{daf} , по-видимому, обусловлена тем, что рассматриваемый процесс не связан с глубокой деградацией ОМУ до низкомолекулярных продуктов, которые потребляют значительное количество водорода. Практически отсутствовала связь с величиной отношения $H/C_{ат}$.

Была рассмотрена также связь конверсии ОМУ с пластометрическими свойствами углей. В качестве фактора для анализа использовали толщину пластического слоя (y , мм). Данные, приведенные на рис. 3, з, показывают, что неспекающиеся угли имеют низкую величину конверсии. Спекающиеся угли проявляют общую тенденцию увеличения конверсии с толщиной пластического слоя, коэффициент корреляции при описании уравнением линейной регрессии составил величину $R^2 = 0.51$. Как отмечалось выше, близкая степень корреляции наблюдалась ранее [13, 14] также с температурой перехода в пластическое состояние. Можно полагать, что присутствие в углях пластической массы способствует их термическому растворению, однако уровень корреляции с этим показателем невелик, что может быть связано с влиянием других независимых показателей свойств углей на процесс терморастворения.

Таким образом, можно резюмировать, что при терморастворении в среде антраценовой фракции смолы коксования конверсия углей в той или иной степени связана с их классификационными параметрами, такими как C^{daf} , V^{daf} , $R_{o,r}$, T_{max} и показателями пластичности. Максимум конверсии

приходится на среднеметаморфизованные спекающиеся каменные угли, способные при нагревании выделять пластическую массу. По результатам выполненного корреляционного анализа были определены оптимальные значения показателей свойств углей, обеспечивающих их эффективное превращение с получением хинолин-растворимых продуктов. Приведенные в табл. 5 оптимизированные показатели можно использовать при выборе угля для процесса терморастворения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее надежными характеристиками свойств угля, которые можно использовать при прогнозировании величины конверсии в процессе термического растворения в среде антраценовой фракции каменноугольной смолы при невысокой температуре, являются отражательная способность витринита, выход летучих веществ, содержание углерода и температура, при которой происходит основной этап выделения летучих веществ при пиролизе. Критерий $R_{o,r}$ может быть применен к углям витринитового типа с содержанием витринитового компонента более 60%. В принятых условиях терморастворения вариации в содержании водорода и кислорода в углях слабо отражали их способность образовывать хинолин-растворимые вещества.

Зависимость конверсии ОМУ от содержания углерода C^{daf} , выхода летучих веществ V^{daf} , коэффициента отражения витринита $R_{o,r}$ и от температуры T_{max} основного разложения при пиролизе носит экстремальный характер. При использовании показателей $R_{o,r}$ и T_{max} процесс терморастворения наилучшим образом описывается симметричной функцией Гаусса. Наиболее высокие показатели по конверсии имеют среднеметаморфизованные спекающиеся каменные угли с показателем отражения витринита 0.80–0.90.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310220-0) при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-53-44001) и в Институте химии и химической технологии Академии наук Монголии при финансовой поддержке фонда науки и технологии Монголии (грант № ШУГХ/ОХУ/-2019/13).

Аналитические данные получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН и Центра коллективного пользования Института углеродной химии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mochida I., Okuma O., Yoon S.-H.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 1637.
2. *Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J.W., Menendez R.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 1608.
3. World Aluminium 2019 [Электронный ресурс]: International Aluminium Institute. URL: http://www.world-aluminium.org/media/filer_public (дата обращения 17.07.2020).
4. *Babich A., Senk D.* New Trends in Coal Conversion: Combustion, Gasification, Emissions, and Coking. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018. Ch. 13. P. 366.
5. *Shui H., Zhao W., Shan C., Shui T.* // Fuel Proc. Technol. 2014. V. 118. P. 64.
6. *Mathews J.P., Burgess-Clifford C.E., Painter P.C.* // Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 1279.
7. *Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Бурюкин Ф.А, Маранкушина Е.Н., Фризоргер В.К.* // ХТТ. 2015. № 4. С. 16. [Solid Fuel Chemistry, 2015.V. 49. № 4. P. 213. <https://doi.org/10.3103/S0361521915040059>
8. *Rahman M., Pudasainee D., Gupta R.* // Fuel Proc. Tech. 2017. V. 158. P. 35.
9. *Iino M., Takanohashi T., Ohsuga H., Toda K.* // Fuel. 1988. V. 67. P. 1639.
10. *Griffith J.M., Burgess-Clifford C.E., Rudnick L.R., Schobert H.H.* // Energy Fuels. 2009. V. 23. P. 4553.
11. *Mochida I., Takarabe A., Takeshita K.* // Fuel. 1979. V. 58. P. 17.
12. *Sakimoto N., Koyano K., Takanohashi T.* // Energy Fuel. 2013. V. 27. P. 6594.
13. *Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S.* // Fuel Proc. Technol. 2004. V. 85. P. 947.
14. *Yoshida T., Li C., Takanohashi T., Matsumura A., Sato S., Saito I.* // Fuel Proc. Tech. 2004. V. 86. P. 61.
15. *Koyano K., Takanohashi T., Saito I.* // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 2565.
16. *Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kuznetsova L.I.* // ACS Omega. 2020. № 5. P. 1133.