КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ

Ж.К. КАИРБЕКОВ
М.З. ЕСЕНАЛИЕВА
С.М. СУЙМБАЕВА

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БУРЫХ УГЛЕЙ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА

Монография

Алматы
«Қазақ университеті»
2024

УДК 622.33
ББК 33.31
К 63

Рекомендовано к изданию Ученым советом КазНУ имени аль-Фараби (Протокол №2 от 18 октября 2024 года) и Научно-техническим Советом Научно-исследовательского института новых химических технологий и материалов НАО «КазНУ имени аль-Фараби» (Протокол №2 от 14 октября 2024 года)

Монография выпущена при финансовой поддержке НАО КазНУ имени аль-Фараби НИИ Новых химических технологий и материалов в рамках проектов по приоритетам AP14869180 «Разработка эффективных технологии совместной гидрогенизационной переработки углей и горючих сланцев РК для получения компонентов моторных топлив и химических веществ» и AP19677222 «Разработка новых активных и селективных катализаторов для процессов гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов и их смесей»

Рецензенты:
доктор химических наук, профессор ***С.Н. Калугин***
доктор химических наук, асс.профессор ***Т. Абильдин***

Каирбеков Ж. и др.

К 63 Комплексная переработка бурых углей Западного Казахстана: монография / Ж. Каирбеков, М.З. Есеналиева, С.М. Суймбаева. – Алматы: «Қазақ университеті», 2024. – 431 с.

ISBN 978-601-04-6936-5

В монографии обобщены результаты по комплексной химико-технологической переработке бурого угля месторождения «Мамыт» в моторные топлива, приведены характеристики угольных месторождений Западного Казахстана и перспективы их комплексного использования, а также технология получения гуминовых препаратов из угля Мамытского месторождения и его использование, а также предложены условия оптимизации каталитической переработки и методы активации исходного углеводородного сырья с целью повышения выхода моторных топлив.

Монография предназначена для научных работников и специалистов, работающих в области углехимии, а также для преподавателей, докторантов, магистрантов и бакалавров высших учебных заведений.

УДК 622.33
ББК 33.31

ISBN 978-601-04-6936-5

© Каирбеков Ж., Есеналиева М., Суймбаева С., 2024
© КазНУ имени аль-Фараби, 2024

ВВЕДЕНИЕ

Твердые горючие ископаемые, прежде всего уголь, являются важными альтернативными источниками сырья для нефтехимической и химической промышленности. Развиваемые во всем мире такие методы переработки углей, как гидрогенизация, экстракция, газификация и ряд других, весьма перспективны для получения материалов не только конкурентноспособных с традиционными продуктами переработки нефти, но и в ряде случаев обладающих новым оригинальным комплексом свойств. В результате взаимодействия углей разной степени метаморфизма в широком диапазоне температур с такими химическими агентами, как водород, оксиды углерода, вода (водяной пар), кислород, а также с рядом растворителей, образуется своеобразный набор веществ разной химической природы, представляющих собой новые товарные продукты как топливного, так и химико-технологического назначения.

Разнообразие углей по структуре и свойствам ставит перед исследователями задачу поиска путей оптимального использования их энергохимического потенциала, что, в свою очередь, определяет круг научных исследований, направленных на процессы переработки углей топливного и нетопливного назначения. В то же время любая разработка процесса должна быть обоснована теоретическими знаниями как о самом процессе, так и том сырье, которое подвергается переработке, и тех превращениях, которе оно претерпевает на всех стадиях процесса. В связи с этим основные задачи теоретических исследований сводятся к установлению взаимосвязи структуры и свойств углей, выявлению закономерностей изменения свойств углей в ряду метаморфизма, научно-обоснованной интерпретации результатов физико-химических исследований молекулярной структуры и надмолекулярного строения на базе современных представлений о строении вещества, формулировке химических терминов, что, с нашей точки зрения, имеет определяющее значение для развития углехимии в целом.

По мере развития и углубления научных знаний об угле меняются характер и содержание изложения углехимических дисциплин как в монографиях, так и в учебниках. Тем не менее, к сожалению, в настоящее время отсутствует научная дисциплина, где с позиций фундаментальных основ теории строения вещества были бы изложены теоретические аспекты химии и переработки угля. Данная книга частично устраняет этот пробел.

В первой главе приведены характеристики угольных месторождений Западного Казахстана и перспективы их комплексного использования. Физико-химический и петрографический состав углей. Термодинамика углей и органических соединений, моделирующих структура угля. Кинетика гидрогенизации углей. Зависимость степени превращения угля от структурных парметров. Применение органических соединений и угольных дистиллятов в качестве доноров водорода. Гидрогенизация угля в присутствии нефтяного пастообразователя и химический состав полученных дистиллятов Катализаторы процесса. Гидрогенизация переработка угольных дистиллятов ожижения угля

Вторая глава посвящена исследованию свойств и методов их определения. Обогощение углей. Отбор и приготовление проб. Физические свойства. Теплофизические свойства. Технические методы анализа углей. Современные физические методы исследования твердых горючих ископаемых. Элементный состав угля. Определение молекулярного строения органической массы угля. Микро- и макроструктура.

Третья глава посвящена определению физико-химических свойств углей. Структурные характеристики твердых горючих ископаемых. Химический состав, молекулярная структура и химические свойства углей. Функциональные группы. Химические свойства. Надмолекулярная и молекулярная структура углей. Общие сведения об ископаемых углях и методах их переработки. Физико-химические свойства и состав углей.

В четвертой главе рассматриваются основные технологии каталитических процессов получения жидких продуктов из углей Мамытского месторождения. Определены физико-химические свойства Мамытского угля. Применены модифицированные железосодержащие катализаторы и предварительное озониро-

вание угля месторождения Мамыт при гидрогенизации. Исследованы влияние механохимической активации и γ-радиации на глубину каталитической гидрогенизации угляю. Определен углеводородный состав продуктов каталитической гидрогенизации угля. Определены кинетика и термодинамика процесса гидрогенизации угля Мамытского месторождения. Исследованы кинетика и термодинамика гидрогенизации угля Мамытского месторождения методом равновесно-кинетического анализа. Составлена схема маршрута процесса гидрогенизации Мамытского угля.

В пятой главе определены оптимальные условия щелочной экстракции гуминовых кислот из угля Мамытского месторождения. Окисления угля растворами минеральных приводит к повышению выхода гуминовых кислот из активированного угля. Установлено, что гуминовые кислоты, полученные из активированного угля месторождения «Мамыт», обладают более сильными кислотными, сорбционными свойствами, большей разветвленностью и ассиметричностью макромолекул по сравнению гуминовыми кислотами, экстрагированными из исходного бурого угля.

Книга представляет собой обобщенный обзор научных исследований по современным аспектам теории и практики переработки углей месторождения Западного Казахстана, проведенных под руководством доктора химических наук, профессора Ж.К. Каирбекова в лаборатории комплексной переработки углеводородного сырья НИИ Новых химических технологий и материалов и на кафедре катализа и нефтехимии КазНУ им. аль-Фараби за последнее десятилетие.

Авторы, отдавая себе отчет в трудности решения поставленной задачи, выражают надежду, что предлагаемая книга послужит полезным руководством для исследователей в области углехимии. Книга рассчитана на научных сотрудников, а также докторантов и студентов, специализирующихся в области углехимии, она будет полезна также преподавателям вузов, которые найдут в ней новые сведения.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ

1.1. Характеристика угольных месторождений Западного Казахстана и перспективы их комплексного использования
1.2. Физико-химический и петрографический состав углей
1.3. Термодинамика углей и органических соединений, моделирующих структура угля
1.4. Кинетика гидрогенизации углей
1.5. Разработка научно-технических основ процесса
1.6. Концепция мультимерного строения органической массы угля
1.7. Структура и свойства органической массы угля
1.8. Структурные модели угля
1.9. Зависимость степени превращения угля от структурных параметров
1.10.Применение органических соединений и угольных дистиллятов в качестве доноров водорода.
1.11.Гидрогенизация угля в присутствии нефтяного пастообразователя и химический состав полученных дистиллятов
1.12.Катализаторы процесса
1.13.Гидрогенизация переработка угольных дистиллятов ожижения угля

1.1. Характеристика угольных месторождений Западного Казахстана и перспективы их комплексного использования

Твердые горючие ископаемые, прежде всего уголь, являются важными альтернативными источниками сырья для нефтехимической и химической промышленности. Развиваемые во всем мире такие методы переработки углей, как гидрогенизация, экстракция, газификация и ряд других, весьма перспективны для получения материалов не только конкурентоспособных с традиционными продуктами переработки нефти, но и в ряде случаев обладающих новым оригинальным комплексом свойств.

В результате взаимодействия углей разной степени метаморфизма в широком диапазоне температур с такими химическими агентами, как водород, оксиды углерода, вода (водяной пар), кислород, а также с рядом растворителей, образуется своеобразный набор веществ разной химической природы, представляющих собой новые товарные продукты как топливного, так и химико-технологического назначения [1-3].

Проблема производства жидких продуктов и газа из твердых горючих ископаемых имеет более чем 100-летнюю историю, и в настоящее время к ней приковано внимание исследователей и промышленности, так как запасы нефти и природного газа истощаются, стоимость их добычи и транспортировки возрастает, а потребление углеводородного сырья для органических синтезов и в качестве топлив постоянно растет.

Запасы угля существенно выше и стоимость его добычи, особенно при открытых разработках, значительно ниже по сравнению с нефтью, поэтому в перспективе прогнозируется ускорение развития добычи угля и стабилизация добычи нефти и газа.

Использование потенциала природных богатств и в то же время сохранение целостности окружающей среды – основная концепция решения проблем экологического кризиса.

Применение концепции *на первой стадии* развития технологии по переработке угля предполагает:

- Повышение эффективности и экологичности способов сжигания угля с очисткой дымовых газов от механических

примесей (летучая зола) и вредных газообразных соединений (в основном сернистых и азотистых);

- Повышение эффективности обогащения углей для производства кокса и высоких сортов брикетов;
- Совершенствование технологий окускования (брикетирование) углей различных марок и сортов для бытовых нужд и получения кокс брикетов;
- Комплексное получение и использование продуктов полукоксования и коксования углей (смолы, монтан-воска, масел, фреонов, бензина, дизтоплива, газа, аммиачной воды, остаточных твёрдых продуктов), а также бездымных термобрикетов и феррококса;
- Экстрагирование битумов из мягких бурых углей для получения монтан-воска;
- Развитие технологии газификации углей для получения синтез-газа, метана, метанола в наземных и подземных газогенераторах;
- Совершенствование и удешевление технологии гидрогенизации угля для получения масел, смол, парафина, ацетона, жидкого горючего и попутного газа;
- Извлечение гумуса и микроэлементов из угля для синтеза биологически активных препаратов стимуляции роста растений и животных, получения углещелочных реагентов.

Согласно концепции *на второй стадии* предполагается совершенствование технологии добычи, переработки использования угля, а технические решения характеризуются следующими признаками и направлениями:

- Более полной выемкой углей с наименьшими потерями;
- Комплексной переработкой углей по приведенным выше направлениям;
- Извлечением из углей редких элементов;
- Применением малоотходного и приближением к безотходному производству;
- Упрощением технологии добычи и переработки углей путем исключения и объединения процессов и операций;
- Составлением и применением кадастров на минеральное сырье с учетом их комплексных потребительских свойств по

всем месторождениям полезных ископаемых, в том числе и углей;

- Возможностью использования всех кадастровых марок и сортов угля по различным назначениям с наибольшим социальным эффектом;
- Применением технологии переработки угля модульного типа на фабриках различной производительности.

Для каждого месторождения в зависимости от ряда факторов, в том числе свойств угля, геолого-географических условий месторождения, возможен индивидуальный путь решения задач.

В соответствии с приведенной концепцией возможна разработка непромышленных запасов каменных и бурых углей ряда месторождений Западного Казахстана, характеризующихся крутопадающим залеганием пластов ($30 \div 90^0$), а также пологопадающих, имеющих открытый выход на дневную поверхность.

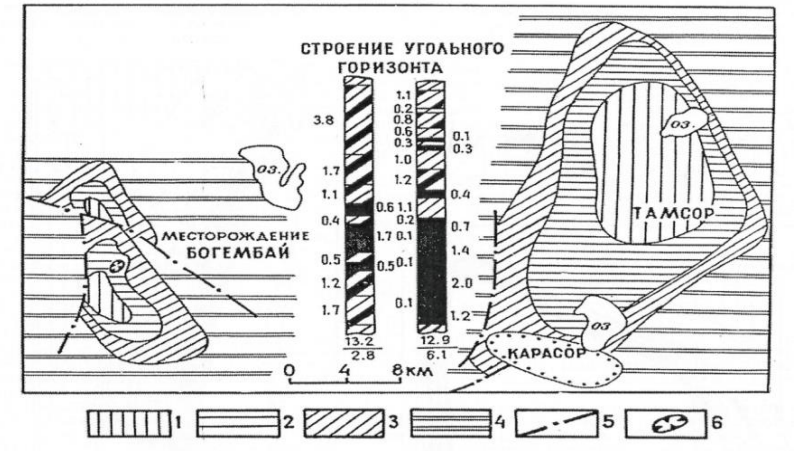
В состав топливно-сырьевой базы республики с такими характеристиками и довольно значительными запасами угля входят месторождения Западного Казахстана, такие, как [4-6]:

Месторождение Богембай расположено в Алексеевском районе Акмолинской области, в 160 км севернее г. Акмола. Железнодорожная линия Акмола, Кокшетау проходит в 120 км западнее месторождения. Месторождение известно с середины прошлого столетия: в 1937-1969 гг. разрабатывалось трестом “Каззолото”.

Угленосные визе-серпуховские отложения нижнего карбона мощностью 250 м, образуют синклинальную структуру размером 4х11 км, разделенную на две мулбды (рис.1.1.). Восточное крыло основное южной мульды пологое, слабо нарушенное, западное – крутое, срезанное крупным разломом.

В основании угленосной толщи (карагандинская свита) залегает угольный горизонт, мощностью 10-20 м, содержащий один сложный пласт угля.

Пласт состоит из двух слоев, из которых практическое значение имеет нижний, средней мощностью 2,5 м. Верхний слой, мощностью 0,6-2 м, часто выклинивается и замещается углистыми аргиллитами.



Свиты: 1-Кирейская, 2-Карагандинская, 3- Ашлярикская и аккудукская, 4-Довизейские образования, 5-Тектонические нарушения, 6-Углеразрез

Рисунок 1.1. – Схематическая геологическая карта месторождений Богембай, Тамсор и Карасор

Угли каменные, зольные (30-45 %). В составе золы повышенное содержание глинозема (34-36 %). Содержание серы 1-1,5 %, фосфора 0,01-0,02 %. Теплота сгорания горючей массы 8-8,5 тыс. ккал/кг.

По степени метаморфизма относятся к отощенно-спекающимся. Чрезвычайно трудно обогатимы и могут использоваться только в качестве энергетического топлива. Общие запасы угле месторождения до глубины 250 м оцениваются в 147 млн.т: для открытой отработки пригодны запасы в 5,5 млн.т при коэффициенте вскрыши 10 м/т (южный участок) и 7 м/т (северный участок).

Тениз-Коржункольский бассейн расположен в Ерментауском районе Акмолинской области, в 180 км к востоку от г. Акмолы. По южной окраине бассейна проходит железнодорожная магистраль Акмола-Павлодар.

Отдельные участки бассейна были известны местному населению еще в прошлом столетии. В изучении бассейна принимали участие Н.Н. Тихонович, А.А. Гапеев, Г.И.

Водорезев, А.И. Егоров, Р.А. Борукаев, А.И. Симорин, В период с 1947 по 1951 гг. Я.В.Бергманом, Л.Ф. Думлером, В.А. Ереминым и В.М.Максимовым выполнены поиски и предварительная разведка в пределах месторождений Космурун, Босшасор и Кызылсор, а на Сарыадыре и в южной части Космуруна проведена детальная разведка.

Бассейн представляет собой крупную брахисинклинальную структуру (20х20 км), осложненную вторичной складчатостью (рис.1.2.).

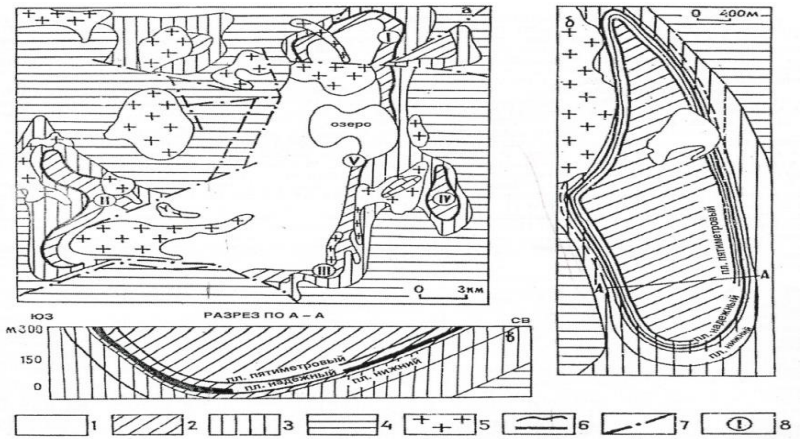
В пределах бассейна известны четыре месторождения: Космурун, Кызылсор,Сарыадыр и Бозшасор.

Между Кызылсором и Босшасором располагается слабоизученный Центральный участок. Наиболее изучены месторождения Сарыадыр и Космурун, в пределах которых карьерные и шахтные участки.

Угленосными являются ашлярикская, к которой приурочен один сложный и неустойчивый пласт, мощностью от 1,5 до 4,5 м, и карагандинская свиты. Основной угольный горизонт, представлящий собой сближенные пласты сложного строения (Надежный, Спутник и Пятиметровый), залегает в основании карагандинской свиты. Общая мощность угольного горизонта изменяется в пределах от 60-80 м (угля 30-50 м) на уге бассейна до 20-30 м (угля 15-25 м) на севере. Более высокая угленасыщенность отмечается на месторождении Сарыадыр и южной части Космуруна. Наиболее мощным (10-50 м) является пласт Надежный, а наиболее выдержнным по мощности (около 5 м) – пласт Пятиметровый.

Угли бассейна гумусовые, каменные (от газовых и коксовых до отощенно-спекающихся и антрацитов), высокозольные (20-40%), малосернистые, труднообогатимые и представляют собой энеретическое топливо. Лучшим по качеству является пласт Пятиметровый на месторождении Сарыадыр со средней пластовой зольностью 27 %. Теплота сгорания на горючую массу 7,7-8,3 тыс. ккал/кг. При полукоксовании углей пластов Пятиметрового и Надежного было получено соответственно 12,5 и 8,8 % смол на горячую массу. Общие запасы углей бассейна до глубины 1800 м 2,6 млрд.т, из них разведанные балансовые с зольностью до 40 % 160 млн.т, из которых 113 млн.т пригодны

для открытой добычи с коэффициентом вскрыши не более 4,3-5,9 $м^3$/т. Наиболее благоприятные горнотехнические условия для эксплуатации на месторождении Сарыадыр сзапасми угля для открытой отработки в 92 млн.т.



Свиты: 1- Владимирская и II.Космурун, III.Кызылсор, IV.Сарыадыр, V.Центральный кирейская, 2-Карагандинская, 3-Ашлярinская и аккудукская, 4-Довизейские отложения, 5-Пермские и триасовые интрузии, 6- Угленосный горизонт карагандинской свиты и угольные пласты, 7-Тектонические нарушения, 8.Номера месторождений (I.Бозшасор,участок).

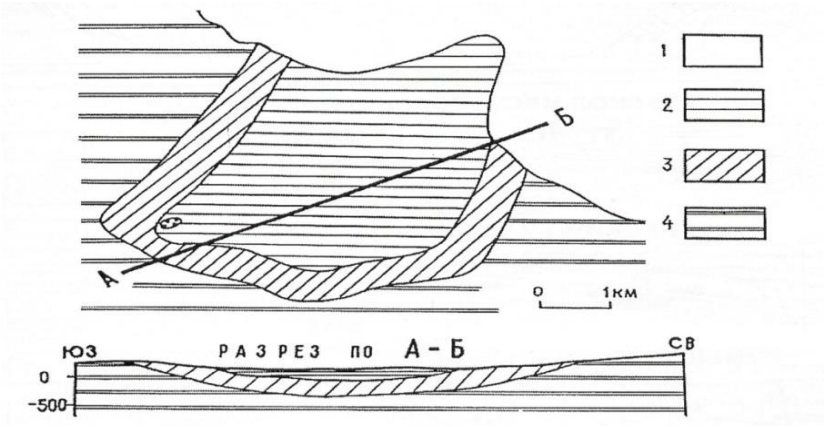
Рисунок 1.2. – Тениз-Коржунгольский бассейн (а), месторождение Сарыадыр (б) и геологический разрез Сарыадырского месторождения (в).

Месторождение Самайсор находится в Ерментауском районе Акмолинской области, в 180 км к северо-востоку от г. Акмолы. Железнодорожная линия Павлодар-Акмола проходит в 40-50 км к югу от него. Месторождение известно с конца прошлого столетия, в 30-х годах разрабатывалось небольшим карьером и шурфами для нужд рудника Узунчилик.

Месторождение представляет собой правильную иземитричную синклиналь (20-25 $км^2$), сложенную осадками нижнего карбона общей мощностью более 400 м (рис.1.3).

По аналогии с Карагандинским бассейном, нижнекарбоновые отложения подразделяются на аккудукскую, ашлярикскую и

карагандинскую свиты. К низам последней приурочен угольный горизонт, мощностью 20-25 км, в котором А.И. Егоров выделяют три пласта сложного строения, мощностьб (снизу,вверх) 8,3-4 и 5-6 м. Глубина залегания до 200м. Зольность углей 25-28 %, серы 0,4-1,0 %, теплота сгорания на горячую массу 6,8 тыс.ккал/кг. Угли энергетические, условно относятся к марке коксовых. Месторождени изучено слабо. До глубины 450 м запасы оцениваются в 300 млн.т, из них 150 млн.т (балансовые) могут быть отработаны открытым способом при коэффициенте вскрыши до 10 $м^3$/т, в том числе 38 млн.т на наиболее изученном западном крыле синклинали при коэффициенте вскрыши 5-7 $м^3$/т. Угли Самайсорского месторождения, как и угли месторождения Борлы, обогащены титаном (до 7000 г/т в золе), цирконием (800 г/т), скандием (140 г/т), иттрием (200 г/т золы). Имеются перспективы расширения запасов месторождения к северо-востоку.



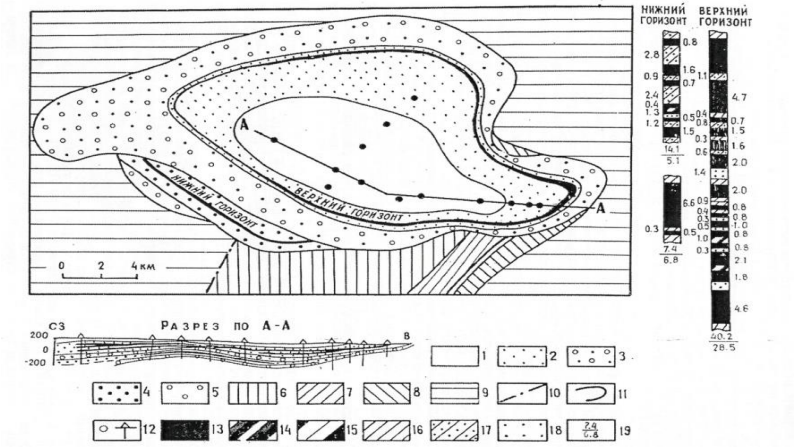
1-Современные отложения, 2- Карагандинская свита, 3- Ашлярская аккудукская ситы, 4-Довизейские образования.

Рисунок 1.3. – Месторождение Самайсор

Месторождение Койтас находится в Еркеншиликском районе Акмолинской области в 215 км в северо-востоку от г. Акмолы. Железнодорожная линия Акмола-Павлодар проходит в

60 км к югу. Открыто и опоисковано в 1958 году геологом М.С. Томко.

Нижнесреднеюрские угленосные отложения, мощностью 450 м, образуют пологую широтно вытянутую синклиналь (15х20 км) с углами падения пород на крыльях 3-8. Северо-западное крыло структуры по геофизическим данным предположительно срезано крупным разломом (рис.1.4).



1. Верхнеюрские отложения. Свиты: 2. Михайловская. 3. Кумыскудукская. 4. Дубовская. 5. Саранская. 6. Кирейская. 7. Карагандинская. 8. Ашлярикская и аккудукская. 9. Довизейские отложения 10. Тектонические нарушения 11. Угольные пасты. 12. Разведочные скважины. 13. Уголь. 14. Углистый аргиллит. 15. Слабоуглистый аргиллит. 16. Аргиллит. 17. Алевролит. 18..Песчаник.

Рисунок 1.4. – Месторождение Койтас (по В.М. Бекману и Л.И. Лыкову)

Угленосная толща содержит два угольных горизонта сложного строения. Нижний угольный горизонт, мощностью 17-46 м (угля 7-19 м), представлен 2-8 угольными пластами и пропластками, мощностью от 0,25 до 8 м. Верхний угольный горизонт более мощный, содержит до 14 пластов и пропластков угля мощностью 0,2-4,9 м. Общая мощность горизонта

колеблется в пределах 18-74. К бортам месторождения угольные пласты выклиниваются или, утоняясь, теряют рабочую мощность.

Угли месторождения бурые ($Б_2$), матовые и полуматовые, с линзами и прослоями фюзена. Зольность угля изменяется от 12-37 (нижний горизонт) до 9-30 % (верхний горизонт), влажность аналитическая 12-29 %; угли малосернистые и малофосфористые. Запасы углей до глубины 300 м оцениваются в 1,3 млрд.т, в том числе около 400 млн.т пригодны для открытой отработки со средним коэффициентом вскрыши 7 $м^3$/т.

Восточно-Уральское (Мамытское) месторождение, являющееся частью Орского буроугольного бассейна, находится в Актюбинской области на левобережье р. Орь, в 38 км восточнее железнодорожной линии Орск-Кандагач и в 150 км северо-востоку от г.Актобе.

Углепроявления на берегах р. Ори известны с 30-х годов прошлого столетия, но промышленные залежи углей впервые были обнаружены в 1951 году геологами треста месторождении детально разведано 24 и предварительно 5 участков. Участки западной части месторождения именуются Восточно-Уральскими, восточный – Первомайскими и отличаются качественной характеристикой углей. Размер месторождения в разведанных контурах составляет 25×30 км (рис.1.5).

Угленосные отложения среднеюрского возраста залегают почти горизонтально на размытой поверхности рэт-лейасовых и более древних образований и содержат до 30 пластов и пропластков угля, из которых 23 имеют рабочую мощность и объединяются в три угольных горизонта. Мощность продуктивной среднеюрской толщи около 400 м. Нижний угольный горизонт представлен 4-8 угольными пластами, из которых рабочей мощности (1-2 м) достигает один, реже два пласта.

Средний горизонт – самый угленасыщенный содержит до 10-15 пластов и пропластков угля, из них три пласта являются наиболее мощными и выдержанными. Мощность их достигает участками 6-8 м, утоняясь в северном и южном направлениях до 0,3-0,4 м.

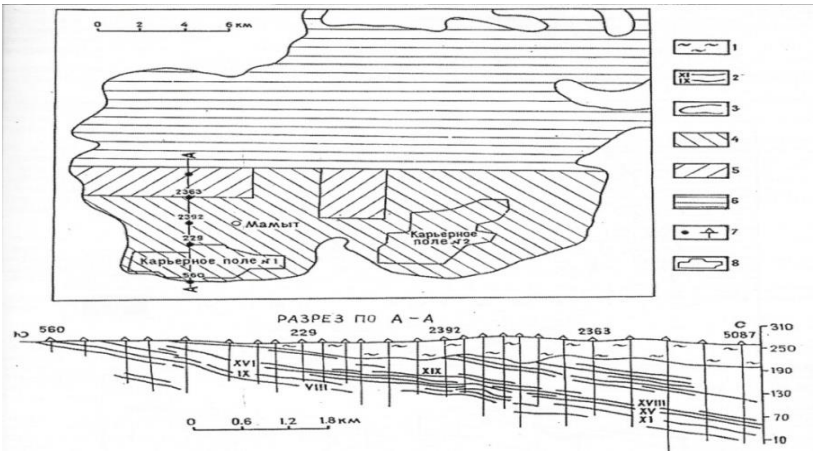
Верхний угольный горизонт на ограниченных участках заключает 3-4 рабочих пласта угля от 1 до 3 м. Почти все угольные пласты имеют сложное строение. Маркирующими в разрезе считаются пласты VIII, VII, основными целевыми пласты I, VI, VIII, IX, XVIII, в которых заключена половина всех запасов месторождения.

Угли месторождения бурые, гумусовые, невысокой степени углефикации ($Б_2$). Зольность колеблется от 13-26 % на Первомайских участках до 14-32 % на Восточно-Уральском. Естественная влажность углей достигает до 53 %, аналитическая 10-15 %; сернистость высокая (до 2 % и более), особенно в западной части месторождения. Теплота сгорания на горячую массу изменяется от 4,8-6 тыс. ккал/кг (Восточно-Уральский участок) ло 6-6,5 тыс.ккал/кг (Первомайский участок).

По пробам из шурфов и рассечек выход битумов составил 3-4,6 % , а гуминовых кислот 27-44 %. Зола углей легкоплавкая, содержит до 1 % диоксида титана, повышенные содержания CaO (13,5 %), P_2O_5 (1,7 %) и других окислов и может быть использована как для раскисления почв, так и в качестве микроудобрения.

Благоприятные палеографические условия формирования углей позволяют предполагать о возможности обнаружения в их золах повышенных концентраций, кроме ванадия, титана, кобальта, благородных металлов (золота, платиноидов).

Общие запасы углей месторождения до глубины 650 м составляют 1486 млн.т, в том числе разведанные 1426 млн.т, часть из них приодна для открытой отработки на площади 36,5 км^2. На трех подготовленных участках возможна добыча более 4 млн.т угля в год углеразрезами. Близость месторождения к крупным горно-рудным предприятиям и промышленным центрам делает быстрейшее его совоение своевременным и актуальным. Угли могут быть использованы только как энергетическое сырье с последующей утилизацией золошлаковых отходов.



1.Глины неоген-четвертичные, 2. Угольные пласты и их индекс, 3. Контур пласта рабочей мощности, 4.Площади детальной разведки, 5.Площади предварительной разведки, 6.Поисковые участки, 7.Разведочные скважины, 8.Контуры карьерных полей.

Рисунок 1.5. – Восточно-Уральское (Мамытское) месторождение

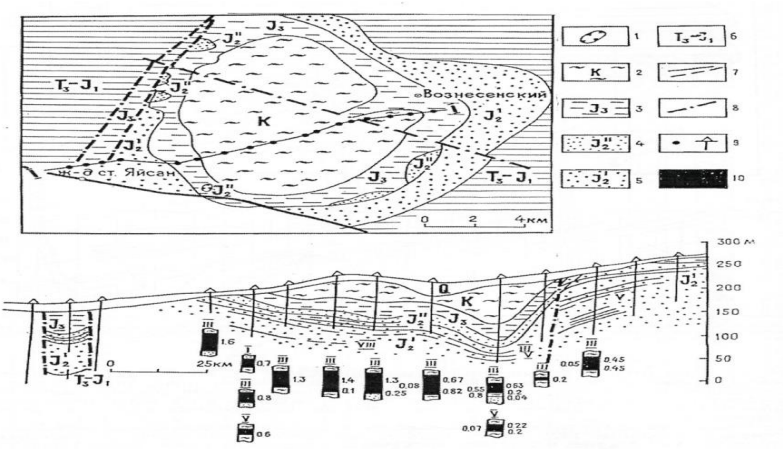
Месторождение Яйсан является одним из крупных и хорошо изученных в Урало-Каспийском буроугольным бассейне и расположено в его северной части в 90 км к северо-западу от г. Актобе. Вблизи проходит железнодорожная магистраль Уральск-Ташкент. Месторождение открыто в сороковых годах текущего столетия геологами треста «Южуралуглеразведка» и Южно-Уральского геологического управления (К.Ф. Абрамович, К.Я. Бабич, П.С. Галкин, И.И. Зяблицкий, Е.П. Силивря и др.)

Юрские угленосные отложения месторождения выполняют изометричное мульдообразное углубление размером 15х20 км (рис.1.6).

В среднеюрской илекской свите (мощностью 100-200 м) установлено более 10 пластов и пропластков угля, из которых наиболее выдержанными являются пласты III и V (в Урало-Каспийском бассейне индексация пластов идет сверху вниз), мощность которых колеблется, соответственно, в пределах 0,4-1,8 м и 0,6-1,7 м. Мощность остальных пластов варьирует в

широких пределах и редко достигает рабочей мощности (пласт 1-0,75 м).

Угли месторождения (как и всего бассейна в целом) относятся к бурым средней стадии углефикации (Б2). По петрографическому составу представлены преимущественно фюзенолитами. Зольность углей в среднем составляет 23 %, рабочая влажность достигает до 40 % (аналитическая влажность 12 %); угли высокосернистые (до 8 %), теплота сгорания (на сухое топливо) 4,8 тыс. ккал/кг. Зола яйсанских углей отличается высоким содержанием щелочей, что весьма благоприятно для производства искусственно облегченных заполнителей зольного гравия, аглопорита.



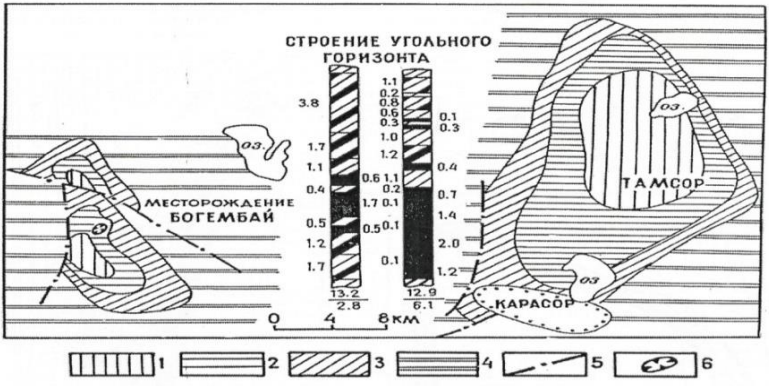
1.Четвертичные отложения (на разрезе). 2. Меловые осадки. 3.Верхнеюрские образования. 4.Средняя юра. 5.Угленосная толща (средняя юра). 6.Верхнетриасово-нижнеюрские отложения. 7.Угольные пласты. 8.Тектонические нарушения. 9.Разведочные скважины. 10.Уголь.

Рисунок 1.6. – Месторождение Яйсан.

Запасы месторождения до глубины 300 м оценены в 142 млн. т, в том числе балансовых 96 млн т. Угли бассейна представляют собой энергетическое топливо, требующее брикетирования. Однако, наличие в золе углей не только Яйсанского месторождения, но и всего Урало-Каспийского бассейна повышенных концен-

траций титана, ванадия, хрома, кобальта и, возможно, других ценных элементов-примесей (например, золота, платиноидов, о чем свидетельствуют благоприятные палеогеографические условия) выдвигает их в разряд перспективных для комплексной утилизации. Необходимо проведение более детальных геохимических исследований углей Урало-Каспийского бассейна.

Месторождение Тамсор расположено в 30 км к востоку от месторождения Богембай, относится к Ерментаускому району Акмолинской области. Железнодорожная магистраль Павлодар-Акмола проходит в 90-100 км южнее. Угленосные отложения карбона были закартированы в 1930-32 гг. В. Земляковым и А. Балушевым. В 1939-40 гг. трестом «Каззолото» был пройден ряд шурфов, из которых было добыто 14 тыс. т угля, и одна скважина. Угленосные отложения образуют крупную, вытянутую в меридиональном направлении синклинальную складку размером 20 х 45 км (рис. 1.7), на восточном крыле которой в основании карагандинской свиты вскрыт сложный пласт угля мощностью до 3,5 м.



Свиты: 1-Кирейская, 2-Карагандинская, 3- Ашлярикская и аккудукская, 4-Довизейские образования, 5-Тектонические нарушения, 6-Углеразрез.

Рисунок 1.7. – Схематическая геологическая карта месторождений Богембай, Тамсор и Карасор.

На западном крыле отмечены два пласта невыясненной мощности. Зольность угля 38-42 %, теплота сгорания сухого угля

4-5,7 тыс. ккал/кг. Запасы, подсчитанные на небольшой площади в средней части синклинали, оцениваются в 18 млн. т. Месторождение не изучено. Запасы углей, при учете всей площади распространения отложений карагандинской свиты, могут составить сотни миллионов тонн. В южной части Тамсорской синклинали известно месторождение бурых углей Карасор юрского возраста с запасами более 60 млн. т. Здесь вскрыто три пласта угля мощностью 4-6; 2,5 и 1 м, с зольностью около 9 %.

Месторождение Тюменьсор, открытое в 1879 г., расположено в Ерментауском районе Акмолинской области, в 160 км восточнее г. Акмола. Угленосные отложения карагандинской свиты, распространенные на площади около 10 км^2 в небольшой мульде северо-восточного простирания, содержат в низах угольный горизонт 10-метровой мощности с одним пластом угля в 0,8-1 м, залегающий на глубине до 100 м. Зольность угля 36 %, содержание серы 0,6 %, теплота сгорания горючей массы 7,5 тыс. ккал/кг. Угли каменные, жирные, запасы оцениваются в 9 млн. т. Месторождение слабо изучено, но относится к бесперспективным из-за малых размеров.

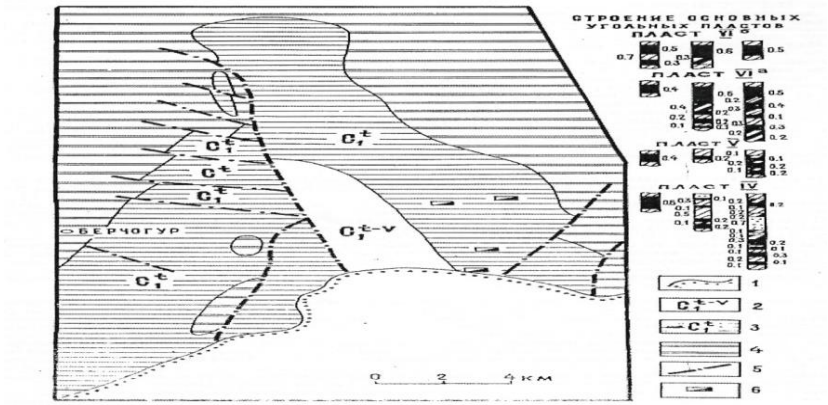
Месторождение Берчогур. Единственное каменноугольные месторождение Западного Казахстана расположено в Челкарском районе Актюбинской области. С северо-запада на юго-восток оно пересекается железнодорожной линией Оренбург-Ташкент. Месторождение открыто в 1881 г. топографом Родионовым.

Изучением его занимались С.Н. Никитин, М.М. Пригоровский, Б.Л. Афанасьев, Б.А. Чухин, М.Л. Альбовой, А.А. Петренко, А.Л. Яншин, Е.А. Балашова, В.Д. Андриевский. Детальные разведочные работы были выполнены в середине сороковых годов (С.С. Добрынин, В.Л. Малютин, В.И. Ратнер). В 1940 г. на месторождении был заложен ряд мелких шахт.

Угленосные отложения турнейского возраста (берчогурская свита) мощностью 300-450 м заполняют одноименную синклиналь, южная часть которой перекрыта мощной толщей мезозоя и кайнозоя (рис.1.8).

Угленосность свиты сильно меняется по площади. В пределах спокойного и наиболее изученного восточного крыла синклинали

в разрезе свиты заключено до 20-25 пластов и пропластков угля мощностью 0,1-1,5 м, из которых только пять (I, IV, V, VIa и VIб) имеют рабочую мощность 0,6 м и более.



1.Отложения мезозоя и кайнозоя. Свиты: 2.Карабулакская. 3.Берчогурская (угленосная) и жангаинская. 4. Декарбоновые отложения. 5.Тектонические нарушения. 6.Старые шахты.

Рисунок 1.8 – Месторождение Берчогур

Угли каменные, газовые, отчасти жирные, дают спекшийся коксовый королек, зольные (25-42 %); теплота сгорания горючей массы 5,5-8,5 тыс. ккал/кг.

Запасы оцениваются в 10 млн. т как забалансовые. Месторождение, особенно сложное тектонически западное крыло и перекрытое молодыми осадками южное продолжение синклинали, изучены крайне слабо. Месторождение не имеет промышленного значения, но в связи с дефицитом топливного сырья в крае может служить местной топливной базой.

Урало-Каспийского буроугольный бассейн расположен в восточной части Прикаспийской впадины, занимает площадь 150000 км^2 и охватывает восточную половину Уральской, большую часть Атырауской и запад Актюбинской областей. В его пределах расположены города Актобе, Атырау, Уральск; с северо-запада на юго-восток бассейн пересекается железной

дорогой Уральск-Ташкент и с северо-востока на юго-запад-железной дорогой Орск-Атырау.

В пределах бассейна известно более 100 месторождений и проявлений угля, среди них наиболее крупные: Курашасай, Яйсан, Южно-Мортыкское, Алга, Актюбинское, Шубаркудук, Жаксымай, Кендыбай и др.и Сольилецкое. Веселовское, Каинсай, Высоковское и др. за пределами Республики Казахстан.

Первые упоминания об угленосных отложениях бассейна относятся к прошлому столетию (К.Сади, Антипов Первый, А.П. Карпинский, К. Иордан). В годы Великой Отечественной войны отдельные месторождения бассейна (Южно-Мартыкское, Алга, Аксу, Шубаркудук, Курашасай) разрабатывались и служили местной топливной базой. В 1941-1952 гг. трестом ««Южуралуглеразведка» и Южно-Уральским геологическим управлением были проведены наиболее широкие и детальные поисково-разведочные работы, приведшие к открытию новых месторождений (Яйсан, Мортык, Каинсай и др.)

Угленосность бассейна связана с триасовыми (курашасайская свита) и среднеюрскими (илекская свита) отложениями. Имеющиеся в нижней юре пласты и пропластки рыхлых фюзеновых углей практического значения не представляют.

Из более чем 100 месторождений угля бассейна около 10 месторождений разведано (Курашасай, Шубаркудук) или детально опоисковано. Общее число угольных пластов в пределах отдельных месторождений изменяется от 3 до 10, иногда достигая 23-24 (месторождения Яйсан, Жолдыбай). Число рабочих пластов чаще не более 1-3. Средняя мощность рабочих пластов редко превышает 1 м, колеблясь в пределах 0,1-4,3 м, редко 9,5 м (месторождение Доссор).

В южной части бассейна все месторождения юрского возраста располагаются на крыльях или вершинах соляных куполов, причем установлено, что под центральной частью купола пласты угля наиболее мощны и сближены, тогда как на крыльях мощность рабочих пластов резко уменьшается, а остальные пласты выклиниваются.

Угли Урало-Каспийского бассейна изучены недостаточно полно. Более детальная характеристика качества углей дается для северной части бассейна. В южной его части зольность

колеблется в пределах 21-46 % в северных месторождениях (Курашасай, Шубаркудук) и 8-36 % в южных (Сагиз, Жиря-Берищенское, Доссор, Жолдыбай и др.). Зольность товарного угля на месторождении Курашасай достигала 50-55 %. Рабочая влажность углей 12-20 %, теплота сгорания на горючую массу 5-7 тыс. ккал/кг.

Угли высокосернистые, марки $Б_2$, имеют повышенную склонность к самовозгоранию, легко брикетируются, но брикеты не водостойкие. В золе углей отмечаются высокие концентрации титана (содержание диоксида титана достигает 2,6 %). Общие запасы бассейна составляют 1474 млн. т, в том числе разведанных 142 млн. т.

Несмотря на сравнительно низкое качество углей и относительно сложные горно-геологические условия эксплуатации, в пределах Урало-Каспийского бассейна имеются участки, пригодные для открытой разработки.

По данным бывшего Всесоюзного угольного института (ВУГИ), в южной части бассейна можно выделить 15 небольших участков в пределх месторождений Жаксымай, Жиря-Берищенское, Кулсары, Тюлеген, Кандыбай, Кызылкудук и Женгельды для открытой разработки с суммарной годовой добычей до 5 млн. т. Однако, необходима постановка специальных разведочных работ. Добыча углей в бассейне даст возможность создать в регионе собственную топливно-энергетическую базу.

Учитывая высокие концентрации в золе углей ряда ценных компонентов (титана, ванадия и других элементов, возможно также и благородных, о чем свидетельствуют благоприятные палеогеографические условия торфонакопления), возможна и утилизация золы ТЭЦ.

Месторождение Кызылкаспак-Аиржал, самое крупное в Мангышлакской группе, расположено в Мангистауском районе Мангистауской области, в 150 км к северу от г.Актау, в западной части Мангышлакского Каратау. Кроме этого месторождения, в группе известны еще 10 месторождений и значительное количество углепроявлений, которые цепочкой вытянуты вдоль Центрально-Мангышлакской мегантиклинали с северо-запада на юго-восток на протяжении 330 км.

Первые сведения о юрских угленосных отложениях Мангышлака известны с середины прошлого столетия. В XX в. изучением угленосности региона занимались В.В. Мокринский, М.В. Баярунас, А.П. Ильина, Н.П. Луппов. Разведка месторождения проводилась геолого-разведочной конторой комбината «Донбассугуолҷь» (геолог Б.П. Бабин).

В 1939 г. на месторождении было заложено 6 наклонных шахт и одновременно проводилась под руководством А.А. Бакирова доразведка шахтных полей.

Угленосная (среднеюрская) толщв месторождения содержит один рабочий пласт угля (Главный), мощность которого колеблется в пределах 0,8-1,2 м (среднее 0,8 м). Пласт простого строения. Угли бурые, высокой степени углефикации ($Б_3$), гумусовые, малозольные (6-13 %), малосернистые. Теплота сгорания сухой массы 4,5 тыс. ккал/кг. Угли самовозгораемые. Золы углей характеризуются повышенными концентрациями бериллия (до 0,03 %), цинка (до 1 %) и редкоземельных элементов, что требует дальнейшего изучения углей. Общие запасы месторождения до глубины 600 м составляют 66 млн. т, в том числе разведанные до глубины 300 м 43 млн. т.

Месторождение Белоярское расположено в Акмолинской области, в 105 км на восток от г.Акмолы, открыто в 1934 г. (Г.М. Великовская). С целью поисков бокситов на месторождении проведены поисково-разведочные работы (Е.В. Дружинин). В палеогеновых отложениях среди плотных глин под бокситами вскрыты два пласта бурых углей, мощностью 0,5-11 м (Верхний) и 11-40 м (Нижний).

Расстояние между пластами изменяется от нескольких дециметров до 50 м. Угли бурые, рыхлые, землистые, марки $Б_1$, с линзами глины. Зольность 32-45 %, аналитическая влажность 8-10 %. Запасов ориентировочно около 2 млн.т. Месторождение непромышленное.

Месторождение Савинковское приурочено к северной расширенной части Савинковско-Кызылтальской впадины размером 28 х 17 км и глубиной 300-600 м. Территориально входит в Есильский район Акмолинской области. Изучено на стадии поисково-оценочных работ.

В угленосной кушмурунской свите мощностью 126 м вскрыто 2-3 пласта угля, а дузбайская, сохранившаяся от размыва лишь на небольшом участке вблизи восточного борта, содержит также три пласта мощностью от 0,8 до 1,5 м.

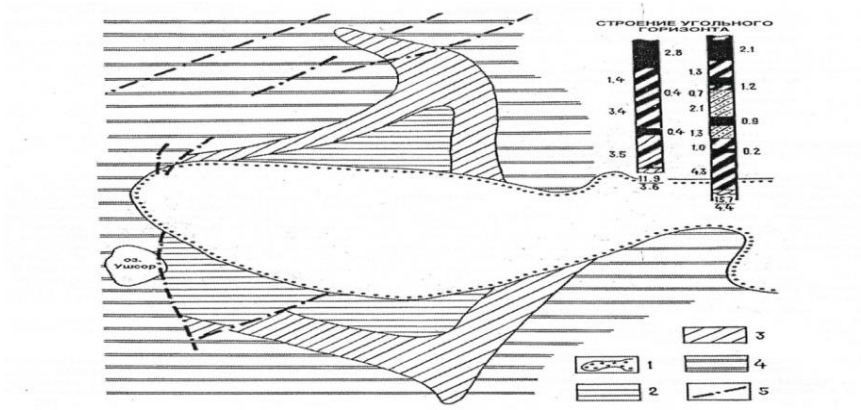
Суммарная мощность пластов угля в пределах месторождения составляет от 3 до 11 м (суммарная рабочая мощность 7 м). Угли бурые, с зольностью 14 % и теплотой сгорания сухого топлива около 6 тыс.ккал/кг.Запасы утверждены по категории C_2 в количестве 492 млн.т.

Южнее Савинского месторождения, в узкой части Савинковско-Кызылтальской впадины, выделяется Шолакащинский участок (месторождение) с сходными условиями залегания угольных пластов. Запасы углей здесь в интервале глубин 100-300 м оцениваются в 91 млн.т.

Месторождение Ушсор расположено в Ерментауском районе Акмолинской области, в 185 км к северо-востоку от г.Акмола и приурочено к небольшой мульде (10 х 12 км), в пределах которой несколькими скважинами вскрыты карбоновые отложения. Западное крыло мульды крутое, срезано крупным разломом, остальные крылья пологие (рис.1.9). Открыто в 1956 г. геологами Р.К. Габиовым и Ш. Бахтеевым.

В основании угленосной карагандинской свиты залегает угольный горизонт (12-16 м) с одним пластом угля мощностью 3-5 м. Свита перекрывается юрской толщей мощностью 75 м, в которой заключено три пласта бурого угля толщиной 0,7-5,5 м. Зольность карбоновых углей 26-40 %, содержание серы 0,7 %, фосфора 0,02 %, теплота сгорания горючей массы 8,5 тыс.ккал/кг. Уголь относится к марке Ж (жирных), отдельные прослои обладают хорошей спекаемостью. Зольность юрских углей 21-44 %, теплота сгорания горючей массы 6,2-7,2 тыс.ккал/кг, серы общей 0,4-1,4 %. При полукоксовании выход смолы составил 5,4-12 % (на горючую массу). Уголь относится к марке $Б_3$.

Месторождение изучено крайне слабо, поэтому запасы не подсчитывались. Ориентировочно они могут быть оценены в 300 млн.т и более. Месторождение непромышленное, может иметь значение для местных нужд.



Свиты: 1.Контур распространения юрских отложений. 2.Карагадинская. 3.Ашлярикская и аккудукская. 4.Довизейские образования. 5.Тектонические нарушения.

Рисунок 1.9. – Месторождение Ушсор

Месторождение Койтас каменноугольное расположено на площади одноименного буроугольного месторождения, в 205 км к северо-востоку от г.Акмолы. Промышленнач угленосность карбоновых отложений региона была установлена геологами Майкаинской экспедиции Центрально-Казахстанского геологического управления (Д.Ф. Гордиенко и В.И. Негодюк) в 1967-1969 гг.

В основании карагадинской свиты выявлен сложный угольный горизонт суммарной мощностью 20-30 м при толщине угольной массы около 10 м. В нем выделяются 2-3 угольных пласта мощностью 4-6 м (угольной массы 1-4 м), из которых лучшим является нижний. По единичным анализам зольность угля 32-45 %. Площадь развития угленосных осадков не определена, вполне вероятно, что они простираются далеко на юг под покровом молодых отложений и соединяются с продуктивной толщей Самайсорского месторождения. В этом случае, при значительной площади развития угленосных отложений, запасы углей для могут исчисляться многими сотнями миллионов тонн. Предварительно запасы углей для площади 20 км^2 и глубины 300 м оценены в 300 млн.т как

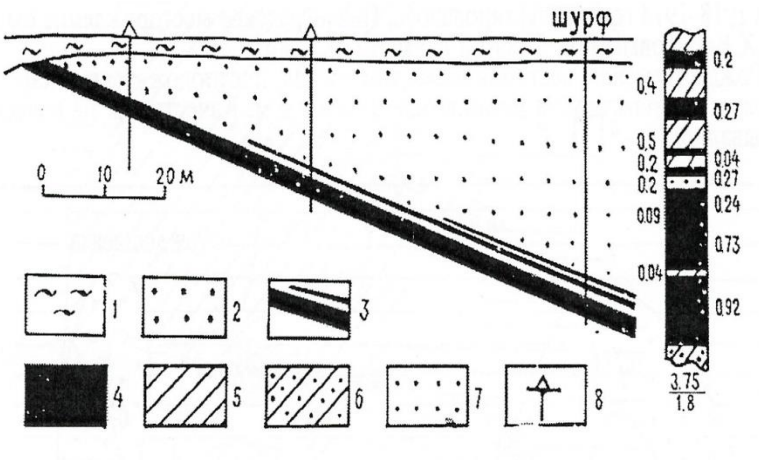
забалансовые по горно-техническим условиям. Месторождение нуждается в оценке, так как могут быть выявлены участки, пригодные для открытой отработки.

Месторождение Акмола находится на территории г.Акмола. Известно с конца прошлого столетия. Разведывалось в 1930-1944 гг. геологами К.М.Дворцовой, Г.А.Бабаевым, В.Г.Борисевичем, Ф.И.Лифшицем и др.

Месторождение приурочено к южному крылу крупной Первомайской синклинали (рис.1.10). Угленосная карагандинская свита заключает угольный горизонт мощностью до 10 м, в основании которого фиксируется сложный угольный пласт мощностью около 3 м (угля до 1,5 м). Зольность угля 30-50%, теплота сгорания горючей массы 6,5-8,5 тыс.ккал/кг. Угли каменные, марки К (коксовые), слабо спекаются. Запасы до глубины 600 м оцениваются в 76 млн.т. Отработка углей возможна только подземным способом.

Из других месторождений, относящихся к Тенизской группе, можно отметить Максимовское, известное с прошлого столетия, и Первомайское, открытое в 1939 г. На этих месторождениях в разное время в небольших масштабах велась подземная добыча угля.

Месторождение Максимовское расположено в 30 км к северо-западу от г.Акмолы. В низких угленосной (карагандинской) свиты, в толще углистых пород мощностью до 10 м заключен сложный угольный пласт мощностью 1-3 м (угля 1,5 м). Угли спекаются и относятся к марке Ж (жирные), малосернистые, зольные (28-41 % золы). Запасы до глубины 1200 м оценены в 108 млн.т. Первомайское месторождение, выделямое в северной части одноименной синклинали, отстоит от г.Акмолы на 70 км к северу. Эксплуатировалось с 1940 по 1968 гг. для нужд рудника Жолымбет. В основании 10-метрового угольного горизонта в карагадинской свите присутствует сложный относительно устойчивый угольный пласт до 1-3 м мощности (угля 2,4 м). Зольность углей 42-45 %, содержание серы 2 %, теплота сгорания горючей массы 7,7 тыс.ккал/кг. Угли спекаются, марки Ж. Запасы до глубины 1800 м подсчитаны в количестве 60 млн.т.



1.Четвертичные глины, пески. 2.Угленосная толща. 3.Угольные пасты. 4.Уголь. 5.Аргиллит. 6.Алевролит. 7.Песчаник. 8.Разведочные скважины.

Рисунок 1.10. – Геологический разрез и строение угольного горизонта Акмолинского месторождения

1.2. Физико-химический и петрографический состав углей

Свойства углей, в конечном счете, целиком и полностью определяются его физической и химической структурой. Физическая структура отражает порядок построения сложных больших молекул. Все физические свойства и их изменения при нагревании, а также поведение угля в различных процессах обусловлены физической структурой угля. Химическая структура углей даже одной степени углефикации показывает больше различий, чем сходства. Физическая же структура угля, наоборот, показывает больше сходства, чем различий, и закономерно изменяется со степенью углефикации. Большинство физических параметров показывает экстремальное значение содержания углерода при 85-90 % [7], т.е. вблизи перехода от каменных углей к антрацитам. Измерение многих физических параметров угля проводилось с практической точки зрения. Так, в практике измельчения угля важны твердость, хрупкость, истираемость и сопротивление удару. Также всем углям в той или иной мере присуща пористость. Свободный объем и строение пор

оказывают огромное влияние на поведение угля в различных процессах.

Физико-химические свойства углей определяются их структурой, составом, степенью метаморфизма. Основные физико-химические свойства углей – плотность, пластичность, упругость, прочность, сыпучесть, физическая структура. К оптическим свойствам углей относятся цвет, блеск, отражательная способность, коэффициент преломления, абсорбция и дифракция излучения.

Угли характеризуются также электрическими, магнитными (электропроводность, диэлектрическая постоянная, димагнитная восприимчивость, парамагнитный резонанс) и термическими свойствами (теплопроводность, удельная теплоемкость, растяжимость при нагреве). Знание физико-химических свойств углей позволяет определить оптимальную технологию их переработки.

Химическое строение угля является объектом исследований более 100 лет. Использование множества физико-химических методов позволило получить обширную качественную и количественную информацию о природе структурных фрагментов органической массы угля (ОМУ).

Для оценки углей в качестве сырья для различных технологических процессов важно учитывать структуру и химические свойства их органической массы, так как именно этими факторами определяется реакционная способность углей.

Все угли состоят из органической массы и минеральной составляющей [8]. Органическая масса включает углерод, водород, кислород, серу и азот. Негорючая часть угля состоит из влаги и минеральных веществ. Последние включают карбонаты, силикаты, фосфаты, сульфаты, сульфиды металлов (Fe^{+2}, Fe^{+3}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Al^{+3}, Na^{+} и др.) Согласно квалификации, принятой в СНГ [9], угли делятся на три класса: бурые, каменные и антрацит.

Известно [10], что химическая структура углей состоит из поликонденсированных ароматических колец, соединенных различными связями. В процессе карбонизации углей содержание ароматических колец увеличивается. С повышением степени метаморфизма угля более активно протекают процессы поликонденсации и уголь теряет основные характеристики, важные для процесса переработки: пластичность, растворимость

и т.д. Химический состав ОМУ, содержание серы, влаги и золы в углях приведены в таблице 1.1.

Как следует из таблицы 1.1, содержание углерода возрастает от 70 до 95 масс. % в буром угле и антраците, соответственно. Содержание водорода и сумма кислорода и азота уменьшается от 5,5 до 2,0 масс. % и 24,5 до 3,0 масс. %. Зольность углей изменяется незначительно, наибольший выход летучих веществ и наименьшая теплотворная способность характерна для бурого угля.

Таблица 1.1

Состав углей

Уголь	**ОМУ,%**			**Сера, %**	**Влага, %**	**Зола,%**	**Выход летучих, %**	**Теплотв. способн. высшая, КДж/кг**
	C	**H**	**O+N**					
Бурый	70,0	5,5	24,5	2-3	До 50	4,0	45-55	25550
Каменный	82,0	5,0	13,0	2-6	3-8	6,0	8-50	33920
Антрацит	95,0	2,0	3,0	1-2	1,3	6,0	8	33500

Количество серы колеблется от 1,0 до 6,0 масс. %. Сера является примесью, содержание которой существенно влияет на выход и качество получаемых продуктов при переработке углей. Различают сульфидную, сульфатную и органическую серу. Содержание серы определяется геофизическим происхождением угля и не зависит от степени углефикации.

Основная масса серы (около 60 %) приходится на долю нереакционноспособных гетероциклических структур.

Наиболее распространенными представлениями о путях накопления серы в углях являются гипотезы Юровского, по которым сера в углях образуется:

1.Взаимодействием растворимых солей железа с растворимыми сульфатами с образованием $FeSO_4$;

2.Восстановлением $FeSO_4$ сульфат-редуцирующими бактериями до H_2SO_4.

Наиболее вероятной схемой образования пирита, по мнению автора, является следующая:

$$2FeSO_4+3H_2O \rightarrow 2FeS_2+H_2SO_4+4H_2O$$

Свободная сера, вступая во взаимодействие с органическим веществом угля, является одним из основных источников образования органической серы. Такой пусть накопления серы может быть принят для угольных бассейнов параллического типа, то есть в прибрежных лагунных солоноватых болотах, имеющих связь с морскими водами, содержащими сульфиды.

Минеральная часть углей (зола) делится на внутреннюю и внешнюю. Внутренняя связана с органической частью угля гуминовыми кислотами (бурые угли) или высокомолекулярными полимерами непредельных кислот (каменные угли). Внешняя минеральная часть – механические примеси, которые заносятся в уголь в процессе его образования извне водными потоками, ветром и т.п.

Состав минеральной части углей как внешней, так и внутренней сильно изменяется во времени за счет выщелачивания водой. Анализ золы Борзасского и Черемховского месторождений угля показал, что основную часть составляет SiO_2 – 60-65, Al_2O_3 – 16-23, Fe_2O_3 – 7-11, CaO – 2-4, MgO – 1,5-2, SO_3 – 1-4 масс. %. В угольной золе присутствуют также редкие элементы (германий от 0,01 до 0,5 масс. %), которые являются катализаторами при гидрогенизации, а также бор, кобальт (0,1-0,2), галлий (0,5), бериллий (0,1 масс. %).

Возможно также наличие Ag, Au, Pt, Mo, Sn, Zr. Из 90 элементов, присутствующих в земной коре, 60 элементов встречаются в каменных углях. При гидрогенизации углей соли щелочных и щелочноземельных металлов являются ядами, а соединения Mo, Sn, Zr, Fe, Co, Ni – катализаторами.

Таким образом, зная химический состав минеральной части углей, в некоторых случаях, гидрогенизацию можно осуществлять без дополнительного введения катализатора.

Содержание углерода в углях изменяется от 57,4 до 83,9 масс. %, водорода от 3,9 (Кендерлык, РК) до 6,4 масс. долей, % (Тайхено, Япония). Содержание азота и серы во всех углях примерно одного состава, а кислорода изменяется от 3,1 (Eucasam, США) до 34,6 масс. % (Ишикари, Япония).

Широко варьируется концентрация минеральной составляющей углей (A^d , масс. %) – от 1,6 до 15,2. Содержание летучих (V^{daf}, масс. %) для всех углей изменяется незначительно. Гидрогенизация углей, представленных в таблице 1.2, осуществлена на лабораторных и укрупненных установках. Выход синтетических жидких продуктов (СЖП) на ОМУ составляет от 70 до 90 масс. % в зависимости от условий гидрогензации.

Более широко, в географическом смысле, химический состав углей приведен в таблице 1.2.

Таблица 1.2

Химический состав в углей различных месторождений

Страна	Месторождение	Химический состав,масс. %					A^d, масс. %	W_t, масс %	V^{daf}, масс. %	H/C масс. %	литра
		C	H	N	O	S					
Япония	Ишикари	57,41	5,61	2,09	34,59	0,30	-	-	-	1,17	[11]
	Яллоури	67,23	4,34	0,95	27,24	0,24	-	-	-	0,77	[11]
	Тайхеио	76,87	6,37	1,32	-	0,29	14,84	-	-	-	[12]
США	Sainte-Fortaine	83,90	5,70	1,0	$\sum O_2$ +S=7,8		2,40	-	37,5	-	[12]
	Faulguemont	79,20	5,30	1,10	$\sum O_2$ + S=114		1,60	-	-	0,96	[13]
	Битоми-Нозный (Eucasaw)	71,10	5,20	1,60	3,1	7,1	-	-	-	0,88	[14]
Россия	КАБ, Ирша-Бородинское Месторождение	72,56	4,92	0,87	-	0,25	7,80	-	48,50	0,81	[15]
Казахстан	Экибастуз	76-84	5-6	-	2,2	0,5-0,8	34-47	5-11	26-27	-	[16]
	Шубаркуль	73,90	4,87	0,70	-	0,42	8,77	8,77	36,12	0,79	[16]
	Кендерлык	65,20	3,90	1,70	13,50	0,25	15,20	13,9	38,20	-	[16]

Страна	Месторождение	Химический состав,масс. %					A^d, масс. %	W_t, масс %	V^{daf}, масс. %	H/C масс. %	литра
		C	H	N	O	S					
	Мамыт	73,06	4,71	-	-	0,34	10,31	9,00	34,82	0,77	[17]
A^d – зола сухого состояния, W^t – влага общая, V^{daf} – летучие вещества сухого беззольного состояния.											

Таким образом, химический состав, зольность, влажность и содержание летучих веществ зависит от месторождения угля. Эти факторы, как следует из таблицы 1.2, оказывают влияние на условия гидрогенизации углей и степень конверсии органической массы.

Органическая масса углей как было установлено при исследовании их структуры различными физико-химическими методами, неоднородна [18, 19]. Предложена номенклатура гумусовых углей, состоящая из четырех макроскопических различающихся типов: витрен и кларен для блестящего угля, дюрен для матового угля и фюзен для мягких включений.

Согласно номенклатуре, принятой СНГ для гумусовых углей [20], микрокомпоненты,каждый из которых морфологически сравнительно однороден, делятся на группы: витринита, фюзинита и лейптинита.

Витринит – блестящий уголь, однородная бесструктурная масса и теллинит (структурный витрен) с четкой структурой древесной ткани.

Фюзинит – микрокомпонент, входящий в мягкие прослойки угля и характеризуемый клетчатой структурой с пустыми или заполненными минеральной частью обугленными клетками.

Лейптинит – экзинит (споры), кутинит (кутикула), гелинит (пыльца), резинит (смоляные тельца), суберинит (кутинизированные волокна).

Микрокомпоненты группы лейптинита отличаются от витринита повышенным содержанием водорода и алифатического углерода по сравнению с ароматическим. Как отмечается в [19], чем больше в угле витринита, тем больше процент снижения ОМУ. Кроме того, наиболее благоприятным является соотношение С/Н в сырье от 8 до 16.

Анализ литературных данных о пригодности углей различных месторождений для процесса гидрогенизации приведен в [21]. Заслуживает внимание работа [22], в которой показано, что основными показателями пригодности угля для гидрогенизации является степень метаморфизма (угли с отражательной способностью. R_0 от 0,30 до 0,85 %, содержащие суммарный состав лейптинита не менее 80 %, при атомном соотношении H/C не более 0,6).

Зольность угля должна составлять не более 12 %. Эти угли содержат 65-85 % углерода и 6 % водорода при выходе летучих веществ более 35 %.

В работе [13],выполнено специальное исследование по влиянию петрографического состава углей на выход продуктов гидрогенизации. Опыты проведены в 18 $дм^3$ автоклаве, частицы угля (1 кг) смешивались со стеклянной ватой, катализатор MoS_2 (1 % от веса угля), давление водорода 2,0 МПа, максимальная температура 693 К. Результаты проведены в таблице 1.3.

Из анализа данных, приведенных в таблице 1.3, следует, что изменение состава витринита от 53 до 84 % и экзинита от 12 до 41 % первого месторождения практически не оказывает влияния на выход жидких продуктов гидрогенизации. Уменьшение содержания витринита в угле второго месторождения приводит к уменьшению выхода жидких продуктов до 56 %. Характерно также, что увеличение концентрации от 18 до 41 % увеличивает выход летучих от 40 до 54 %.

Таблица 1.3

Влияние петрографического состава на выход продуктов гидрогенизации углей

Месторождение угля	Петрографический состав			Зола, %	Летучие на ОМУ, %	Элементный состав на ОМУ, %					Выход продуктов гидрогенизации, %			
	Витринит	Экзинит	Инертенит			C	H	O	N	S	Жидкий гидрогенизат	Газообразные УВ	Органический остаток	H_2O+H_2S+потери
SainteFortain	84	12	4	2,4	37,5	83,9	5,7	7,8	1,0	-	75	<0,3	3,1	27,6
	53	41	6	1,3	53,7	84,4	7,2	6,7	-	-	74	<0,3	4,6	27,1
	88	6	6	2,8	34,8	83,9	5,4	7,7	0,1	0,7	69	<0,3	2,5	22,2
Faulgue mant	74	18	8	1,6	39,6	79,2	5,3	11,4	1,1	-	56	<0,3	9,0	35,0

В работе [13] приведены литературные данные о роли алкильных мостиковых связей в структуре углей при деполимеризации и в масла. С помощью реакции переалкилирования в структуре Канско-Ачинского месторождения определены алкильные мостиковые связи.

Обнаружена зависимость между активностью углей к переалкилированию и выходом жидких продуктов при гидрогенизации угля, что позволяет рассматривать эти связи, наряду с вышеуказанными характеристиками, как структурно-химический параметр оценки пригодности угля для гидрогенизации.

Из вышесказанного следует, что перфографический состав углей сильно влияет на выход жидких продуктов гидрогенизации

углей. Однако, если принять во внимание, что даже в углях одного месторождения изменяется содержание влаги, минеральной составляющей, витринита, то трудно представить чтобы выход жидких продуктов гидрогенизации был одним и тем же. По-видимому, она может колебаться примерно в пределах от 20 до 30 %.

1.3. Термодинамика углей и органических соединений, моделирующих структура угля

Создание экологически чистого производства синтетического жидкого топлива предполагает совершенствование технологии процесса гидрогенизации угля. Для решения этой задачи наряду с экспериментальными исследованиями необходим термодинамический анализ как срья, так и различных путей превращения угля. Такие расчеты необходимо провести для различных классов соединений, содержащихся в угле.

На современном уровне знаний о молекулярной структуре угля целесообразно проводить такое исследование на примере соединений, моделирующих строение структурных элементов угля. В работах [23, 24] исследована термодинамика реакции передачи водорода антрацену при использовании в качестве доноров гидропроизводных нафталина. Рассмотрено влияние содержания водорода в молекуле донора и акцептора на эффективность гидрирования антрацена. В литературе широко известно применение в качестве доноров водорода при ожижении угля тетрадина, декалина и других гидропроизводных нафталина [25]. Авторы [26] рассматривали гидрирование пирена с использованием органических доноров водорода. Наибольшие отрицательные тепловые эффекты характерны для реакций с участием гидронафталина с минимальным содержанием водорода. При данном содержании водорода наиболее эффективны наименее устойчивые изомеры, обладающие максимальной положительной теплотой образования. Такая же закономерность была обнаружена ранее исследовании передачи водорода антрацену [24].

Очень низкое значение константы равновесия (значительный положительный эффект) для реакций с участием декалина

объясняется его большой устойчивостью ($\Delta Hf298=168,97*10^3$ Дж/моль. Исследованы реакции передачи водорода с образованием тетра – и гексагидропроизводных перена [26]. С увеличением содержания водорода растет термодинамическая стабильность гидропроизводных пирена, соответственно возрастает и константы равновесия реакций, т.е. во всех случаях наиболее выгодно образование гидропроизводных с максимальным содержанием водорода.

Таким образом, термодинамический расчет показывает возможность глубокого насыщения водородом пирена при использовании в качестве доноров производных нафталина (например, 1,4-дигидронафталин) является более эффективными донорами, чем молекулярный водород. Однако водород обладает эффективными донорами, чем молекулярный водород. Однако водород обладает большой проникающей способность, что сказывается на кинетике реакции. Молекулярный водород повышает константы равновесия реакции на несколько порядков, т.е. применение комбинированного источника водорода увеличивает эффективность процесса и позволяет осуществить глубокое гидрирование пирена. Такой же результат наблюдает и при гидрогенизации угля в растворе тетралина под невысоким давлением водорода [27].

Таким образом, совместное воздействие водорода и органических доноров позволяет эффективно осуществлять гидрогенизацию угля и регулировать степень его превращения.

В литературе имеется сообщение о гидрогенизации угля в антрацене, фенантрене и их производных с различными содержанием водорода [25, 27]. Реакции протекают наиболее эффективно при использовании ди- и тетрагидроарроматических соединений. Применение гидропроизводных с большим содержанием водорода малоэффективно из-за их большой стабильности.

В условиях разработанного в ИГИ, г. Москва, процесса гидрогенизации твердого топлива в качестве донора водорода используется нефтяная паста или дистиллятные продукты ожижения угля, содержание гидропроизводные различные ароматических соединений [28]. Поэтому представляют интерес исследования термодинамических параметров реакции передачи

водорода при совместном использовании ряда доноров. Гидропроизводные антрацена и фенантрена могут быть весьма активны в реакциях передачи водорода четырехядерными ароматическими соединениями.

Обращаюсь к проблеме ожижения твердого топлива, можно отметить, что различные гидропроизводные антрацена и фенантрена является компонентами природных углей [29]. Следовательно, органическая масса угля может выступать в качестве источника водорода. Поэтому в настоящее время принято рассматривать органическую массу угля как смесь полициклических соединений с преобладанием трех и четырехядерных молекул [29-31]. Авторами [32] было показано. Что при восстановлении кислородсодержащих групп в угле водородом с повышением температуры снижается константа равновесия почти не зависит от температуры. Поскольку известно, что в присутствии катализатора возможно ускорение реакции передачи водорода, это создает предпосылки для разработки технических путей ожижения твердого топлива.

Термодинамические параметры реакции переноса водорода от доноров к молекулам акцептора необходимы для решения ряда вопросов при исследовании ожижения угля, таких как выбор оптимальной химической структуры и степени насыщенности водородом молекул растворителей доноров [33]. Важной величиной необходимой при анализе термодинамической вероятности реакции переноса водорода в деструктивной гидрогенизации, является тепловой эффект реакции, вычисляемый на основе данных по теплотам образования исходных веществ и продуктов реакции [34]. Чем более отрицательное значение принимает величина ΔH, тем более вероятно присоединение водорода к данному участку молекул. Так, в случае нафталина присоединение H_2 энергетически выгодно положениях 1,4-, нежели 1,2- или 2,3-. Расчет показывает также, что теплота реакции присоединение водорода к молекуле бензола $\Delta H>0$ и составляет 17,6 кДж/моль для положения 1,4- и 27,2 для положения 1,2-. Это указывает на меньшую вероятность присоединения H_2 к бензолу [35].

Наряду с расчетом термодинамики присоединения первого моля водорода методика [36] позволяет проводить оценку как

места, так и относительной вероятности присоединения и второго моля водорода,. Например, в случае 1,4-дигидронафталина расчет правильно предсказывает образование тетралина, а не 1,4,5,8-тетрагидронафталина.

В связи с этим термодинамичекий расчет может успешно применяться для прогнозирования реакционной способности отдельных положений молекулы по мере протекания реакции способности отдельных положений молекулы по мере протекания реакции гидрирования. Наряду с реакцией непосредственного присоединения водорода в рамках разработаного метода можно проводить также расчеты термодинамических параметров реакуии переноса водорода от частичного гидрированных молекул-доноров к ароматическим молекулам.Тепловой эффект реакции переноса водорода представляется суммой тепловых эффектов реакции дегидрирования донора и гидрирования акцептора, поэтому для заданного акцептора в ряду различных доноров величина теплового эффекта акцептора определяется только величиной Н-донора.

При гидрогенизации угля по методу ИГИ [37] в качестве растворителя-донора водорода – используется смесь остатка гидрогенизата с температурой кипения выше 673К (70 %) и фракции Ткип 573-673К (30 %). Анализ данных по значениям температур кипения индивидуальных углеводородов показывает, что применяемый в процессе растворения угля растворитель содержит в своем составе частично гидрированные ароматические соединения, термодинамические параметры которых имеют, согласно расчету, оптимальные значения для реакции переноса водорода.

Известно, что при деструктивной гидрогенизации ароматических углеводородов под давлением водорода кроме гидропроизводных образуются также алканы низкой молекулярной массы.Теплоты суммарных процессов, протекающих в различных направлениях, могут быть определены обычным способом на основе термодинамических параметров продуктов реакции и исходных веществ. Однако вследствие многочисленности возможных путей таких реакций более перспективным следует считать не расчет термодинамических

параметров отдельных направлений, а непосредственный расчет равновесных составов продуктов деструктивной гидрогенизации. В таком расчете целесообразно учесть наряду с ароматическими также и гетероциклические молекулы, поскольку в структуре угольного вещества содержатся гетероатомы как в цепи сопряжения, так и в боковых группах как это показано в [36].

Таким образом, сернистые соединения железа являются активными катализаторами процесса гидрогенизации углей. Наиболее активными сульфидными катализаторами являются пирротины, которые возможно получать в условиях процесса при добавлении к железосодержащим природным бокситам элементарной серы.

1.4. Кинетика гидрогенизации угля

Одним из важнейших этапов подготовки процесса к реализации является разработка надежных методов технологического расчета реактора, для осуществления которого необходимы данные по значениям констант скоростей основных реакции, энергии активации и других параметров, определяющим макрокинетику процесса. Учитывая, что исходное сырье (уголь, тяжелые нефти, нефтяные остатки, нефтебитумы) представляет собой сложную систему, как в химическом, так и в физическом отношении, а все основные и побочные реакции протекают на поверхности полидисперсных катализаторов в условиях нарастающей дезактивации, исследование проблем кинетики процессов гидрогенизации угля строится на двух уровнях теоретических представлений. В первом случае не учитывается гетерогенность протекания процесса, т.е. используется формальные подходы гомогенного катализата. Во втором случае используются макрокинетические методы гетерогенного катализата с учетом закономерностей процессов, протекающих на зерне или в порах катализатора [38]. Изучение кинетики гидрогенизационной переработки угля осложняется взаимозависимостью самых разнообразных факторов, в том числе различием составов и свойств используемого исходного сырья [39]. Вычесленная различными авторами энергия активации изменяется в довольно широком диапазоне от 63,6 до 192

кДж/мль, а порядок кинетических уравнений определен как первый, в некоторых работах как второй [40].

В одной из первых публикаций [41] предполагалось, что превращение угля протекает по схеме:

уголь→асфальтены→масла

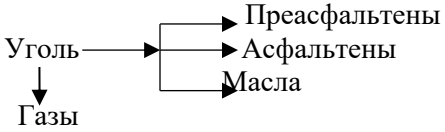
Исследования последних лет показали, что процесс гидрогенизации органической массы угля (ОМУ) осуществляется по более сложному механизму и состоит не только из последовательных реакций.

Выявление кинетических закономерностей имеет существенное значение при разработке научных основ процесса и вопросов его направленного осуществления.

Проведено математическое моделирование кинетики ожижения бурого угля в изотермических условиях [42-44]. В [45] предложена схема превращения ОМУ при гидрирогенизации с учетом обратных процессов:



Изучению превращения угля при малых временах контакта посвящено ряд работ [46-49]. Так, в работе [46] была исследована кинетика ожижения угля при температуре 673-723 К, давлении 13,8 МПа и времени контакта 8 учитывающая параллельные и последовательные превращения:



Результаты экспериментов, полученные при малом времени контакта, заметно отличаются от данных, полученных ранее, при длительных опытах. Характер изменения концентрации преасфальтенов позволяет считать, что реакция образования

этого компонента имеет порядок выше первого. Фостер с сотрудниками [46] провели ряд экспериментов по изучению кинетики ожижения угля и предложили схему превращения ОМУ, в которой всем реакциям прописали второй порядок.

Интересные результаты были получены в работе [50], где авторы считают, что при контакте с горячим растворителем уголь мгновенно распадается на более мелкие фрагменты, которые дают масла, либо образуют преасфальтены или асфальтены. Последние реакции позволяют объяснить тот факт, что в присутствии слабого растворителя – донора водорода, концентрация масла достигает минимума на второй и третьей минуте реакции, и все реакции имеют превый порядок.

На основании полученных данных по изучению кинетики при коротком времени контакта авторы [51] пришли к выводу, что стабилизация фрагментов угольного вещества в первую очередб протекает в результате диспропорционрования.

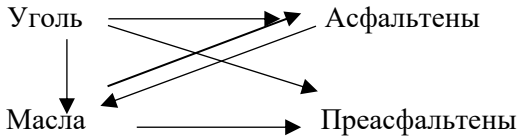
В последние годы ряды исследователей [51, 52] наблюдали некоторую противоречивость данных по кинетике ожижения угля. Ими было введено понятие “мгновенного” распада исходного вещества с последующим превращением в более стабильные промежуточные и конечные продукты.Введение понятия “мгновенной” позволило предположить, что процесс ожижения протекает в две стадии: мгновенное растворение угля с образованием различных продуктов и в дальнейшем медленным распадом тяжелых продуктов. Попытку отразить природу угля при изучении кинетики были предприняты в работе Гоша [53].

Он считает, что уголь состоит из трех частей: $У_1$, $У_2$, $У_3$, обладающих различными свойствами.$У_1$ – претерпевает “мгновенное” превращение путем термодеструкции с образованием газов; $У_2$ – образует продукты за счет реакции диспропорционирования в самом угле; $У_3$ – присоединяет водород отдоваемый донором. На основании опытов с Викторианским углем была предложена следующая кинетическая модель:

$$\text{Тетралин} \rightarrow \text{нафталин} + H_2$$
$$У_1 \rightarrow \text{продукты}$$

$$У_2 \rightarrow \text{продукты}$$
$$У_3 + H_2 \rightarrow \text{продукты}$$

В процессе каталитической гидрогенизации угля образуются твердые продукты, и в литературе стали вводить понятие максимальной степени конверсии ОМУ [51-54]. Однако некоторые исследователи учитывали неполное превращение угля, вводя обратные реакции [55]:



Все раекции имеют первый порядок. Проведенные по этой схеме расчеты привели, на первый взгляд, к несколько противоречивому факту большой величине скорости обратных реакций. По-видимому, авторы считают, что в условиях дефицитности водорода, необходимого для стабилизации угольных фрагментов, в качестве такового выступают масла. В соответствии с этим можно объяснить и тот факт, что скорость прямых и обратных реакций превращения угля в преасфальтены выше скоростей остальных реакции.

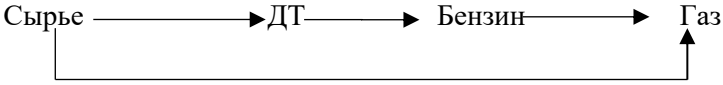
Таким образом, анализ литературных данных по кинетике гидрогенизации угля показал, что превращения ОМУ находятся в сложной взаимосвязи с многочисленными факторами. От относительно простых последовательных и паралелльных кинетических схем исследователи переходят к более сложным, включающим обратимые превращения в последовательных и параллельных схемах [56-58], чтобы объяснить механизм превращения ОМУ в жидкие продукты.

Повышенное содержание азотистых и кислородсодержащих соединений, стабильных непредельных углеводородов и примесей сернистых соединений в продуктах ожижения вызывает определенные трудности в гидрогенизационной переработке для получения компонентов моторных топлив. Авторами [59-63] разработаны кинетические модели гидрокрекинга угольных дистиллятов. Кинетическое описание

гидрокрекинга угольных дистиллятов. Кинетическое оптсанте гтдрокрекинга фракции жидкофазной гидрогенизации с температурой кипения до 453-633 К может быть следующим образом:



Схема для второго сырья (фракции с температурой кипения 633-793 К) усложняется тем, что наряду с бензином образуется компонент дизельного топлива:



Таким образом, анализ литературных источников по кинетике гидрогенизации угля показывает, что промышленной реализации процесса требуется экспериментальное определение кинетических параметров для каждого выда сырья.

1.5. Разработка научно-технических основ процесса

Исследования по гидрогенизации твердого топлива в моторные топлива и сырье для химической промышленности начали интенсивно развиваться в России в 20-х годах прошлого столетия на базе фундаментальных работ В.Н. Ипатьева [64] в области химии реакций органических соединений под давлением водорода в связи с возникшем дефицитом нефтяных мотоных топлив и успехов в создании промышленного производства в Германии [65-67] на сонове работ Fr. Bergius [68].

Исследовнаия проводились в Государственном Институте высоких давлений (ГИВД), Институте горючих ископаемых АНСССР (ИГИ), Всесоюзном институте искусственного жидкого топлива и газа (ВНИГИ), Украинском углехимическом институте (УХИН) и других организациях. В конце 30-х годов в России функционировали два опытных завода (г. емерово и г.Харьков), на которых отрабатывалась технлогия гидрогенизация угля под высоким давлением водорода. В 50-е годы в России было создано промышленное производство жидкого топливо из угля в

г.ангарске, которое эксплуатировалось в течение года. В связи с появлением дешевой Западно-Сибирской нефти это производство было остановлено в 1957 г. и в дальнейшем работы были направлены на создание технологий, позволяющих перерабатывать уголь при более низком давлении (до 10 МПа), вместо применявшегося на заводах Германии, Великобритании, СССР и др. стран давления 30-70 МПа [69] с тем, чтобы улучшить технико-экономические показатели производства и сделать их конкурентоспособными с получением моторных топлив из нефти.

Результаты этих работ, выполненных в ИГИ И НИИ Новых Химических технологий и материалов и др. специализированных организациях, позволили разработать новую технологию гидрогенизации угля под давлением до 10 МПа, построить Опытный завод СТ-5, провести опытно-промышленные работы и предложить в конце 80-х - начале 90-х годов технологию для реализации в промышленности [70-72]. В этой технологии учитывался опыт, накопленный в России, а также результаты сотрудничества с организациями Германии (консорциум Имхаузен, Саарберг Интерплан) и др. стран.

Принципиальное отличие технологии ИГИ от разработок, выполненных в 70 - 90-х годах прошлого столетия, заключалось в применении для производства жидких продуктов и моторных топлив более низкого давления водорода- 10 МПа, а затем - для ряда углей и 6 МПа, по сравнению с 15-20 МПа в процессах, разработанных в Германии (Veba Oil, Pirosol), CIA (H-Coal, EDSи др.), Японии (NBCL), Китае (Shenhua Clean Coal Technology Company, Ltd.,SCCT) и др. странах [73].

В НИИ НХТиМ изготовлен пилотный стенд производительностью 50 кг в сутки, на котором оптимизированы основные технологические параметры. Разработан рабочий проект создания угленефтехимического комплекса производительностью 65 тыс.тонн угля в год. Изготовлена часть экспериментального технологического оборудования.

На основе проведенной научно-технической и конструкторской работы выполнен проект комплекса лицензированным проектно-конструкторским исинтитутом ДГП ГНПО ПЭ «Казмеханобр». Технологическая аппаратура может быть

изготовлена лицензированным предприятием ОАО «Машиностроительный завод им. С.М. Кирова» г.Алматы.

По сравнению с зарубежными аналогами (российскими, германскими, американскими. японскими, и южно-африканскими) разработанная в НИИ НХТиМ НАО КазНУ им аль-Фараби технология имеет отличия, обуславливающая новизну проекта:

- Предварительная подготовка включает механическую обработку угольной пасты;
- Гидрирование продуктов деструкции угля осуществляется в присутствии разработанных нами катализаторов;
- Фракции «угольной нефти» до 500 °С (бензин, дизтопливо, мазут, масла) используются в виде товарных продуктов; выше 500 °С используется в качестве растворителя угля для приготовления угольной пасты;
- Тяжелые нефтяные остатки угля используются в качестве связующего при производстве угольных брикетов для получения битумов;
- В проекте применены оригинальные технологические решения:

- Сушка и термоподготовка угля в установке нисходящей сушки;
- Переработка шлама с применением современных осадительных центрифуг;
- Отсутствие введения специальных добавок (например, антрацен или лигнин), инициирующих термолиз и препятствующих протеканию реакций полимеризаций и поликонденсации);
- Отсутствие применения в составе пастообразователя в качестве донора-водорода предварительно гидрированных фракций.

- Комплекс рассчитан на переработку 65 тысяч тонн угля в год. В будущем он станет экспериментальной базой для внедрения новых технологий в области глубокой переработки углеводородного сырья и нефтехимии.

- Углехимический комплекс может также осуществлять переработку нефти производительностью 50 тыс. т/год. Комплекс включает:
- блок риформинга бензиновой фракции для доведения октанового числа бензина до товарной кондиции.
- блок каталитического крекинга вакуумного газойля для повышения выхода светлых фракций.
- Все необходимое оборудование: испарительная колонна, атмосферно-ректификационная колонна, колонна каталитического крекинга, вакуумная ректификационная колонна спроектировано на АО «Монтажинжиниринг».
- Разработаны технические условия переработки большинства казахстанских нефтей. Глубина переработки нефтей на I этапе в горюче-смазочные материалы, масла 70-80 %. Остаточный гудрон перерабатывается в битум или брикетное топливо.
- Углехимический комплекс позволяет сочетать переработку угля и нефти в зависимости от наличия того или иного вида сырья.

Возможность применения столь низкого давления для глубокой переработки угля стало реальным вследствие разработки нового метода подготовки угля для гидрогенизации, высокоэффективной микрокаталитической системы, доноров водорода, применения стабилизаторов на стадии ожижения угляи новых катализаторов для гидрооблагораживания жидких угольных продук-тов. Кроме того, была предложена и апробирована в условиях Опытного завода СТ-5 система для регенерации Мо-содержащего катализатора стадии ожижения угля (выход Мо 95-97 % от потенциала).

Результаты исследований были воплощены в технологические схемы и соответствующее аппаратурное оформление процесса, которые разрабатыва-лись проектными и конструкторскими организациями России (Грозгипро-нефтехим, Тулаинжнефтегаз, ВНИИНефтемаш, Тулапроект и др.). Технико-экономическая оценка комплексов с производительностью 3-5 млн.т в год моторных топлив [74], а также модульной установки мощностью 500 тыс,тжидких продуктов в год [75] показала конкурентоспособность производствамоторных топлив из бурых

углей Канско-Ачинского бассейна по сравнению с выработкой аналогичной продукции из нефти. Принципальная схема переработки угля и производства моторных топлив по технологии ИГИ приведена на рис. 1.11.

Для гидрогенизации применяют уголь с содержанием влаги < 1 % и измельченный до размеров менее 100 мкм. Уголь смешивают (40-45 % угля) с угольным пастообразователем (60 % продукты ожижения угля). Катализатор вводится в пастообразователь в виде водного раствора парамолибдата аммония в расчете 0,05 % Мо на уголь. Углемасляную пасту в смеси с водородсо-держащим газом подвергают гидрогенизации под давлением 6-10 МПа при 425 °С в реакторах колонного типа. В составе жидких продуктов гидрогенизации углей содержатся фракции с т.кип. до 180 °С, до 320-350 °С и высокипящие фракции, которые возвращаются в процесс для приготовления у лемасляной пасты и последующего превращения в дистиллятные продукты

Дистиллятные фракции после выделения (если это необходимо) фенлов (5-18 %) подвергают гидроочистке, каталитическому риформингу идр. процессам для получения компонентов моторных топлив.

Твердые остатки с добавлением реакционной воды сжигаются при высокой температуре в циклонной топке. Содержащийся в остатке молибден удаляется с газовой фазой, концентрируется в виде триоксида молибдена на летучей золе и выделяется известными методами гидрометаллургии. Потеримолибдена при регенерации катализатора не превышает обычных для нефтепереработки (менее $1\text{-}10^{-5}$ % от используемого количества).

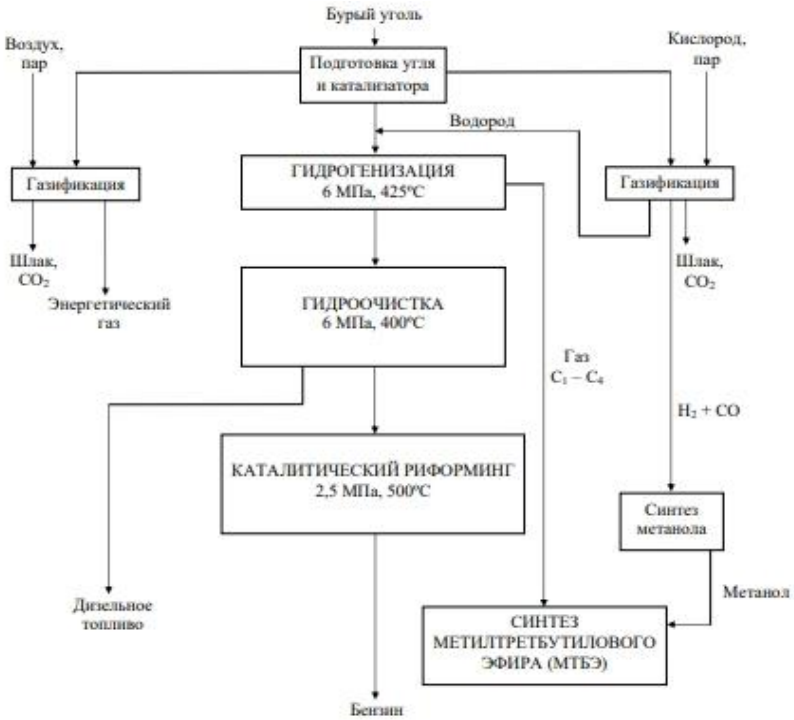


Рисунок 1.11. – Схема производства моторных топлив из угля по технологии

Для переработки продуктов ожижения угля в моторные топлива и их компоненты ИГИ совместно с институтами ВНИИНП и ВНИИнефтехим разработан ряд технологических процессов гидроочистки, гидрокрекинга и каталитического риформинга с применением промышленных и новых оригинальных катализаторов. Разработка научных основ процессов гидрогенизационной переработки угольных дистиллятов различного фракционного состава в моторные топлива, их опытная проверка в лабораторном и стендовом масштабе проводились в течение примерно 10 лет. Необходимо отметить, что эти процессы могут быть осуществлены с применением оборудования по технологическим схемам, используемым на нефтеперерабатывающих заводах.

Один из путей повышения экологической безопасности моторного топлива - организация в составе углехимического предприятия производства метанола на базе угля и синтез из подутных газов С, ожижения угля высокоок-тановых кислородсодержащих добавок, в частности, метилтретбутилового эфира (МТБЭ). Введение в автомобильный бензин МТБЭ позволит получать экологически чистый бензин, а ароматические углеводороды использовать вкачестве сырья для органического синтеза.

При полной переработке бурого угля Канско-Ачинского бассейна может быть получено от 40 до 50 % моторных топлив в зависимости от глубины переработки шлама. С учетом расхода угля на производство водорода (1,02 т) и энергетические затраты (1,22 т) для получения 1 т моторного топлива необходимо израсходовать 5,35 т рядового бурого угля (35 % влаги) или около 3 т каменного угля. Соотношение выхода бензина и дизельного топлива может меняться от 1:3 до 1:1 в зависомости от потребности [71].

1.6. Концепция мультимерного строения органической массы угля

В основу модернизации процесса гидрогенизационного ожижения угля под невысоким давлением водорода была положена новая концепция строения и реакционной способности углей невысокой стадии метаморфизма как самоассоциированного мультимера, а также современные достижения науки в области катализа, новейшие представления о закономерностях гидрогенизации органических соединений [69, 76-82].

Доминировавшее в углехимии длительное время представление об органической массе угля (ОМУ) как трехмерно сшитом полимере, определило применение относительно больших количеств катализаторов деструкции и жестких условий переработки при высокой температуре, давлении процесса и длительном времени продолжительности реакций, что нашло отражение в технологических параметрах ряда зарубежных процессов как первого, так и последующих поколений.

Установленная в последние годы существенная роль электроно-донорно-акцепторных (ЭДА) взаимодействий в структуре углей, в т.ч. различного типа водородных связей и комплексов с переносом заряда, и экспериментально показанная возможность ожижения угля в мягких условиях после предварительного физико-химического или химического подавления активных ЭДА-связей, привели к разработке концепции мультимерного строения ОМУ и эффективному применению этой концепции при создании отечественного процесса ожижения угля под невысоким давлением водорода (до 10 МПа) [71].

Термин "мультимер" включает разнообразие химического и пространственно конфигурационного окружения и размеров (молекулярных масс) индивидуальных единиц ОМУ, которые связаны воедино посредством невалентных ЭДА взаимодействий между обощенными кислотными группами как электронодонорами или протоноакцепторами (А-центры), так и обобщенными грушами основного характера как электроноакцепторами или протонодонорами (В-центры). При таком подходе водородные связи представляют частный случай ЭДА-взаимодействий [83]. Существенное участие невалентных связей обусловлено неравномерностью распределения электронной плотности углеводородных и гетероорганических квазимономерных единиц, что подтверждают квантово-химические расчеты их электронной структуры и спектры ЯМР на ядрах 'н и С. В результате ЭДА-взаимодействий из квазимономерных единиц образуются ди-, три-, тетра-, ... н-меры (мультимеры).

Мультимерная структура низкометаморфизованных углей обусловлена,в основном, ЭДА - взаимодействиями с участием функциональных групп -ОН, -СООН, -СООМ, -С=0 и др. При увеличении содержания углерода в углях с 65 до 84 % общая энергия невалентного связывания, обусловленная кислородсодержащими группами, снижается примерно в 7 раз [84].

При переходе к средне- и высокометаморфизованным углям основной витал в мультимерную структуру вносят ЭДА-взаимодействия с участиемароматических фрагментов за счег дисперснонного вклада при возрастании поляризуемости конденсированных ядор и снижения расстояния между их плоскостями, а также за очет образования комплексов с

переносом заряди при снижении потенциала ионизации и уволичении сродства к электрону по море укрупнення ароматических фрагментов. Минимум общего межмолоку-полимолействия приходится на угли о содоржаннем углерола 85-86 % (показатель отражения витринита R, ~ 1,0 %), что обуслов-лено осо-бенностями структуры таких углей, органическая масса которых характернзуется пониженным содержанием кислорода и начальным этапом кластеризации в участием ароматических блоков структуры. Поэтому, для получения жидких продуктов целесообразно при гидрогенизации применять угли невы-ракой срадки метаморфизма, а именно - бурые, а также низко- и среднемета-морфизованные каменные угли,

Сцецифика строения ОМУ определяет механизм реакций деструкции и особенности кинетического поведения угуя при ожижении, Начальная фаза дезинтеграции структуры включает разрушение ЭДА-овязей с переводом отдельных блоков и их ассоциатов в жидкое, растворимое состояние, Кинети-черкое описание этих превращений предуематривает возможность нескольких параденьно просекающих этанов, учисывающих в обобщенном виде процессы деассоциации мудьтимера [84], значение кажущихся энергий активации попадает в диапазон характерных значений ЭДА-взаимодействий [84, 85], а образование квазикомпонентов (преасфальтены, асфальтены, масла) протекает по параллельной схеме с преобладающим накоплением масел (Мор = 200 - 300 е.м.). Эти процессы протекают в интервале 350-400 °С за короткоевремя (5-20 мин.) и не сопровождаются значительным расходованием газообразного водорода, т.е. его давление в системе почти не оказывает влияния на превращение квазикомпонентов при степени превращения ОМУ до 50 -70 %.

При температуре выше 380-400 °С существенно возрастают энергии активации образования жидких продуктов, увеличивается расход газообразноводорода, так как происходит активная дезинтеграция структуры ОМУ ипервичных продуктов ожижения за счет разрыва валентных связей в компонентах ассоциации и насыщения их водородом. Термокаталитические процессы захватывают также гетерогенные участки ОМУ, о чем свидетельствует образование NH_3, H_2S, H_2O, CO_2 и

низкомолекулярных фенолов. На этой стадии также возрастает роль концентрации водорода в реакционной массе, определяемой давлением, "архитектурным" строением угля, свойствами пастообразователя, а главное - активностью катализаторов и характером распределения их в реакционной среде.

Концентрация водорода, растворенного в реакционной смесе, линейно зависит от величины давления, температуры, а также от вязкости продукта.Так, при температуре 40 °С под давлением 70 МПа в угольном гидрогенизате растворяется 60 м/т, 30 МПа - 26 м /г, 10 МПа - 8,7 м /т, 5 МПа - 4,4 м/т [74]. При 400 °С эти величины примерно в 2 раза выше [23].

Таким образом, для достижения аналогичных результатов при гидрогенизации угля при более низком давлении по сравнению с давлением 20-30 МПа необходимо применять катализатор, в присутствии которого степень активации водорода была бы существенно выше. Для этой цели в технологии гидрогенизации углей Института горючих ископаемых был рекомендован водорастворимый Мо-содержащий катализатор в виде мелкодисперсных частиц MoS_2 (<1 мкм) [70, 87, 88].

1.7. Структура и свойства органической массы угля

Физико-химические и технологические свойства углей существенно зависят от степени метаморфизма и определяются элементным составом ОМУ, структурой макромолекул органического вещества углей и характером надмолекулярного структурирования [89, 90]. Определение пригодности углей для конкретных процессов химико-технологической переработки невозможно без учета физико-химических особенностей строения углей.

В [91] отменен том, что систематические исследования но определениюколичественного распределения С, Н и О в бурых углях по разным структурным фрагментам о непользованнем физических и химических методов свидетельствуют о том, что результаты только элементного анализа даже для петрографически однородных и близких по геологическим условням залегания углей не могут характеризовать их химическую структуру. Исходный уголь отличается значительно большим

содержанием структурных фрагментов с сопряженными двойными С-Сор и С=О-связями, большим количеством С-О-групп (главным образом карбоновых кислот), ОН-фенольных и кнелородных мостиковых связей С-О-С. В то же время неходный уголь характеризуется меньшим содержанием водорода в – CH_2- и CH_3-группах.

Установлено, что в легкие фракции гидрогенизации угля с т.кип. до 300 °С или до 400 °С переходят преимущественно углеводороды с высоким содержанием СНг-групп. Самые интенсивные полосы в ИК-спектрах этих фракций 1455 и 2930 $см^{-1}$. Ароматические соединения представляют собой смеси индивидуальных веществ с небольшой степенью конденсированности. Ароматический водород характеризуется различным типом замещения: набор узких максимумов поглощения в области 700-900 $см^{-1}$. Особенностью этих фракций является низкая интенсивность или практически полное отсутствие полосы поглощения водородных связей (3100-3550 $см^{-1}$), что свидетельствует о преобладании в них нейтральных кислородных соединений. Тяжелые фракции (с т. кип. выше 400 °С) характеризуются большим содержанием кислорода и более высоким отношением углерода к водороду. В спектрах этих фракций обнаружены следующие структурные группы и связи: 1) сопряженные двойные связи С-С и С-О; 2) CH_2- алифатические и алицикли-ческие; 3) СНз - и -СН- группы; 4) =СН ароматические и олефиновые; 5) С-О-С и С-S-С циклические, эфирные мостики: 6) С-О хинонов, кетонов, кислот и др., 7) ОН и NH фенолов и оснований; 8) водородные связи груш ОН и NH.

Авторы [91] делают вывод о том, что рассмотрение структуры угля с точкизрения концепции самоассоциированного мультимера позволяет глубже понять природу образующихся жидких продуктов и установить взаимосвязьмежду ними.

Таким образом, анализ литературных данных по исследованию структуры и реакционной способности ОМУ и жидких продуктов гидрогенизации физико-химическими мстодами для установления взаимосвязи между структурой и физико-химическими свойствами углей показывает, что интерпретация данных по связи структуры и свойств ОМУ

зачастую противоречива из-за отсутствия единой точки зрения на ее структуру [27-38].

1.8. Структурные модели угля

Для отражения структурно-химических особенностей ОМУ применяются различные структурные модели. В литературе приводится несколько де-сятков таких моделей, предложенные разными авторами в различное время [90]. В разработанных моделях, как правило, представляются основные структурные фрагменты (конденсированные ароматические шестичленные и пятичленные кольца и нафтеновые циклы), соединенные между собою мостиковыми связями ($-(CH_2)^-$, >CO, -O-, -NH-, -S-), функциональные групы (-COOH, -OH, -OCH, $-NH_2$, и др.) и боковые заместители, в основном состоящие из алкильных групп.

В [101] для структурной единицы ОМУ предложена общая брутто-формула: $\Omega\ C_xH_y\ N_zO_kS_t=C_{\Omega x}H_{\Omega y}N_{\Omega k}O_{\Omega t}S$, где Ω-нормировочный коэффициент, в соответствии с которой за среднюю статистическую структурную единицу ОМУ принимается единица массы, по элементному, функциональному и фрагментальному составам предоставляемая с макросистемой.

Основные недостатки разработанных структурных моделей ОМУ заключаются в следующем: во-первых, ОМУ состоит из наборов молекул различного строения, поэтому одной конкретной химической структурой их описать невозможно; во-вторых, большинство моделей разработаны для конретных углей и не отражают динамику изменения структуры ОМУ в ряду метаморфизма. Предложенная в последние годы обобщенная модель средне-статистической структурной единицы ОМУ (рис.1.12) отражает динамику изменения структуры ОМУ в ряду метаморфизма, но не конкретизирует химическое строения [92].

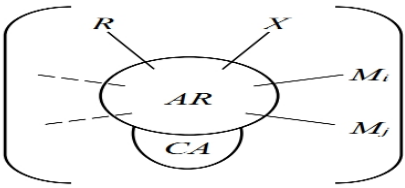


Рисунок 1.12. – Обобщенная модель среднестатистической структурной единицы ОМУ

Среднестатическая структурная единица ОМУ, являясь аналогом элементарного фрагмента в полимерах регулярного строених, применжется пли услановлен взаимосвязи структуры и физико-химических свойств углей.

Обобщенная модель среднестатистической структурной единицы ОМУсодержит пять структурных фрагментов: Ar-ароматические конденсированные кольца (число колец изменяется в среднем от 1 до 5); CA – циклоалкановые фрагменты; X-функциональные группы (-OH, -COOH, $-NH_2$, $-SH)^R$-алкильные заместители M-мостиковые группы ($-(CH_2)_n-$)-$O-CH_2-$, -NH-, -S-, -CA-). В ряду метаморфизма соотношения структурных фрагментов меняются. Например, количество конденсированных колец Ar увеличивается, а M, R, X и CA - уменьшается.

Молекулярная структура ОМУ может быть установлена, как по данным прямых спектроскопических и рентгеноструктурного методов анализа, так и косвенно по составу продуктов превращения. Согласно [102, 103], стуктура ОМУ неоднородна и состоит в основном из макромолекул нерегулярного строения различной величины. Поэтому, когда речь идет о молекулярной структуре ОМУ, подразумевается средняя структура единицы массы угля, которая конструируется по данным:

- злементного анализа;
- функционального анализа;
- фрагментального анализа;
- мацерельного анализа

Конкретные структурные модели носят чисто иллострати-вный характер, способствуя при этом познавать ряд особенностей

«молекулы угля». Ценную информацию о структуре угля и продуктов его перерeработки можно получить по спектрам ЯМР ^{13}C.

Спектры ЯМР ^{13}C углей и жидких угольных продуктов могут быть получены либо с использованием обычного одноимпульсного возбуждения пер С (метод Блоха), либо с использованием кросс-поляризации ^{1}H-^{13}C. Второй метод за счет комбинации мощной развязки с ядрами ^{1}H и MAS, дает спектры с хорошо разрешенными сигналами ароматических и алифатических фрагментов (рис.1.13). типично низкочастотная, т.е. алифатическая часть спектра содержит сигналы в области 10-50 м.д., относящиеся к метильным и метиленовым атомам углерода. Сигнал с центром около 130 м.д. характеризует, в основном, ароматические атомы углерода. Хотя развязка с ядрами ^{1}H и MAS существенно уменьшает за счет ^{1}H-^{13}C дипольного взаимодействиями (~20 кГц) и анизотропии химического сдвига (~200 м.д.), спектры ЯМР ^{13}C угля и кокса имеют существенно худшее разрешение, чем индивидуальные кристаллические органические соединения. Это отражает химиче скую сложность материала кокса, как гетерогенной стохастической структу ры, в которой химическое окружение каждого атома углерода весьма специфично.

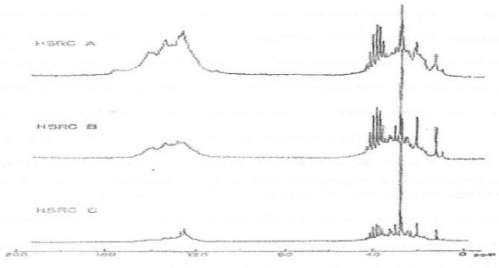


Рисунок 1.13. – Спектр ^{13}C ЯМР MAS немедкого бурого угля (а) и нефтяного кокса (25 МГц, время контакта с=1 сек, частота вращения 4,5 кГц)

Существует целый ряд причин, препятствующих строгому соответств площадей отдельных сигналов ЯМР ^{13}C количеству ядер углерода, за них ветственных [104]. Некоторые из них - общие для спектроскопии ЯМР ^{13}C. Сюда относятся влияние молекулярного движения на MAS и развязку с ядрами ^{1}H

пелолное восстановление намагниченности в условиях метода Блоха ввиду достаточно длиных величии релаксации T^c, потеря части интен-сивности сигнала за счет уширения, обусловленного парамагнитными центрами в коксе, седержание которых может достигать до 10^9 неспаренных алектронов на 1 г.

Дополнительные трудности возникают за счет кросс-поляризации (СР), которая ведет к увеличению интенсивности сигналов углерода [104]. Эволюция намагниченности в течение CP MAS эксперимента является результатом сложного взаимодействия между процессом спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат и процессом кросс-поляризации (описываются параметрами T_{ip}^H и временем контакта кросс-поляризации Тсн, которые, в свою очередь, подвержены влиянию гетерогенности образца и его вращения с высокой угловой скоростью. В простейшем случае зависимость от времени намагниченности ^{13}C M_c (top) в течение экспозиции спин-поляризации выражается соотношением, в которое входят параметры М. - равновесная намагниченность углерода, ср - время контакта кросс-поляризации, $\lambda=1-(T_{ср}/T_{ip}^H)$. Для количественных измерений необходимо, чтобы нарастание намагниченности углерода, определяемое величиной $T_{сн}$, завершилось до утраты поляризации протонов за счет $T_{сн}$, релаксации (т.е. атомы водорода, имеющие короткое T_{ip}^Hне дают вклада в кросс-поляризацию, оставаясь сушественной частью непроявляющихся атомов углерода, если $T_{сн}< T_{ip}^H$).

В работе [105] с применением метода ЯМР ^{13}C исследован химическийсостав жидких продуктов, полученных гидрированием экстракта процесса SRC (США) при температуре 360 °С (HSRC А), 390 °С (HSRC В) и 420 °С (HSRC С). На основании анализа полученных спектров (рис.1.14) авторы делают вывод о том, что с увеличением температуры процесса гидрогенизац с 360 °С до 420 °С в гидрированных продуктах увеличивается интенсивность сигнала углерода в алифатической области (28,8 ppm). В ароматической области сигнал углерода арилзамещенного эфира (150-160 рр и 110-115 рр) уменьшается и при температуре ниже 360 °С процесс разложения арилзамещенного эфира практически не протекает.

К сожалению химический состав угольных дистиллятов различного фракционного состава, с применением метода ЯМР ^{13}C изучен недостаточно.

Таким образом, в настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по исследованию структуры (количество фукциональных, мостиковых связей и др.) [106] и реакционной способности ОМУ физико-химическими методами, однако интерпретация данных по связи структуры и реакционной способности ОМУ, к сожалению, носит описательный, качественный характер и не может быть использована для количественной оценки свойств углей в гидрогенизационных и термохимических процессах их переработки. Поэтому, в настоящее время во многих странах мира продолжаются теоретические и экспериментальные исследования по уточнению и разработке новых научных представлений и структурных моделей ОМУ для обоснования химизма различных технологических процессов переработки углей и прогнозирования состава получаемых продуктов.

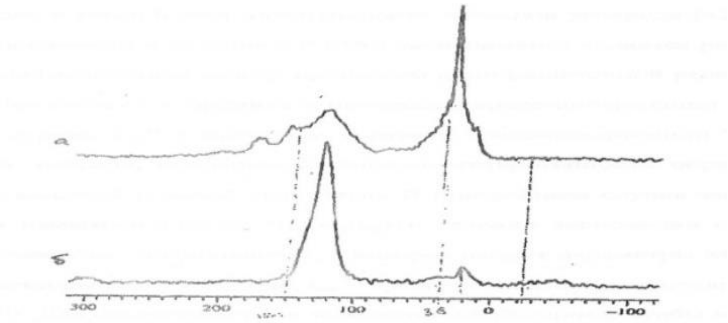


Рисунок 1.14. – Спектры ЯМР ^{13}C жидких продуктов процесса SRC, полученных при температуре 360 °C (HSRC A), 390 °C (HSRC B) и 420 °C (HSRC C).

1.9. Зависимость степени превращения угля от структурных параметров

По сравнению с газификацией и синтезом жидкого топлива из газа, пиролизом угля и переработкой каменноугольной смолы при гидрогенизации достигается максимальное превращение угля в жидкое продукты и рационально используется водород угля. Как известно, атомное отношение H/C в углях, меняющееся в зависимости от степени метаморфизма и особенностей строения ОМУ, по своей величине ниже значений H/C в моторных топливах, получаемых из нефти. Поэтому, получение жидких топлив из угля без использования молекулярного водорода из газовой фазы естественно предполагает образование значительных количеств обуглероженной массы (например, полукокса или кокса). При этом выход жидких продуктов и отношение H/C в них будет существенно зависеть от значений H/C в исходных углях :

$$Y = \frac{12}{Z+(1+\frac{12}{X})-1} \qquad (1)$$

где, X – отношение H/C в угле; Y – отношение H/C в жидких продуктах; Z – выход жидких, массовые доли. Графическое решение уравнения (1) представлено на рисунке 1.15.



Рисунок 1.15. – Взаимосвязь отношения H/C в угле и продуктах ожижения (при полном превращении водорода исходного угля)

В то же время в процессе ожижения угля, наряду с низко- и высококипящими фракциями, образуется некоторые количество непревращенного остатка. Возникает вопрос о механизме образования остатка – является ли он результатом образования прочных связей при рекомбинации радикалов, или это продукт химических реакций конденсации.

Согласно структурной модели ОМУ, как трехмерно сшитого полимера, при гидрогенизации в основном предполагается разрыв лабильных валентных связей типа метиленовых и эфирных мостиков. Поэтому связи, образующиеся при рекомбинации соответствующих радикалов, должны быть аналогичного типа. Более приемлимая трактовка основана на модели угля как самоассоциированного мультимера. Сложившиеся в процессе метаморфизма донорно – акцепторные связи претерпевают под действием температуры ослабление при разрушение с освобождением активных групп. В результате тепловой переориентации макромолекул создаются условия для химического взаимодействия свободных участков структуры.

Действительно, как показали экспериментальные исследования, результаты которых приведены в работе [107], конденсации в наибольшей степени подвержены нерастворимые в бензоле фракции пиридинового экстракта, состоящие из моно- и полифенольных соединений. В связи с этим, к растворителям процесса ожижения углей предъявляется дополнительное требование, которое заключается в возможном предотвращении побочных реакций конденсации макромолекул разрозненного самоассоциата.

Важная роль при гидрогенизации угля, особенно при невысоком давлении водорода, принадлежит донорам водорода – органическим соединениям, передающим углю атомарный водород. Ароматические углеводороды, особенно полициклические, обладают определенным сродством к электрону, что обусловлено низко расположенными свободными молекулярными орбиталями. Это способствует донорно – акцепторным взаимодействием с участием ароматических соединений в качестве акцепторов электронной конфигурацией sp^2 обладают сродством к протону. Далее, эти атомы характеризуются высокими значениями индексов свободной валентности,

благодаря чему по ненасыщенным связям могут присоединиться или образовать комплекс свободные радикалы угольных макромолекул. Все эти свойства ароматических соединений способствуют тому, что в их присутствии степень ожижения угля повышается (рис.1.16).

Если при нагреве жидких продуктов термического растворения в течение 1,0 ч при 500 ℃ выход шлама составил 43 %, то добавление ароматических соединений в количестве 14 % существенно снижает образование твердого остатка – в присутствии дифенилена на 22 %, антрацена – на 21 % фенантрена – на 19 %, нафталина – на 12 %. Эффективность применения этих соединений контролирует с их сродством к электрону.

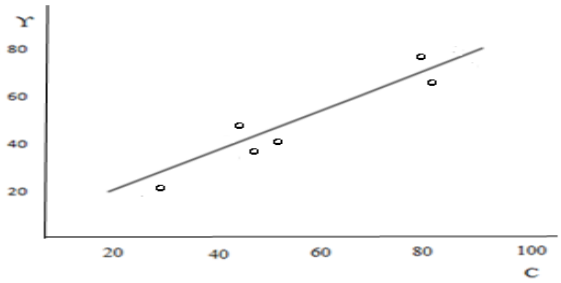


Рисунок 1.16. – Зависимость степени превращения угля (Y,%) от содержания гомологов нафталина и фенантрена в растворителе (C,%)

Ввиду того что конденсации в первом приближении должны протекать по второму порядку, следует учитывать и непосредственный эффект разбавления смеси жидких продуктов растворителем. Отмечено [108], что ароматические соединения (на примере пирена и флоурентена) алкилируются при ожижении угля с образованием моно- и диметилпроизводных. В этом проявляется хорошо известное сродство ароматических углеводородов к метильным радикалам, которые в данном случае образуются при деструкции боковых алифатических заместителей в структуре угля. Таким образом, применение ароматических соединений в качестве доноров водорода способствует

некоторому снижению выхода углеводородных газов при ожижении углей.

Другой не менее важной функцией растворителей с ароматической структурой молекул является их применение в качестве переносчиков водорода. Для присоединения атома Н к $C_{ар}$ атом водорода С-Н связи должен выйти из плоскости ароматической системы. Деформационные колебания С-Н связей имеют частоту - 800 $см^{-1}$, т.е. колебательный квант составляет 0,1 эВ.

При больцмановском законе распределения температуре 450 ℃ будет соответствовать заселенность первого возбужденного колебательного уровня С-Н связи 16,1 %, а второго – 3,3 %. Таким образом, в условиях ожижения угля вполне вероятен выход атома водорода ароматических молекул из плоскости, что облегчает присоединение дополнительного атома водорода к тому углеродному атому, водород которого вышел из плоскости. В условиях избыточной плотности электронов при донорно-акцепторных взаимодействиях или при прямом захвате электрона присоединение водорода должно еще более облегчаться.

Вместе с тем, водород частично гидрированных ароматических молекулах довольно подвижен, что и определяет роль этих соединений как переносчиков водорода. Данная специфика ароматических соединений довольно отчетливо иллюсстрируется рисунке 1.17, где приведены данные по растворимости различных углей в пирене (левая шкала) при 400 ℃ в течение 60 мин. На этом же рисунке приведена зависимость энергии длинноволнового электронного перехода от содержания углерода в углях (правая шкала), построенная нами по данным Русьяновой Н.Д. [109].

Симбатный ход обеих кривых и то обстоятельство, что в гидроароматических структурах энергия электронного возбуждения более высокая по сравнению с ароматическими, указывают на то, что гидроароматические структуры в углях характерны при степени обуглероживания С=82-87 %.

Существенно влияние на интенсификацию ожижения угля оказывает применение в составе пастообразователя 20-30 % доноров-переносчиков водорода в виде частично гидрированных в отдельной стадии ароматических углеводородов. Присутствие

в реакционной смеси этих соединений позволяет осуществить передачу водорода угольным веществам на ранних стадиях преобразования, предотвращая протекание реакций рекомбинации и конденсации ассоциатов угольного мультимера при нагревании до температуры деструкции его в жидкие продукты.

В присутствии доноров-переносчиков водорода меняется механизм реакций, а имеено – кислород угля до (20-23 %) выводится в основном в виде оксидов углерода , а не воды, что существенно сокращает расход водорода на процесс.

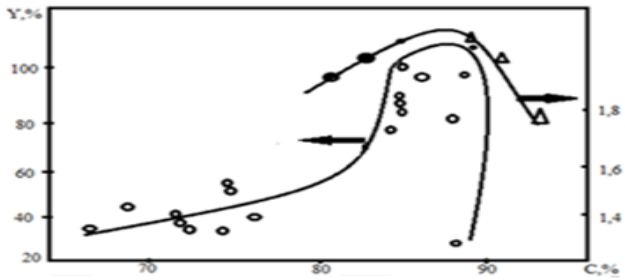


Рисунок 1.17. – Зависимость степени превращения угля (левая шкала, %) и энергия длинноволновой полосы поглощения (правая шкала, эВ) от содержания углерода в углях

Как для стадии гидрогенизации угля, так и для гидрооблагораживания угольных дистиллятов различного фракционного состава важную роль играет структура соединений, входящих в состав пастообразователя, который применяется для смещения с углем (соотношение 1:1) при подаче его в реакионную систему.

Пастообразователь должен обладать донорно-водородными свойствами и содержать в своем составе соединения, обладающие свойствами ингибиторов побочных реакций конденсации квазикомпонентов угля, получаемых на начальных стадиях его ожижения, до стабилизации этих компонентов водородом. Такие соединения были найдены и рекомендованы для отечественного процесса [110], причем в их присутствии степень ожижения угля возрастала на 10-15 %. В зарубежных процессах гидрогенизации угля, протекающих под высоким давлением водорода (20-30 МПа), донорно-водородные свойства

пастообразователя формируется в самом процессе. При невысоком давлении (6-10 МПа) эти свойства предложено формировать на стадии гидроочистки угольного дистиллята (т.кип. 300-400 ℃) с возрастом части его (30 мас. %) в смеси (70 мас. %) с высококипящими фракциями (т.кип. выше 400 ℃) в процесс гидрогенизации угля. Для гидроочистки применяются высокоактивные, специально разработанные гетерогенные катализаторы [111].

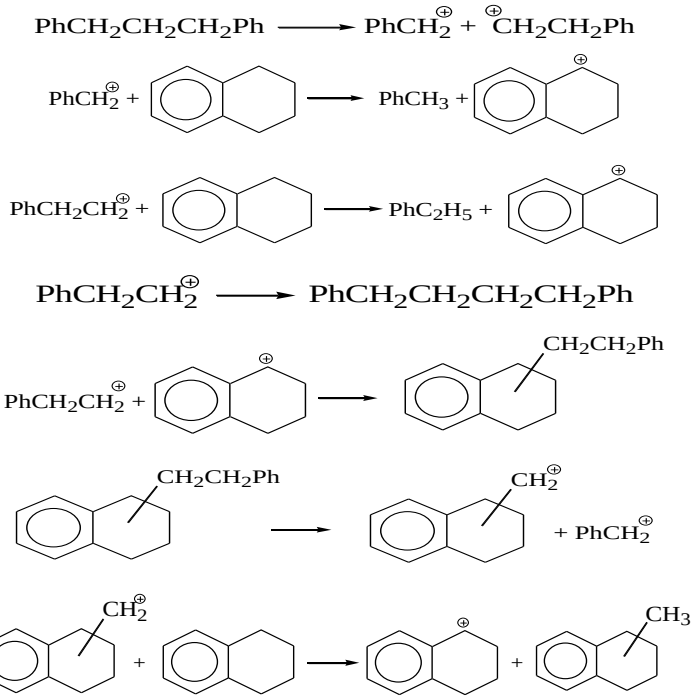
1.10. Применение органических соединений и угольных дистиллятов в качестве доноров водорода

Оптимизация реакций передачи водорода от пастообразователей – доноров водорода к угольным веществам является одним из центральных вопросов проблемы ожижения угля [112]. Термодинамическими расчетами установлена необходимость оптимальной степени насыщенности водородом молекул доноров [113]. Найденные закономерности подтверждены экспериментально. При гидрогенизации (10 МПа, 375 ℃, 60 мин.) [114] каменного угля Кузбасса в растворе декалина (1:1) степень ожижения угля составила 14,5 % при этом углю атомарного водорода было передано менее 0,1 % для тетралина эти значения составили – 39,0 и 0,7 %, соответственно. Исследование донорной способности угольных дистиллятов с температурой кипения 300 ℃ и разной степенью гидрирования показало, что пастообразователь должен содержать на 1,0-1,2 % водорода больше, чем содержится в продуктах ожижения угля.

Введение в структуру доноров различного типа заместителей влияет как на термодинамические, так и на кинетические характеристики. Так, согласно [66], замена тетралина на его гидроксипроизводное 1,2,3,4-тетрагидро-5-гидроксинафталин увеличивает превращение угля в сопоставимых условиях с 49 % до 85 %. Столь же высокие выходы наблюдались и при использовании о-гексилфенола.

Особый интерес представляют гидроароматические соединения, которые обладают одновременно гидрирующими и донорно – акцепторным свойствами. Последние необходимы для снижения стабильности самоассоциированного мультимера и

предотвращения реакций конденсации выведенных из ассоциата макромолекул, в то время как гидрирующие свойства используются для осуществления двух основных реакций механизма ожижения, а именно: присоединения водорода по месту разрыва связей при деструкции и внедрения водорода в ароматические структуры. Последовательные этапы этих реакций представлены ниже [115]:



Исследование реакций передачи водорода от 1,2- и 1,4-дигидронафталина к фенантрену, антрацену и стильбену показало[116], что гидрирование ароматических соединений протекает ступенчато по свободно – радикальному механизму и существенное значение имеет прочность связи водорода с атомами углерода молекулы донора.

В работе [117] при гидрооблагораживании угольных дистиллятов с т.кип. 190-425 ℃ в присутствии широкопористого

алюмоникельмолибденового катализатора исследовано влияние концентрации тетралина на степень гидрогенизации гетероатомных соединений, непредельных и ароматических углеводородов.

Показано, что реакционная способность отдельных классов соединений угольных дистиллятов с т.кип. 190-425 ℃ существенно отличается, причем добавление в реакционную смесь донора водорода в количестве 9,5-47,5 % сопровождается увеличением степени гидрогенизации непредельных при определенных условиях и ароматических углеводородов, а также кислородсодержащих соединений, мало сказывается на степени удаления серосодержащих соединений и практически не влияет на превращение азотсодержащих классов соединений. Делается вывод о том , что гидроочистка угольных дистиллятов в смеси с активным донором водорода (тетралином) протекает более эффективно по сравнению с их гидроочисткой без добавления Н-донора. Для одновременного достаточно глубокого удаления гетероатомных соединений и непредельных углеводородов, а также снижения газообразования и расхода молекулярного водорода из газовой фазы концентрация тетралина в реакционной смеси может не превышать 30 %.

Показано [117], что реакции гидрогенизации гетероатомных соединений непредельных и ароматических углеводородов продуктов ожижения угля описываются количественно эффективной константой скорости суммарной реакции первого порядка по концентрации этих соединений:

$$K\epsilon = \frac{2{,}303}{\tau} \lg\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \qquad (2)$$

где, α - степень превращения различных классов соединений, (масс.%); τ- условное время контакта, с.

Применение Н-доноров в процессе гидрогенизации углей обусловлено необходимостью повышения содержания водорода в продуктах гидрогенизации по сравнению с его концентрацией в угле, которая может быть оценена по значению атомного отношения Н/С, равному ≈ 0,85 для бурых углей Канско – Ачинского бассейна и ≈ 0,8 для газовых углей Кузбасса , тогда

как параметр H/C компонентов моторных топлив составляет > 1,8. H-доноры способствуют деассоциации угольного мультимера, стабилизируют продукты деструкции, переведенных в жидкую фазу макромолекул органической массы, и стимулируют реакции удаления гетероатомных соединений [82, 85]. Для прогнозирования реакционной способности потенциальных доноров водорода был выполнен цикл термодинамических расчетов для типичных реакций, протекающих при ожижении угля [118].

При ожижении угля роль акцепторов в реакциях передачи водорода играют компоненты самоассоциата структуры органической массы угля и компоненты ассоциатов, переходящих в жидкую фазу.

В первом случае в результате переноса водорода ослабевают межмолекулярные связи за счет «разрыхления» структуры при частичном ее насыщении водородом, что способствует первичным этапам ожижения. Затем наряду с аналогично протекающей деассоциацией процесс сопровождается более глубоким гидрированием, деструктивной гидрогенизацией по валентным C-C-связям с получением низеомолекулярных продуктов, а также по связям C-O, C-N, C-S с уменьшением доли гетероатомных компонентов и концентрации жидкофазных ассоциатов, прочность которых ослабевает при удалении гетероатомов [119].

Для термодинамических расчетов авторами [119] были выбраны модели акцепторов, исходя из данных по структуре углей ряда метаморфизма, в частности, ароматических углеводородов с числом колец 2-4, соединения с валентными связями «мостикового» типа Ph-M-Ph, где M-метиленовые, либо метилен-кислородные связи, а также акцепторы с гетероатомами в цепи π-электронного сопряжения (пиррол, фуран, тиофен и их бензо- и дибензопроизводные, фенол, анилин).

В качестве H-доноров применялись наиболее активные соединения – гидропроизводные ароматических соединений, а также молекулярный водород. Проведенная оценка термодинамических параметров с использованием квантово-химической и кинетической методик и полученные по константам равновесия позволяют оценивать пригодность донора водорода для процесса гидрогенизации угля.

Химическая реакция передачи водорода в общем виде выглядит так:

$$a_1A + a_2D \rightarrow a_3A(+H) + a_4D(-H) \quad (3)$$

где, *A*-акцептор; *D*-донор; *A(+H)*-частично (или полностью) гидрированный акцептор; *D(-H)*-частично (или полностью) дегидрированный донор; a_1, a_2, a_3, a_4 – стехиометрические коэффициенты.

Изменение энтальпии ΔHr и энтропии ΔSr в реакции определялось по закону Гесса с учетом теплот *(*ΔQ*)* и энтропий *(*ΔS*)* образования компонентов.

Для реакции передачи водорода вычислялся изобарный потенциал (энергия Гиббса) реакции ΔGr:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \quad (4)$$

где, ΔHr и ΔSr изменения энтальпии и энтропии реакции, соответственно.

Константу равновесия реакции при этом определяли по формуле:

$$K_r = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right) \quad (5)$$

где, R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, K.

Расчеты были проведены, в основном, для стандартных термодинамических условий (температура 25 °C, давление 101,325 кПа) в приближении идеального газа. В результате термодинамических расчетов был найден критерий оптимальной структуры донора водорода [119, 120].

В работах [118, 120-122] было показано, что оценку энергии C-H связи можно проводить также на основе корреляций между константами скорости и изменением энтальпии реакций с участием различных доноров и определенного акцептора. В качестве индекса реакционной способности H-донора было использовано само значение константы скорости (табл. 1.4).

Как видно из таблицы 1.4, значение этого индекса определяется содержание водорода донора в молекуле донора. Оптимальное значение содержания водорода при переходе от ароматического соединения к соответствующему гидропроизводному составляет ≈ 1,5 % (рис. 1.18).

Дополнительным критерием оптимальности структуры Н-донора может также служить содержание ароматического водорода Har, (табл. 1.4). Действительно, при Har> 4,0-4,5 % эффективность пастообразователя резко снижается.

Таблица 1.4.

Состав и кинетические характеристики доноров водорода

Соединения	**Состав водорода**		**δH*, %**	**Lgk****
	Нал	**Har**		
Декалин (1)	13,12	0	6,83	1,16
Тетралин (2)	9,15	3,05	2,86	1,89
1,2-дигидронафталин (3)	7,74	4,65	1,45	3,00
1,4-дигидронафталин (4)	7,74	4,65	1,45	4,13
9,10-дигидроантрацен (5)	6,71	4,47	1,05	3,48
9,10-дигидрофенантрен (6)	6,71	4,47	1,05	2,12
4,5-дигидропирен (7)	5,92	4,98	0,95	2,51
Флуорен (8)	6,06	4,85	-	2,84
Толуол (9)	8,75	5,47	-	0,57
Нафталин (10)	6,29	6,29	-	0
* Увеличение содержания водорода по отношению к соответствующему ароматическому углеводороду; ** Логарифм константы скорости передачи Н на дифенилметильный радикал при 275 °С.				

Основные закономерности, вытекающие из термодинамического анализа модельных соединений и реакций, несмотря на множество реакционных центров углей и соответственно большого числа химических реакций, протекающих при

ожижения, выполняются и для суммарного процесса гидрогенизации углей.

Это обусловливается, по-видимому, симбатностью действия Н-доноров в реакциях различного типа (гидрирование ароматических ядер, элиминирование гетероатомов, деструктивная гидрогенизация) и коррелированностью кинетических и термодинамических факторов для реакций каждого типа.

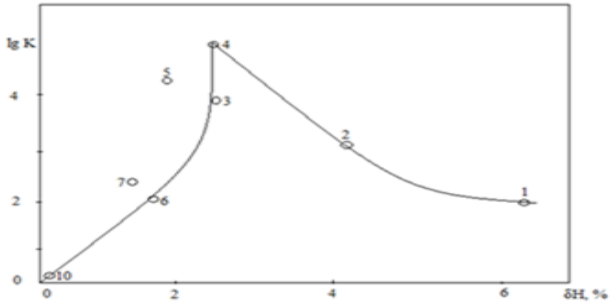


Рисунок 1.18. – Влияние увеличения содержания водорода в Н-донорах на индекс их реакционной способности

В работе [120] показано, что прочность С-Н в ряду дигидро-, октагидро- и пергидроантрацена увеличивается от 327 до 356 и 374 кДж/моль, что приводит к снижению константы скорости ожижения бурого угля (в расчете на один атом водорода молекулы донора) от $0{,}93 \cdot 10^{-4}$ до $0{,}56 \cdot 10^{-4}$ и $0{,}26 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$ соответственно. Данные по влиянию заместителей в молекулах доноров по константу равновесия указывают на возможность увеличения активности гидроароматических Н-доноров путем подбора соответствующих заместителей. Например, отмечено [110], что введение гидроксильной группы в положение 5 молекулы 1,2,3,4-тетрагидронафталина повышает выход жидких продуктов при гидрогенизации каменного угля до 85 %. Значительная активность атомарного водорода способствует увеличению скорости ожижения различных углей при использовании высокоэффективных катализаторов, облегчающих диссоциацию H_2. Показано, что при этом константа

скорости каталитического ожижения может превышать константу термического процесса в 10-1000 раз [82].

С термодинамического точка зрения реакции передачи в полициклических соединениях могут достаточно эффективно протекать при относительно низких температурах [113, 123]. В связи с этим в дальнейших исследованиях и опытных работах определенный интерес представляет поиск технических возможностей осуществления процесса ожижения твердых топлив и низкотемпературных области.

1.11. Гидрогенизация угля в присутсвии нефтяного пастообразователя и химический состав полученных дистиллятов

В отечественной технологии и зарубежных процессах гидрогенизации угля в качестве растворителя – донора водорода используются вначале нефтепродукты, а затем по мере накопления жидких продуктов – угольный или так называемый «собственный» пастообразователь. При гидрогенизации бурого угля Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна (A^d 4,90 %, V^{daf} 48,6 %, C^{daf} 72,37 %, H^{daf} 5,31 %, N^{daf} 0,85 %, S^{dt} 0,17 %) с нефтяным пастообразователем под давлением водорода 10 МПа получены результаты, представленные в таблице 1.5 [124]. Установлено, что максимальное превращение угля и выход жидких продуктов под давлением 10 МПа достигается в интервале температур 420-440 °С и времени реагирования 15-20 мин. Исследование [125] химического состава дистиллятных фракций с т.кип. до 320 °С жидкофазного гидрогенизата, полученного при гидрогенизации угля Бородинского месторождения в присутствии нефтяного пастообразователя (10 МПа, 420-425 °С, катализатор 1,0 % Fe^{3+} + 0,2 % Mo) показало, что суммарное содержание этих фракций в гидрогенизате составляет 44,2 %, причем 18,8 % приходится на долю фракций с т. кип. до 180 °С, а 81,2 % - на фракции с т. кип. 180-320 °С.

Таблица 1.5

Результаты гидрогенизации угля Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна

Температура, °С	Время изотермической выдержки автоклава, мин.	Глубина превращения ОМУ, %	Выход продуктов							
			Газ, % ОМП**	Расход водорода, % на ОМП	% от исходной ОМУ			% на превращенную ОМУ		
					Преасфальтены	Асфальтены	Масло+газ+вода	Преасфальты	Асфальтены	Масло+газ+вода
400	0*	44,9	3,4	0,4	8,2	7,3	29,4	18,3	16,3	65,4
425	0	59,6	5,7	0,7	14,1	11,2	34,3	23,7	18,8	57,5
450	0	72,6	3,2	1,0	17,9	14,9	39,8	24,7	20,5	54,8
400	10	57,6	4,9	0,6	11,9	9,7	36,0	20,7	16,8	62,5
425	10	77,3	8,4	1,1	20,6	16,3	40,4	26,6	21,1	52,3
450	10	87,5	12,5	1,6	17,2	19,5	50,8	19,7	22,3	58,0
400	20	64,8	5,7	0,8	14,3	11,3	39,2	22,1	17,4	60,5
425	20	90,2	9,7	1,3	17,1	20,4	52,7	19,0	22,6	58,4
450	20	91,2	13,3	1,7	14,6	18,6	58,0	16,0	20,4	63,6

* - Нагрев и охлаждение автоклава без изотермической выдержки;

** - ОМП-органическая масса пасты.

Количество нейтрального масла в них составляет 89,6 %, фенолов – 7,2 %, азотистых оснований – 3,2 %. В составе фенолов идентифицировано и количественно определено 11 соединений, в составе азотистых оснований – 16 соединений ряда пиридина. В таблице 1.6 приведен химический состав идентифицированных ароматических углеводородов с т. кип. до 240 °С жидкофазного гидрогенизата угля Бородинского месторождения. Фракция с т. кип. 240-320 °С состоит из метилпроизводных нафталина – всего 51,8 %.

На основании выше отмеченного можно константировать, что жидкие продукты гидрогенизации угля, содержащие в своем составе значительные количества фенолов, азотистых оснований,

а также ароматических и нафтеновых углеводородов, могут рассматриваться как перспективный источник производства ценных химических продуктов в промышленном масштабе.

Таблица 1.6

Состав ароматических углеводородов с температурой кипения до 240 °С жидкофазного гидрогенизата угля

Соединения с т.кип. до 180 °С	**Содер-жание, мас.%**	**Соединения с т.кип. до 180 -240 °С**	**Содер-жание, мас.%**
Бензол	2,9	1,3-Диметил-2-этилбензол	0,3
Толуол	2,9	1,2-Диметил-3-этилбензол	0,6
Этилбензол	2,9	1,2,4,5-Тетраметилбензол	0,9
П-Ксилол	4,3	1,2,3,5-Тетраметилбензол	0,9
М-Ксилол	5,1	1,2,3,4-Тетраметилбензол	0,6
О-Ксилол	4,3	1-Метилиндан	1,3
Н-Пропилбензол	2,8	2-Метилиндан	1,3
1,3,5-триметилбензол	3,5	4-Метилиндан	3,1
1-метил-4-этилбензол	4,3	5-Метилиндан	2,8
1-метил-3-этилбензол	2,3	Нафталин	6,1
1-метил-2-этилбензол	2,3	Неидентифицированные	34,9
1,2,4- триметилбензол	5,1		
1,2,5- триметилбензол	5,1		
1-метил-4-изопропилбензол	0,8		
1,3-диэтилбензол	3,1		
1-метил-3-н-пропилбензол	2,0		
1,4-диэтилбензол	2,0		
1-метил-4-н-пропилбензол	2,0		
Индан	5,1		
Всего	49,7		

1.12. Катализаторы процесса

При гидрогенизации угля понятие катализатора имеет неопределенный, часто условный смысл, так как в этом процессе протекает множествао химических реакций (деструкция угольного мультимера, активация молекулярного водорода и др.), а применяемые в качестве катализатора вещества и смеси претерпевают необратимые изменения. Принято считать, что катализаторами гидрогенизации угля являются вещества, способствующие увеличению превращения угля в жидкие (растворимые в бензоле) продукты.

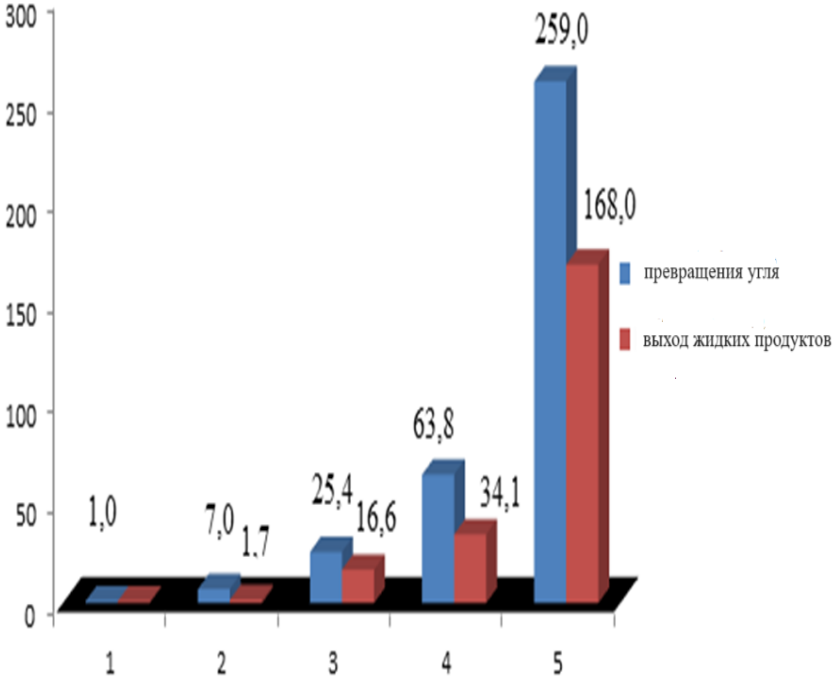
К таким соединениям относятся оксиды и сульфиды металлов переменной валентности (Mo, W, Co, Sn, Ni, Fe и др.), а также природные образования и отходы производств, их содержащие в количестве от десятых долей процента до 5-10 % в расчете на металл. В промышленной практике применяли соединения Mo (Германия, 1927 г.), Sn (Англия, 1936 г.), однако, вследствие отсутствия методов их регенерации был осуществлен переход на железосодержащие катализаторы (1,2 % сернокислого железа, 1,8 % «красного шлама» - отходы производства глинозема и 0,2 % сульфида натрия). Не решена проблема регенерации. Mo катализатора в процессах, разработанных в США (H-Coal, EDS, DowChemicalLiquefaction). Поэтому, по-прежнему отдается предпочтение поиску железосодержащих каталитических систем, которые малоперспективны, если осуществлять процесс при невысоком давлении водорода (10 МПа и менее).

Основной задачей в области катализа при гидрогенизации угля является не сколько традиционный подбор активных добавок или их комбинаций, сколько создание научных основ и технологии формирования композиций, активирующих процесс и имеющих размеры, соизмеримые с величиной ассоциатов угольных мультимеров; обеспечения транспорта с пастообразователем высокоактивных микрокомпозиций к поверхности частиц угля в начале процесса и в возникающие по мере превращения твердых угольных веществ микротрещины, также в пространство между ассоциатами, образующимися из угольного мультимера. Действие микродобавок катализатора «изнутри» дает настолько положительные результаты, что

открывает широкие перспективы для эффективного осуществления процесса при невысоком давлении водорода. Для этой цели в качестве исходных соединений используются растворимые в сырье нафтенаты молибдена, алкилфосфат и сульфонат молибдена, эмульсия водного раствора парамолибдата аммония и др. [126, 127].

Наиболее эффективным способом давления Mo-содержащих катализаторов при гидрогенизации угля по технологии ИГИ оказалось формирование и применение их водных растворов в виде эмульсий с пастообразователем. В этом случае при нагреве реакционной смеси (уголь + пастообразователь+водный раствор катализатора) происходит равномерное распределение катализатора в объеме углемасляной пасты, сульфидирование его в сульфидные производные (MoS_2) и резко повышается эффективность использования в процессе гидрогенизации (рис. 1.19), т.к. размеры образующихся кластерных структур (5-7 нм) существенно меньше размеров угольных ассоциатов, которые многократно покрываются им, активируя молекулярный водород, растворенный в реакционном объеме.

Для активации процесса (достижения свыше 90 %-ного превращения ОМУ) оказывается достаточным применение добавок Mo в количестве менее 0,1 % от угля. Введение в водорастворимую Mo-содержащую каталитическую систему сульфата никеля показало, что что 30 %-ная замена Mo на Ni в условиях высокоскоростной гидрогенизации (время нагрева угля 1-2 мин., 425 °C, 10 МПа, добавка 4,0 % S, нефтяной пастообразователь) и относительно малом времени реагирования (3-15 мин.) способствует улучшению фракционного состава получаемых жидких продуктов (увеличивается выход низкомолекулярных дистиллятных продуктов) при степени превращения ОМУ равной 82,0-87,8 % [129].



10 МПа, 425 °С; активность Mo в порошке промышленного Al-Co-Mo катализатора принята за единицу

Ряд 1 - превращение угля (90-93 % от органической массы угля);
Ряд 2 - выход жидких продуктов (82-85 % о органической массы угля);
1 – промышленный Al-Co-Mo катализатор, порошок; 2 – природный молибдент, порошок; 3 – парамолибдат аммония+сернокислое железо, проитка; 4 – парамолибдат аммония, эмульсия; 5 – парамолибдат аммония, эмульсия+сера

Рисунок 1.19. – Относительная активность молибдена в составе катализаторов гидрогенизации углей Канско-Ачинского бассейна [128]

1.13. Гидрогенизация переработка угольных дистиллятов ожижения угля

Дистилляты, получаемые при гилрогенизации угля, имеют специфический химический состав. Они содержат фенолы, азотистые основания, непредельные углеводороды. В связи с этим угольные дистилляты не могут быть непосредственно применены в качестве товарных топлив. Для глубокого удаления из сырья гетероциклических соединений и одновременного получения эффективного донора водорода, применяемого в процессе ожижения угля, а также получения моторного топлива такое сырье необходимо подвергать переработке с применением процессов гидроочистки, каталитического риформинга, гидрокрекинга [130-132].

Для установления химизма гидрирования гетероатомных соединений в процессе гидроочистки продуктов ожижения угля было проведено исследование по изучению кинетических закономерностей и установлению индивидуального химического состава угольных дистиллятов.

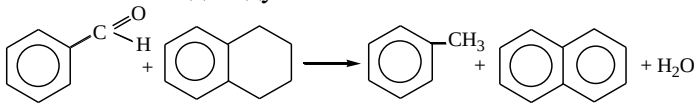
Исследование кинетических закономерностей реакций гидрирования гетероатомных соединений продуктов ожижения угля проводили для угольных дистиллятов с т.кип. до 180 и 180-360 °С, причем методика расчета была одинакова для обоих дистиллятов [133-135].

Можно предположить, что реакции гидрирования гетероатомных и непредельных соединений угольных дистияллтов с т.кип. 180-360 °С описываются уравнениями первого порядка по отношению к гетероциклическим соединениям и непредельным углеводородам. Уравнение первого порядка имеет вид: $lg\, C_{0i}/C_i = 0{,}434K_i + b_i$, где Ki - константа скорости реакции гидрирования i-го соединения; bi – эмпирический коэффициент. Физический смысл эмпирических коэффициентов связан с наличием быстропротекающих реакций гидроочистки наряду с лимитирующий реакциями. Этот эффект значительнее проявляется при температуре 400 °С.

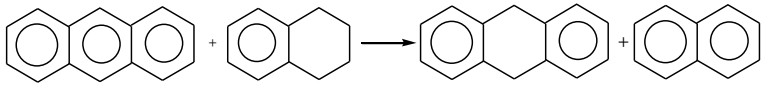
При гидрогенизации угольных дистиллятов с т.кип. 200-450 °С (5-10 МПа, 320-400 °С, объемная скорость подачи сырья 1,0-3,0 $ч^{-1}$, алюмоникельмолибденовый катализатор) в присутствии

растворителя с высокими донорно-водородными свойствами кислородсодержащие соединения, в том числе и фенолы, реагируют с водородом в большей степени, чем азотистые соединения. Добавление к перерабатываемому сырью донора водорода, в частности 30 % тетралина, ускоряет реакции гидрогенизации гетероатомных соединений, протекающих при гидроочистке [136].

В работе [137] при изучении кинетики передачи водорода от тетралина к бензальдегиду

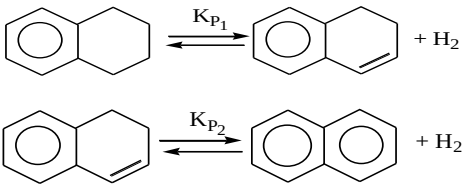


внаблюдается первый порядок реакции по каждому из реагентов. Анализ данных, приведенных в работе [137], по гидрированию антрацена и пентацена в смеси с тетралином в присутствии катализатора $SbCl_3$ при температуре 80 °С показывает, что кинетика реакций типа

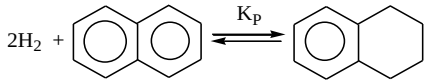


удовлетворяет первому порядку как по ароматическому углеводороду, так и по донору водорода.

Следует отметить, что некаталитическая передача водорода от тетралина протекает, как правило, крайне медленно. Так, при 400 °С в среде тетралина при условном времени контакта, равном 24 ч, практически не наблюдается превращений фенола, крезолов и нафтолов, а также азотсодержащих соединений (анилина, хинолина, карбазола) и сероорганических гетероциклов (бензотиофена, дибензотиофена). В то же время кислородсодержащие соединения типа хинонов (бензо-,нафта- и антрахиноны) гидрируются без катализаторов в соответствующие фенолы и происходит насыщение непредельных С=С связей в таких соединениях, как стирол и стильбен. Установлено, что катализаторы активируют донорно-водородные свойства тетралина, смещая равновесие реакций



в правую сторону. Константа равновесия суммарного процесса гидрирования нафталина по реакции



выражается в виде [137]

$$lgK_p = -13{,}3689 + 7158{,}47/T\,, \qquad (6)$$

где, T-абсолютная температура, К.

Отношение равновесных концентраций тетралина и нафталина составит

$$[C_{10}H_{12}]\,/[C_{10}H_8] = K_P P_{H_2}^2\,, \qquad (7)$$

где, P_{H_2}- парциальное давление водорода.

Эффективность гидрогенизационной переработки дистиллятных продуктов ожижения угля в моторные топлива во многом определяется активностью применяемого катализатора. Многочисленные публикации посвящены изучению физико-химических свойств катализаторов гидроочистки, гидрокрекинга и каталитического риформинга [138], и термодинамике реакций гидрогенизации различных классов органических соединений, содержащихся в угольных дистиллятах разного фракционного состава [139]. Практически не изучена термодинамика поведения активных компонентов катализаторов при гидроочистке. В [140] рассчитан состав продуктов взаимодействия парамолибдата аммония и сульфата железа (III) с минеральной частью угля и компонентами газовой фазы при ожижения угля. Установлено, что в зависимости от содержания соединений кальция в угле превращение этих каталитических добавок идет с преимущественным образованием оксидных или сульфидных форм. При высоком содержании соединений кальция в угле

(атомное соотношение Cat:St>1) происходит связывание серы в CaS и каталитические добавки превращаются в $CaMoO_4$ и FeO. При Cat:St<1 в системе достаточно серы для образования сульфидов MoS_2 и FeS. В на основании результатов термодинамического анализа превращений каталитических добавок (парамолибдата аммония и элементарной серы) при ожижения угля сделан вывод о том, что наиболее стабильным соединением молибдена в этих условиях является MoS_2.

При изучении превращений, происходящих с активными компонентами катализаторов при гидрогенизации угольных дистиллятов, необходимо определить состав многокомпонентной, химически реагирующей, гетерогенной системы: угольный дистиллят – катализатор – газовая фаза. Это возможно на основе решения системы уравнений химического равновесия. Данный принцип положен в основу программы химической термодинамики [141], позволяющей рассчитывать состав многофазных систем.

В НИИ Новых Химических Технологий и Материалов и Институт Горючих Ископаемых разработана технология жидкофазной гидрогенизации угля в смеси с «собственным» пастообразователем (1:1) в присутствии катализатора 0,2 % Mo^{6+} и 1 % Fe^{3+} под давлением водорода 10 МПа, при 425-430 °С, объемной скорости 0,8-1,0 $ч^{-1}$, соотношении водородсодержащий газ (80-85 % H_2):сырье, равном 2000 л/кг [142,143]. В процессе можно получить компонент высокооктанового автомобильного бензина, авиакеросин, дизельное и газотурбинное топлива, а также ценные химические продукты (фенолы C_6-C_8, азотистые основания, непредельные соединения и др.). Угольные дистилляты с температурой кипения до 400 °С, полученные при жидкофазной гидрогенизации угля, содержат в своем составе значительные количества сернистых (S=0,4-0,8 %), азотистых (N=0,2-0,5 %), кислородных (O=1,5-2,0 %) и непредельных (20-25 %) соединений.

Жесткие требования к сырью,поступающему на переработку для получения авиакеросина, по содержанию гетероатомных соединений (от 1 до 1000 мг серы и азота на 1 кг сырья) [143] определяют необходимость в первой ступени предвариетльной гидроочистки, которую можно осуществлять на Co(Ni)-Mo-

катализаторах. Однако из-за высокого содержания азотистых, сернистых и кислородсодержащих соединений в угольных дистиллятах эти катализаторы либо являются недостаточно эффективными, либо дезактивируются в длительном цикле. Таким образом, возникает проблема поиска новых контактов, позволяющих проводить глубокое удаление гетероатомов из жидких продуктов переработки углей.

Известные промышленные алюмокобальт- и алюмоникельмолибденовый катализаторы гидроочистки, широко применяемые в нефтеперерабатывающей промышленности, из-за высокого содержания гетероатомных соединений и значительного количества металлов в угольных дистиллятах являются недостаточно эффективными. Отсутствие необходимого количества крупных транспортных пор (выше 100 нм) у этих катализаторов приводит к быстрому закупориванию узкопористой зоны катализаторов при гидроочистке угольных дистиллятов, что и обусловливает заметное снижение их активности [144,145]. В литературе имеются обширные сведения по гидрообессериванию различных продуктов нефтяного происхождения в присутствии промышленного алюмокобальтмолибденового и других катализаторов и ограниченные – по гидроочистке жидких продуктов гидрогенизации угля. Изучая изменение химического состава угольных дистиллятов с температурой кипения (т.кип.) до 454 $^{\circ}$C , полученных при ожижения угля по методу SRC в присутствии промышленных катализаторов, установили, что при 400 $^{\circ}$C на алюмокобальтмолибденовом катализаторе (3 % CoO и 15 % MoO) максимальная степень удаления серы составляет 98 %, кислородсодержащих соединений – 76 %, азотистые соединения удаляются на 62 %. Показано, что степень удаления гетероатомных соединений выше на алюмоникельмолибденовом катализаторе, чем на алюмоникельвольфрамовом.

В Институте горючих ископаемых накоплен значительный объем экспериментальных исследований по гидроочистке угольных дистиллятов различного фракционного состава в присутствии не только известных промышленных катализаторов, но и новых синтезированных, в том числе на основе широкопористой окиси алюминия [144-149].

Алюмокобальт- и алюмоникельмолибденовый катализаторы – сложные многофазные системы, качественный и количественный составы которых зависят от многих факторов: содержания MoO_3 , CoO и NiO; последовательности и условий их нанесения на Al_2O_3; свойства носителя, технологических параметров термообработки катализаторной массы и др.

Изучению структуры этих катализаторов посвящено большое количество работ, в которых, используя современные спектроскопические методы (ЭПР, рентгеновскую, фотоэлектронную, оптическую, ИК- и мессбауэровскую спектроскопии) в сочетании с рентгенографией, магнитными и адсорбционными исследованиями, установили соотношение ионов Mo, Co и Ni, влияние носителя и промоторов на каталитическую активность катализаторов при гидрогенизации индивидуальных сернистых и азотистых соединений, а также дистиллятных продуктов.

В [150] показано, что с увлечением радиуса пор катализатора его гидрообессеривающая активность повышается и делается вывод о необходимости применения гетерогенных катализаторов с определенным объемом узких (для создания достаточной поверхности) и широких пор, чтобы сделать эту поверхность более доступной. Выбирая форму частиц катализатора для гидроочистки тяжелых дистиллятных продуктов, следует принимать во внимание диффузионное торможение, ограничения по перепаду давления, размер пор катализатора, способ его загрузки в реактор.

Изучая гидроочистку вакуумного газойлы аравийской нефти в присутствии алюмоникельмолибденового катализатора ТК-551, фирма Халдор Топсе [151] установила связь между перечисленными условиями и формой частиц катализатора, выпускаемого этой фирмой. Высокая активность катализатора ТК-551 при обессеривании тяжелого газойля (349 °С, 7 МПа) отмечена при использовании частиц цилиндрической и кольцеобразной форм.

Задачи углубления переработки нефти, а также гидрогенизации сланцевой смолы и угольных дистиллятов решаются разработкой новых эффективных катализаторов. В нефтепереработке разрабатываются каталитические процессы гидроочистки вакуумных дистиллятов, с т.кип. до 520-540 °С до остаточного

содержания серы не более 0,3 мас.%; смесей вакуумного дистиллята с 10-20 % мазута до остаточного содержания серы и коксуемости не более 0,4 мас.%.

Зарубежный опыт гидроочистки тяжелого нефтяного сырья свидетельствует о том, что при снижении давления процесса с 12-15 до 5 МПа продолжительность работы катализатора уменьшается более чем в 3,5 раза (от 1 года до 300-500 ч) [151].

Многочисленные исследования показали [152-154], что промышленные алюмокобальт- и алюмоникельмолибденовый катализаторы недостаточно эффективны при гидрогенизации угольных дистиллятов с т.кип. 300-400 °С, суммарной широкой фракции с т.кип. до 425 °С, а также вакуумных дистиллятов угольного и нефтяного происхождения с т.кип. до 540 °С в длительном цикле.

Для создания эффективных катализаторов гидрогенизации тяжелых вакуумных дистиллятов необходимо оптимизировать фазовый состав и повысить их устойчивость к дезактивации подбором химического модификатора, изменяющего пористую структуру и физико-химические свойства поверхности катализаторов. В этих направлениях проводятся исследования за рубежом.

Применение [153] промышленного катализатора ГС-168 Ш при гидроочистке вакуумного газойля с т.кип. до 500 °С позволяет при давлении 4-5 МПа и температуре 360-410 °С снизить коксуемость на 65-70 %, содержание серы – на 85-94 %, азота на 20-35 %. В присутствии промышленного алюмокобальтмолибденового катализатора степень удаления серы и азота значительно ниже.

В [153-155] установлено, что при гидроочистке угольных дистиллятов с т.кип. до 400 °С (8 МПа, 400 °С, объемная скорость 0,5 $ч^{-1}$) катализатор ТК-581 фирмы Халдор Топсе (Дания) превосходит по активности отечественный алюмоникельмолибденовый катализатор. В его присутсвии степень удаления фенолов, азотистых оснований и непредельных соединений составляет 100 %, серы – 98,2 %, степень гидрирования ароматических углеводородов – 43,3 %.

Опубликованные сведения показывают, что именно в направлении совршенствования пористой структуры носителя

катализаторов гидроочистки проводятся исследования как у нас в стране, так и за рубежом [156]. В настоящее время общепринятой является точка зрения, согласно которой наиболее пригодными для гидрообессеривания тяжелого нефтяного сырья являются широкопористые катализаторы. В работе [157] показано, что с увеличением радиуса пор катализатора его гидрообессеривающая способность повышается, и делается вывод о необходимости применения бидисперсных катализаторов с серией узких пор, чтобы создать достаточную поверхность, и серией широких пор, чтобы сделать эту поверхность более доступной. Некоторые исследователи предлагают использовать носители с крупными порами диаметром до 1000 А или даже до 50 000 А, так как включение в пористую структуру катализатора широкопористой зоны уменьшает диффузионные осложнения и способствует проникновению тяжелого сырья к внутренней поверхности катализатора и, следовательно, более полному ее использованию. Было установлено, что алюмокобальтмолибденовые катализаторы на основе окиси алюминия с объемом крупных пор около 0,4 $см^3/г$ при температуре 420 °С, давлении 10 МПа превосходят промышленный контакт по активности и стабильности в процессе гидрообессеривания мазутов. Исследование закономерностей дезактивации катализаторов гидроочистки в процессе гидрообессеривания тяжелого нефтного сырья показало [158], что последняя обусловлена постепенным сужением проходного сечения пор преимущественно с радиусом менее 150 А. Макропоры с радиусом от 1000 до 10 000 А выполняют роль транспортных каналов и, закупориваясь в меньшей степени, обеспечивают доступ реагирующих веществ к активным центрам катализатора.

Ранее [159] было установлено, что при 380 °С, 5 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,0 $ч^{-1}$ широкопористый алюмокобальтмолибденовый контакт, содержащий на 2 % меньше активных компонентов, но имеющий приблизительно в 3 раза больше объем пор с радиусом >1000 А и более развитую поверхность по сравнению с промышленным алюмокобальтмолибденовым катализатором, превосходит последний по степени удаления гетероатомов и непредельных углеводородов из угольных дистиллятов с температурой кипения (т.кип.) 120-

230 °С, полученных в процессе гидрогенизации угля по методу Института горючих ископаемых и НИИ НХТиМ [159,160].

В перспективе увеличение стоимости добычи и транспортирования нефти выдвигают актуальную задачу изыскания дополнительных источников для расширения сырьевой базы производства различных видов масел.

В Казахстане имеется перспективная сырьевая база получения синтетического жидкого топлива и масел на основе бурых углей Шубаркольского, Мамытского, Каражырынского, Ой-Карагайского и др. месторождении, темпы роста добычи которых будут непрервыно увеличиваться. Запасы этих углей и невысокая стоимость добычи, низкое содержание серы (0,3-0,5 %) и зольность (5-10 %) позволяют получать широкий ассортимент продуктов, представляющих интерес не только как компонентов топлива для двигателей, но и как ценное сырье для получения смазочных масел [161].

Полученные при гидрогенизации угольные дистиллятные фракции с т.кип. 300-350 °С могут быть подвергнуты гидрогенизационной переработке в присутствии активных катализаторов при повышенных температурах и давления для получения высококачественных базовых компонентов масел.

Переработка нефтяных фракций методом гидрогенизации с целью производства масел нашла практическое применение, и этой проблеме посвящено значительное количество работ.

Одним из путей увеличения производства дизельных топлив является их получение из продуктов гидрогенизационной переработки угля. Угольные дистилляты содержат в своем составе значительные количества гетероатомных соединений, непредельных и ароматических углеводородов, что отрицательно влияет на качество моторных топлив. Для получения стабильных компонентов дизельных топлив с цетановым числом не менее 45 необходимо обеспечить достаточно высокую степень гидрогенизации фенолов, азотистых оснований, сернистых и непредельных соединений, ароматических углеводородов, содержащихся в угольном сырье.

Из немногочисленных публикаций известно, что при гидроочистке смеси [162], состоящей из 50 % жидкого продукта, образующегося в процессе SRC-II, и 50 % креозотового масла,

под давлением 14 МПа при температуре 413 °С в присутствии AlNiMo-катализатора (15,9 % MoO_3, 2,7 % NiO) степень обессеривания составила 86 %, степень удаления кислород- и азотсодержащих соединений – 72 и 63 % соответственно. Наряду с гидроочисткой суммарных жидких продуктов переработки угля [163-164] в литературе имеются сведения по раздельной гидроочистке бензиновых и дизельных фракций, получаемых из угля [162]. При гидрировании фракции с т.кип. 230-350 °С жидкофазного гидрогенизата угля в присутствии NiMo-катализатора на алюмосиликатном носителе при давлении 20 МПа, объемной скорости 2 $ч^{-1}$ для снижения коксообразования процесс проводили в двух температурных зонах (300 и 350 °С) по слою катализатора.

Показано, что для получения дизельного топлива с цетановым числом не менее 45 необходимо осуществить гидрирование ароматических углеводородов гидроочищенного сырья на никелевом катализаторе при температуре 410 °С, давлении 28 МПа, объемной скорости 1,5 $ч^{-1}$ или гидрокрекинг гидроочищенного дистиллята на никельвольфрамовом катализаторе при давлении 10-22 МПа, температуре 370 °С. Для увеличения цетанового индекса легкого газойля каталитического крекинга с т.кип. 161-334 °С предложено проводить его гидроочистку в присутствии активного AlNiMo-катализатора, который позволяет удалить гетероатомы, а также подвергнуть гидрированию моноциклические ароматические углеводороды в нафтеновые на платиновом катализаторе.

В работе [165], посвященной разработке условий получения компонентов дизельного топлива из продуктов ожижения угля, показано, что путем гидроочистки в присутствии широкопористого алюмоникельмолибденового катализатора (АС-24) могут быть получены компоненты дизельного топлива, удовлетворяющие требованиям стандарта на дизельное топливо, получаемое при переработке нефти. Однако процесс протекает при пониженных объемных скоростях подачи сырья и сопровождается повышенным расходом водорода и газообразованием по сравнению с гидроочисткой сырья нефтяного происхождения.

Добавление донора водорода, в частности 30 % тетралина, к перерабатываемому сырью оказывает эффективное влияние на

ускорение реакций гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений, протекающих при гидроочистке [166].

В результате использования донора водорода, например октагидрофенантрена, при гидроочистке бензина, полученного из угля в процессе SRC-II, снижается на 50 % коксообразование на катализаторе [167].

В НИИ НХТиМ выполнен комплекс исследований по изучению Н-донорных свойств дистиллятных фракций различного фракционного состава, выделенных из продуктов ожижения угля [168]. С применением методов ИКС и ЭПР установлено, что высокими Н-донорными свойствами обладает предварительно гидрированная фракция с т.кип. 300-350 °С, которую пелесообразно использоавть в качестве донора водорода при гидрогенизационной переработке угольных дистиллятов в товарное дизельного топливо.

В ведущих странах на моторные топлива вводится жесткое ограничение на содержание ароматических углеводородов (15-20 мас. %), в том числе бензола 1,0 %, а также нормируется содержание кислородсодержащих соединений на уровне 1,5-2,0 %. Большое внимание уделяет качеству дизельных топлив. Известно [169], что частички дыма и сажи, появляющиеся в результате «дымного» сгорания топлива в дизельных двигателях, способствуют возникновению смогов и других устойчивых в атмосфере аэрозолей, наносящих огромный вред здоровью людей в условиях больших городов. Важную роль в решении данной проблемы может сыграть целенаправленное совершенствование технологических процессов производства моторных топлив на нефтеперерабатывающих предприятиях, а также получение экологически чистого моторного горючего из угольных дистиллятов с применением гидрогенизационных процессов.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. «Теория и практика переработки угля» Монография. – Алматы: Издательство «Білім», 2013. – 496 с.
2. Каирбеков Ж.К., Жалгасулы Н., Аубакиров Е.А. «Новые технологии добычи и переработки полезных ископаемых»: Монография. – Алматы: Қазақ университеті, 2014. – 224 с.
3. Каирбеков Ж.К.Переработка твердых горючих ископаемых. Книга, – Алматы: типография «BTS print», 2014. – 260 с.
4. Справочник «Бассейны и месторождения углей и горючих сланцев» // Под.ред. А.А.Абдуллина, Х.А. Беспаева, Э.С. Воцалевского, С.Ж. Даукеева, Л.А.Мирошниченко, – Алматы, 1997. – 112 с.
5. Монография «Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР», М.: Недра, Том 5 «Угольные бассейны и месторождения Казахстана», книга 1 и 2, 1973 г.
6. Монография «Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР», М.: Недра, Том 11 «Горючие сланцы СССР», 1968 г.
7. Камиева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых/М.:Химия,1990.-288 с.
8. Мухленов И.П.Основы химической технологии/М.:ВШ.1991.
9. Хоффман Е.Энерго-технологическое использование угля. Пер.с англ/М.:энергоатомиздат, 1983.-328 с.
10.Пэрэушану В., Коробя М., Муска Г. Производство и использование углеводородов/М.:Химия,1987.-288 с.
11.Yoshida K. Coal leguefaction using supercritical water//Int. Conf Coal Soi Tokyo. Oct. 1989.- P 23-27,- Цит. РЖХ -1990.- 9П60.
12.Inada A., Miki K.. Sato Y., Yamakana T. Ожижение углей Тайхео я трубчатом реакторе при небольшом времени пребывания// J Soc Jap 1984,- 63 - P. 781-789.- Цит. РЖХ,- 1985 – 8П114.
13.Гагарин С.Г., Скрипченко Г.Д. Современные представления о химическом структуре углей // Химия твердого топлива, 1986.- № 3.-С.3-14.
14.Kuhlmann Erv. J., Jung Disk Y. Coal liguefaction using a hydrogenated crcosot oilsolvent. H-atom transferfrom hydrogen donor components inthe solvent// Fuel, 1985.- 64.- No 11.- P.1552-1557.
15.Цодиков М.В., Передерий О.В., Грожан М.М. Исследование формирования никельсодержащего катализатора гидрогенизации бурого угля// Химия твердого топлива, 1989.- № 5.- С. 35-38.
16.Сертификат лабораторного топлива КазНИИЭ (центральная лаборатория “Центрказгеология”), г Караганда - 199 с.
17.Каирбеков Ж.К., Зорикова Н.В., Якупова Э.Н., Ахметтаев К.Д. Оразбаев М.Е. Исследование физико-химических свойств Мамытского угля// Тезисы Межд.науч.конференции по аналит. Химии, Алматы., 2001.
18.Касаточкин В И., Ларина И.К. Строение и свойства природных углей/ М.: Недра.- 1975.

19.Еремин И.В ., Лебедев В.В., Цикарев Д.А. Петрографии и физические свойства углей/ М.: Недра - 1980.

20.Амосов И.И., Тан Сю-и. Стадия изменения углей и парагенетические отношения горючих ископаемых// Изв. АН СССР, 1961- С.118.

21.Ермагамбетов Б.Т., Лапидус А.Л. Ожижение угля связанным водородом/Алма-Ата: Гылым.-1990.

22.Цикарев Д.А., Шулековская Л.В., Еремин И.В. Петролого-генетические признаки пригодности углей для получения синтетического жидкого топлива // Химия твердого топлива, 1989.- № 2.-С.3-8.

23.Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в полиядерных системах // Химия твердого топлива, 1979.-№5.-С.28-33.

24.Романцова И.И., Гагарин С.Г. Термодинамика передачи водорода в модельных полициклических системах // Химия твердого топлива, 1982.-№1.-С.74.

25.Галкина А.А., Кричко А.А. Роль доноров водорода при ожижении угля // Химия твердого топлива, 1978.-№5.-С.36.

26.Романцова И.И. Термодинамика передачи водорода в модельных полициклических системах // Химия твердого топлива, 1983.-№1.-С.103.

27.Галкина А.А. Гидрогенизация угля в смеси с тетралином // Сборник трудов ИГИ.-М, 1978.-№33.-С.35.

28.Кричко А.А., Макарьев С.В. Уголь // Химия твердого топлива, 1977.-№2.-С.10.

29.Русьянова Н.Д. Представление о химическом строении каменных углей // Химия твердого топлива, 1978.-№6.-С.3.

30.Кричко А.А., Лебедев В.В. Нетопливное использование углей/М, 1978.-125 С.

31.Григорьева Е.А. Исследование структуры углей // Труды ИГИ. –М., 1977.-№32.-С.15.

32.Романцова И.И., Попова В.П., Гюльмалиев А.М. и др. Термодинамика гидрогенизации C6H5(CH2) // Химия твердого топлива, 1993.-№4.-С.68-69.

33.Гагарин С.Г., Гюльмалиев А.М., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в полиядерных системах. Ароматические соединения с мостиковыми связями // Химия твердого топлива, 1990.-№6.-С.28-30.

34.Калечиц И.В. О механизме деструктивной гидрогенизации // Химия твердого топлива, 1978.-№4.-С.42-52.

35.Гюльмалиев А.М. Термодинамика передачи водорода в полиядерных системах // Химия твердого топлива, 1982.-№5.-С.47.

36.Кричко Е.А. Жидкое топливо и химические продукты из угля // Труды ИГИ.-М., 1977.-Т.32.-С.24-43.

37.Лазовой А.В. О зависимости между строением углеводородов и фенолов и скоростями их гидрирования, разложения и восстановления под давлением водорода // Труды ИГИ.-М., 1954.-Т.3.-С.124-129.

38.Гагарин С.Г., Юлин М.К. Математическое моделирование кинетики гидрогенизационного ожижения бурого угля в изотермических условиях. Переработка угля в жидкое и газообразное топливо//Сборник научных трудов ИГИ.-М.,1981-С.13-18.

39.Szladov A., Given P. Models and activation energies for coal liquefaction reactions // Ind. Eng.Chem.Proc.Des.Devel., 1981.- No 20. –P 27.

40.Haley S., Bullin J. Catalitic hydroliquefaction of North Dacota lignite part effects of process variables on product distribution // Fuel.Proc.Tech.,1981.-Vol.4.-No2-3.-P.191.

41.Weller S. Analysis and scale- up consideration of bituminous coal liquefaction rate process // Ind.Eng.Chem., 1951.No43.-P.1575.

42.Kopsel A. Kinetics and mechanism of solution of high volatile coal // Chem. Techn., 1983. –No 33. –P.301.

43.Schindler H.D. Mechanism of coal hydrogenation liquefaction // Chem Economy Eng.Rev., 1982.-Vol.14.-No3.-P.15.

44.Traeger R. Coal liquefaction rate constant measurement // Ind.Eng.Chem.Prod.Res. Dev. -1980.-Vol.19. – No 2.-P.142.

45.Shah Y. Kinetics of catalytic liquefaction of big horn coal in segmented bed reactor // Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 1978.-Vol.17.-No 3.-P.281

46.Foster N. Simulation of chemical rate processes in short contact time coal liquefaction // Fuel, 1984.Vol.63.-No 5.-P.716.

47.Shah Y. Kinetics of short contact time coal liquefaction // AlChe. Jorn, 1984.-Vol.30.-No 2.-P.295.

48.Singh C.P. Kinetic of catalytic // the Canad.Jorn.Chem.Eng., 1982.-Vol.60.-No 2.-P.248.

49.Селезнев В.А. Отчет о посещении Бустерского политехнического института / Л.-1989.-120 с.

50.Crosh A.K., Furlong M.U., Bain R.Z. Reativity of coal towards hydrogenation ranking by kinetic measurements // Fuel., 1982.- No 61. –P.116.

51.Geitenbuch D.D., Bain R.Z. Modelling of bench – seale coal liquefaction systems // Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 1982.-No 21. –P.490-500.

52.Szezygiel J., Stolarki M. Mathematical analysis of hydrogenating depolymerization of asphaltenes // Fuel., 1988.-Vol 67.- No9. –P.1295-1298.

53.Wieland J.H., Shah Y. Cronauer D.C. Kinetics of short contact time coal liquefaction P. II // AlChe Journal. -1984. No 2. –P.304-310.

54.Mohan G., Silla H. Kinetics of donor solvent liquefaction of bituminous coals in non-isothermal experiments // Ind. End. Chem. Process. Des.Dev., 1978. – No 230. –P.349-358.

55.Moschopedis S.E., Hawkins R.W. Effect of process parameters on the liquefaction of coal using heavy oils bitumen // Fuel Process. Technolosy, 1982.- No 5. –P.312-328.

56.Гюльмалиев А.М., Абакумова Л.Г. Кинетические модели термической и гидрогенизационной переработки углей // Химия твердого топлива, 1996.-№2.-С.77.

57.Кудрявцева Т.А., Гагарин С.Г. Зависимость эффективной константы скорости гидрогенизации угля от температуры и давления // Химия твердого топлива, 1995.-№2.-С.27.

58.Гагарин С.Г., Кудрявцева Т.А. Зависимость эффективной константы скорости гиогенизации угля от состава пастообразователя // Химия твердого топлива, 1995.-№2.-С.36.

59.Малолетнев А.С., Кудрявцева Т.А. Зависимость эффективной константы скорости гидрогенизации угля от типа каталитической системы // Химия твердого топлива, 1995.-№2.-С.44.

60.Кричко А.А., Юлин М.К. Математическое моделирование процесса гидроочистки угольных дистиллятов в присутствии широкопористых катализаторов // Химия твердого топлива., 1985.-№3.-С.90-98.

61.Еремина А.О., Юлин М.К. Кинетика гидрооблагораживания жидких продуктов гидрогенизации угля // Химия твердого топлива., 1986, №2.-С.89-93.

62.Малолетнев А.С., Сливинская И.И. Применение математического моделирования для исследования процесса гидрогенизации высококипящих фракций угольных дистиллятов//Химия твердого топлива, 1992.-№3.-С.29-34.

63.Гагарин С.Г., Кричко А.А. Кинетические аспекты гидрогенизации угля и продуктов ожижения // Химия твердого топлива., 1994.-№6.-С.95-104.

64.Ипатьев В.Н. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. – М.: АН СССР, 1936. - 361 с.

65.Дьякова М.К., Лозовой А.В. Гидрогенизация топлива в СССР/ Под.ред. акад. Наметкина С.С.-М.Л.: АН СССР, 1940. - 270 с.

66.Рапопорт И.Б. Искусственные жидкое топливо.-2-е изд. Перераб. Идоп.-М.: Гостоптехиздат, 1955. – 546 с.

67.Krong W. Katalitische Druckhydrierung.-Berlin.: Springer, 1950.-470 p.

68.Bergius Fr. Zeitsehriff dec Vereins // Deutscher Ingenier, 1923.-Vol.69.-P.1313-1314.

69.Кричко А.А. Гидрогенизация твердого топлива //Химия твердого топлива, 1971.-№2.-С.31-39

70.Кричко А.А., Лебедов В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей.-М.: недра, 1978.-215 с.

71.Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей.-М.:Недра,1992.-129 с.

72.KrichkoA.A., MaloletnevA.S., SizyhB.P., yulinM.K. Brown coal conversion to liquid products at the ST-5 Pilot plant // Fuel Process. Techn., 1991.-Vol.29.-P.219-229.

73.Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей // Рос. Хим. Журн. (Журн. Рос. о-ваим. Д.И. Менделеева), 2008.-т.LII-№6.-С.44-52)

74.Кричко А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н. Углубленная перработка угля и тяжелых нефтяных остатков // Российский химический журнал (Ж. Рос.хим.о-ваим.Д.И.Менделеева), 1994.-т.XXXVIII.-№5.-С.100-104.

75.Головин Г.С., Заманов В.В., Кричко А.А., Малолетнев А.С. Промышгленный модуль производства моторного топлива из угля // В сб.:Труды конф. «Актуальные проблемы нефтехимии».-М.:Изд.РАН, 2001.-С.44

76.Баландин А.А. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного. катализа.-М.:Наука, 1968.-202 с.

77.Гоникберг М.Г. Химическое равновесное и скорость реакции при высоких давлениях.-М.:Химия, 1969.-39°С .

78.Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив.-М.:Химия, 1973.-336 с.

79. Калечиц И.В. Моделирование ожижения угля.-М.: Наука, 1999.-229 с.

80.Krichko A.A. Hydrogenation of oil shall and polymers // Oil Shall, 2000.-Vol.17/-No3.-P/276-285.

81.Кричко А.А. Проблемы комплексного использования угля // Химия твердого топлива, 1977.-№ 6.-С.3-10.

82.Krichko A.A., Gagarin S.G. New ideas of coal organic matter chemical structure and mechanism of hydrogenation // Fuel, 1990.-Vol.69.-No7.-P.885-891.

83.Гагарин С.Г., Кирилина Т.А. Применение физико-химических моделей для оптимизации процесса ожижения угля // Химия твердого топлива.-1984.-№6.-С.84-88.

84.Гагарин С.Г., Кричко А.А. Концепция самоассоциированного мультимера в строении угля // Химия твердого топлива, 1984.-№4.-С.3-8.

85.Кричко А.А., Гагарин С.Г. Успехи химии комплексов с переносом заряда и ион-радикальных солей.-М.:Изд. АНСССР. Черноголовка. Институт химической физики, 1986.-С.22-31.

86.Prather J.W., Ahanger A.M., Pits W.// Setal. Ind. End. Chem. Process dev., 1977.-V.16.-No3.-P.267.

87.Зекель Л.А., Малолетнев А.С., Озеренко А.А., Шпирт М.Я. Основы синтеза и применения псевдогомогенных катализаторов для гидрогенизации углей и нефтяного сырья // Химия твердого топлива, 2007.-№1.-С.35-42.

88.Кричко А.А. Гидрогенизация бурых углей под низким давлением в жидкое топливо // В сб.: Труды конф. «Международный форум по энергетическим проблемам 21 века».-М.:1987.-С.88-98.

89.Головин Г.С. Зависимость физико-химических и технологических свойств углей от их структурных параметров. М.:Ротапринт ИГИ, 1994.-72 с.

90.Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоритические основы химии угля.-М.: МГТУ, 2003.-556 с.

91.Кричко А.А., Скрипченко Г.Б., Ларина Н.К. Некторые вопросы структуры угля и жидких продуктов гидрогенизации в мягких условиях // Химия твердого топлива, 1986.-№4.-С.3-11.

92.Гюльмалиев А.М., Голвин Г.С., Гладун Т.Г., Скопенко С.М. Обобщенная модель структуры органической массы углей // Химия твердого топлива, 1994.-№4-5.-С.14-27.

93.Григорьев Е.А., Жарова М.Н., Скрипченко Г.Б. и др. Каталитическая деструкция углей Канско-Ачинского бассейна на их превращения при гидрогенизации // Химия твердого топлива, 1982.-№4.-С.30-36.

94.Григорьев Е.А., Жарова М.Н., Зимина Е.С. и др. Гидрогенизация бурых углей отдельных месторождений Канско-Ачинского бассейна //Химия твердого топлива, 1983.-№1.-С.114-120.

95.Скрипченко Г.Б., Ларина Н.К., Луковников А.Ф. Современные тенденции в исследовании структуры угля // Химия твердого топлива, 1984.-№5.-С.3-11.

96.DurfeeS.L., VoorheesK.L. Pyrolysis-Massspectrometry Predictionon Liquefaction Reactivity and Structural Analysis of Coal // anal. Chem, 1985.-Vol.57.-No12.-P.2378.

97.Григорьев Е.А., Лесникова Е.Б., Гагарин С.Г. идр. Зависимость реакционной способности бурых углей от их структурных особенностей // Химия твердого топлива, 1990.-№5.-С.67-70.

98.Squires A.M. Chemicals from Coals // Sciences, 1976.-Vol.191.-No4228.-P.689.

99.Русьянова Н.Д., Еркин Л.И. Новые данные о химическом строении угля // Химия твердого топлива, 1978.-№4.-С.29-35.

100. Григорьева Е.А., ЛесниковаЕ.Б., Смуткина З.С. Влияние химических особенностей углей Канско-Ачинского бассейна на их превращения при гидрогенизации // Переработка угля в жидкое и газообразное топливо: Тр. ИГИ.-М.:Изд.ИОТТ, 1982.-С.3-12.

101. Гюльмалиева А.М., Гагарин С.Г., Гладун Т.Г., Головин Г.С. Современное состояние проблемы взаимосвязи и своств органической массы углей // Химия твердого топлива, 2000.-№6.-С.3-10.

102. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей.-М.: Недра, 1975.-159 с.

103. Van krevelen D.W. Coal. Typology-Chemistry-Physics-constitution. Amsterdam: Elsevier,1981.-302 p.

104. Wind R.A., Maciel G.E. and Botto R.E. Magnetic resonance of carbonaceous solids // American Chemical Society., 1993.-Vol.229.-Chap.1.-P.78-96.

105. Takarashi T., Nishizawa T., Komatru N. and Shimasaki K. High resolution ^{13}C-NMR spectroscopy of neat coal extracts and coal tar pithes // Proceeding of International Conference on Coal science.-Sydney, Australia,1985.-P.142-145.

106. Лесникова Е.Б., Григорьева Е.А., Гагарин С.Г. и др. Структурно-химические особенности бурых Канско-Ачинского бассейна // Химия твердого топлива, 1990.-№5.-С.3-8.

107. Whitehurst D.D. Organic Chemistry of Coal//Amer. Chem. Soc., 1978.-P.1-35.

108. Erbyshine F.J., Whitehurst B.D. // High Temperatures-High Pressures, 1981.-Vol.13.-No 2.-P.177-183.

109. Попов В.К., Жданов В.С., Русьянова Н.Д. // Химия твердого топлива, 1981.-№5.-С.14-20.

110. Гагарин С.Г., Кричко А.А., Галкина А.А. Термодинамика передачи водорода в полиядерных системах // Химия твердого топлива, 1979.-№5.-С.28-32.

111. Гагарин С.Г., Кричко А.А., Малолетнев А.С. и др. Гидроочистка продуктов ожижения угля в присутствии тетралина // Химия твердого топлива.-1987.-№1.-С.61-71.

112. Кричко А.А. Состояние и перспективы производства жидкого топлива из угля.-М.: ЦНИЭИуголь, 1981.-48 с.

113. Романцова И.И., Гагагрин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в модельных полициклических системах. Влияние степени

насыщенности водородом молекул донора // Химия твердого топлива, 1982.-№1.-С.74-79.

114. Кричко А.А. Гидрогенизация твердого топлива // Развитие углехимии за 50 лет: Тр. ИГИ.-М.:Недра, 1984.-С.52-87.

115. Collins C.J. etc.// Organic Ghem. Of Coal Amer. Chem. Soc, 1978.-P.165-170.

116. King H.H., Stook L.M. // Fuel, 1981.-Vol.60.-No 8.-P.748-749.

117. Кричко А.А., Малолетнев А.С., Судакова И.Г. и др. Гидрогенизация дистиллятных продуктов ожижения угля в смеси с донором водородв // Химия твердого топлива, 1989.-№5.-С.39-44.

118. Гагагрин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика реакции передачи водорода в полициклических системах и активность доноров водорода при ожижении углей // Российский химический журнал (Ж.Рос.хим.о-ва им.Д.И.Менделеева), 1994.-т.XXXVIII.-№5.-С.36-72

119. Krichko A.A., Gagarin S.G. Physical and chemical aspects of donor-acceptor interactionat coal hydrogenation // Proceeding of International Symposium on Clean Coal Technology.-Pittsburg.Intern.Energy Agency, 1983.-P.691-694.

120. Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика реакции передачи водорода в полимерных системах. Оптимальтная структура Н-донора // Химия твердого топлива, 1991.-№6.-С.102-107.

121. Гагагрин С.Г., Гюльмалиев А.М., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в полиядерных системах. Ароматические соединения с мостиковыми связами // Химия твердого топлива, 1990.-№6.-С.28-35

122. Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в полиядерных системах. Реакции с участием органических радикалов // Химия твердого топлива, 1991.-№3.-С.57-62.

123. Романцова И.И., Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в модельных полициклических соединениях. Пирен // Химия твердого топлива, 1983.-№1.-С.103-110.

124. Таянчин А.С., Макарьев С.С., Кричко А.А. Математическая модель начальной стадии гидрогенизации бурого угля // Химия твердого топлива, 1987.-№1.-С.42-49.

125. Дембовская Е.А., Кричко А.А., Титова Т.А. и др. О химическом составе жидких продуктов гидрогенизации угля // Химия твердого топлива, 1973.-№5.-С.84-90.

126. Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б., Зекель Л.А., Малолетнев А.С., и др. Псевдогомогенные катализаторы, синтез и особенности формирования // Катализ в промышленности, 2007.-№2.-С.30-36.

127. Кричко А.А., Озеренко А.А., Малолетнев А.С., Зекель Л.А., Фросин С.Б., Шпирт М.Я и др. Применение псевдогомогенных катализаторов для глубокой переработки нефтяного и коксохимического сырья // Катализ в промышленности, 2007.-№3.-С.23-32.

128. Зекель Л.А. Молибденсодержащие каталитичяеские системы для процессов гидрогенизационной переработки углей // Химия твердого топлива.-2001.-№5.-С.49-56.

129. Шатов С.Н. Гидрогенизация бурого угля Бородинского месторождения Канско-ачинского бассейна в условиях высокоскоростного нагрева: дисс…канд.техн.наук.-Л.:ЛТИ им.Ленсовета,1988.-16°С .

130. Кричко А. А., Юлин М. К., Муселевич Д. Л., Равикович Т. М., Скворцов Д. В. Совместная гидроочистка дистиллярных фракций угольного и нефтяного происхождения // Химия твердого топлива. -1972.- № 6.- С. 70-74.

131. Юлин М.К., Арифулин А.С. // Гидроочистка угольных дистиллятов. Химия твердого топлива. - 1978. -№ 5. -С. 53-55.

132. Лурье М.А., Юлин М.К., Милова Л.П. и др. Гидроочистка продуктов ожижения угля на алюмокобальт-(никель) молибденовых катализаторах // Химия твердого топлива. - 1987. -№ 3. - С. 115-118.

133. Еремина А.О., Юлин М.К., Гагарин С.Г. и др. Кинетика гидрооблагораживания жидких продуктов гидрогенизации угля // Химия твердого топлива.-1986. -№ 2. -С. 89-93.

134. Юлин М.К., Гагарин С.Г. и др. Гидроочистка бензиновых фракций жидкофазного гидрогенизата бурого угля Канско-ачинского бассейна // Химия твердого топлива. - 1988. -№ 5. -С. 66-70.

135. Юлин М.К. Гидрогенизация продуктов ожижения угля для получения донора водорода и компонентов моторных топлив // Химия твердого топлива.-1991. -№ 5. -С. 100-108.

136. Кричко А.А., Малолетнев А.С., Гагарин С.Г., Судакова И.Г., Юлин М.К. Гидроочистка продуктов ожижения угля в присутствии тетралина // Переработка углей для получения синтетических топлив: Тр. ИГИ. М.: ИОТТ, 1986. С. 15-25.

137. Гагарин С.Г., Кричко А.А., Малолетнев А.С., Судакова И.Г., Юлин М.К. Гидроочистка продуктов ожижения угля в присутвии тетралина // Химия твердого топлива.-1987. -№ 1. -С. 61-71.

138. Яшина Т.Н., Кричко А.А., Передерий М.А. и др. Гидрогенизация угля в присутствии катализаторов на углеродном носителе // Химия твердого топлива. - 1984. - № 4. - С. 78-81.

139. Романцова И.И., Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в модельных полициклических системах. Пирен. // Химия твердого топлива. 1983. №1. -С. 103-110.

140. Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Самуйлова Л.Н. и др. Термодинамическая оценка поведения каталитических добавок в процессе ожижения угля // Химия твердого топлива. -1982.- № 4.- С. 68-72.

141. А. С. Малолетнев, Л. Н. Лебедева, Б. К.Нефедов, А. А.Кричко. Термодинамика превращений активных компонентов алюмоникельмолибденовых катализаторов в условиях гидрогенизации дистилляттынх продуктов ожижения угля // Химия твердого топлива.-1991. -№ 1. -С. 67.

142. Кричко А.А., Малолетнев А.С., Юлин М.К.,Арифулин А.С., Зайдман Н.М., Милова Л.П. Исследование активности широкопористых Со-Мо-катализаторов в процессе гидроочистки угольных дистиллятов // Химия твердого топлива.-1983. -№ 4. -С. 78-83.

143. Каирбеков Ж.К., Жаксибаев М.Ж., Исмагулов М.У. Состояние и перспективы производства синтетических жидких топлив // Труды Алматинского Высшего технического училища.-Алматы, 1997. -№1. –С. 60-66.

144. Кричко А. А., Малолетнев А. С., Юлин М. К., Арифулин А. С., Зайдман Н. М., Милова Л. П. Исследование активности широкопористых Со-Мо-катализаторов в процессе гидроочистки угольных дистиллятов // Химия твердого топлива.-1983.-№ 4.- С. 78-83.

145. Кричко А. А., Юлин М. К., Малолетнев А. С., Милова Л. П. Испытание активности широкопористых алюмоникельмолибденовых катализаторов процессе гидроочистки угольных дистиллятов // Химия твердого топлива. -1984. -№ 2. -С. 78-84.

146. Романцова И.И., Гагарин С.Г., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в модельных полициклических системах. Влияние степени насыщенности водородом молекул донора // Химия твердого топлива.-1982. -№1. -С.74-79.

147. Кричко А. А., Юлин М. К., Малолетнев А. С., Петров Ю. И. Производство моторного топлива из углей Канско-Ачинского бассейна // Химия и технология топлив и масел.-1984.- № 3.- С. 5-8.

148. Еремина А.О., Кричко А.А., Юлин М.К., Малолетнев А.С., Милова Л.П. Гидроочистка продуктов ожижения угля в присутствии широкопористых катализаторов // Химия твердого топлива. -1985. -№ 4. -С. 63-67.

149. Ж.К.Каирбеков, В.С.Емельянова, К.А.Жубанов, Ж.К.Мылтыкбаева, Б.Б.Байжомартов. Теория и практика переработки угля. -Алматы: Издательство «Білім» , 2013.- 496 с.

150. Krichko A.A. Hydrogenation of brown coals into liquid fuel at not high pressure // 11th International scientific Forum on Energy. Moscow, September 1987.- 18 p.

151. А.А. Кричко, А.С. Малолетнев, О.А. Мау, И.И. Сливинская, А.К. Якобсен, Х. Кристиансен. Каталитическая активность алюмоникельмолибденовых катализаторов при гидрогенизации дистиллятных продуктов ожижения угля // Химия твердого топлива. -1990. -№ 1. -С. 37-43.

152. Нефедов Б.К., Ландау М.В., Коновальчиков Л.Д. Катализаторы гидрогенизационных процессов переработки нефти. Катализаторы гидроочистки и гидрооблагораживания // Химия и технология топлив и масел. -1988. - № 9. -С. 6-13.

153. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д. Новые катализаторы процессов нефтепереработки //Химическая промышленность. -1985. -№ 4.- С. 24-27.

154. Кричко А.А., Малолетнев А.С., Мау О.А. и др. Каталитическая активность алюмоникельмолибденовых катализаторов при гидрогенизации дистиллятных продуктов ожижения угля // Химия твердого топлива. -1990. -№ 1. -С. 37-43.

155. А.А. Кричко и др. Активность алюмоникельмолибденовых катализаторов при гидрогенизации угольных дистиллятов // Химия твердого топлива. -1990. -№ 6. -С. 64-70.

156. Кричко А.А., Юлин М.К., Малолетнев А.С., Арифулин А.С., Петров Ю.И., Пучков В.А., Титова Т.А. В кн.: О возможности использования твердых

горючих ископаемых в качестве дополнительного сырья для химической промышленности. - Сер. Совр.проблемы химии и хим.пром-сти. - М.: НИИТЭХИМ, 1982.- вып. 4 (125)- С. 16-36.

157. Кричко А.А., Юлин М.К.,Малолетнев А.С.,Арифулин А.С., Зайдман Н.М., Милова Л.П. Испытание активности широкопористых алюмоникельмолибденовых катализаторов в процессе гидроочистки угольных дистиллятов // Химия твердого топлива.-1984. -№ 2. -С. 78-84.

158. Хабибулин С.Г., Берг Г.А., Степанова Г.Г., Ярочкин В.Н. В кн.: Гидрообессеривание остаточного нефтяного сырья.- М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.- 67 с.

159. Глузман Л.Д., Эдельман И.И. Лабораторный контроль коксохимического производства. - Изд. 4-е перераб. и доп. -Харьков: Металлургиздат, 1957. -635 с.

160. Ж.К. Каирбеков, М.Т. Токтамысов, Н. Жалгасулы, Ж.Т. Ешова. Комплексная переработка бурых углей Центрального Казахстана: монография.- Алматы: Қазақ Университеті , 2014. - 278 с.

161. Ж.К. Каирбеков и др. Комплексная переработка бурых углей Восточного Казахстана: монография .- Алматы: Қазақ Университеті , 2017. – 392 с.

162. Еремина А.О., Кричко А.А., Юлин М.К. Получение дизельного топлива из бурого угля Канско-ачинского бассейна // Химия твердого топлива.- 1986. -№ 1. -С. 73-81.

163. De Rosset, Tan Gim, Gatsis J.G. Upgrading primary coal liquids by hydrotreatment. // Refinin. Synth. Crudes Symp., 174th Meet, Chicago, 1977.- Washington: 1979,.- P. 101-119.

164. Che S.C., Qader S.A., Knell E.W. Hydrorefining of flash pyrolysis coal tar. // Refining Synth. Crudes Symp., 174th Meet., Chicago, 1977.- Washington: 1979, P. 159-173.

165. Еремина А. О., Кричко А. А., Юлин М. К. Получение дизельного топлива из бурого угля Канско-Ачинского бассейна // Химия твердого топлива.- 1986.- № 1.- С. 73-81.

166. Гагарин С. Г., Кричко А. А., Малолетнев А. С. и др. // Гидроочистка продуктов ожижения угля в присутствии тетралина // Химия твердого топлива.- 1987. -№ 1. -С. 61-74.

167. Galya L., et al. Termal instability of coal-derived naphta // Industr. Eng. Chem. Fundamentals. -1986. -Vol. 25. -No. 1. -P. 129-135.

168. Кричко А. А., Клинкова В. В., МалолетневА. С. и др. // Рудные катализаторы в процессе гидрогенизации бурого угля. Влияние рудных добавок на конверсию угля в тетралине // Химия твердого топлива.- 1988. -№ 3. -С. 65-75.

169. А. А. Кричко, А. С. Малолетнев, И. Г. Судакова, Т. Н. Митусова, И. Я. Пережигина, А. М. Сенекина. Гидрогенизация дистиллятных продуктов ожижения угля в смеси с донором водорода // Химия твердого топлива.- 1989. -№ 5. -С. 39-44.

ГЛАВА 2. СВОЙСТВА УГЛЯ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

2.1. Обогащение углей
2.2. Отбор и приготовление проб
2.3. Физические свойства
2.4. Теплофизические свойства
2.5. Технические методы анализа углей
2.6. Современные физические методы исследования твердых горючих ископаемых
2.7.Элементный состав угля
2.8. Определение молекулярного строения органической массы угля
2.9. Микро- и макроструктура

2.1. Обогащение углей

Обогащение полезных ископаемых – совокупность процессов и методов первичной переработки твердого минерального сырья (руд, углей, горючих сланцев) с целью получения конечных товарных продуктов (асбест, графит, известняк и др.) или продуктов, пригодных для последующей технически возможной и экономически целесообразной химической, металлургической либо иной переработки. При обогощении полезных ископаемых структура, химический состав или агрегатное состояние минералов либо других компонентов не изменяются, а происходит отделение (или взаимное разделение) всех полезных компонентов от пустой породы – горной массы, не представляющей практической ценности. В результате обогощения получают один или несколько (например, при переработке апатито-нефелиновых либо полиметаллических руд) концентратов, содержащих основную массу полезных составляющих, и отходы – так называемые хвосты, включающие большую часть пустой породы. Обогащение производят на обогатительных фабриках или в специальных цехах.

На современных углеобогатительных фабриках осуществляются разнообразные технологические операции по переработке сырья в конечные продукты требуемого качества. Первой стадией является процесс обогащения, включающий операции грохочения, дробления, измельчения углей, последующее обогащение в тяжелых средах. Операция обогащения в тяжелых средах проводится по методу отсадки в наклонно-текущем потоке и путем противоточной сепарации; существуют и сухие методы обогащения, флотация, обезвоживание и сушка. В настоящее время путем применения методов математической оптимизации можно выбрать рациональную схему обогащения в зависимости от видов сырья и состава требуемых продуктов.

Обогатимость угля характеризуется его способностью к разделению исходного сырья на необходимые продукты определенными методами.

Под обогатимостью угля подразумевают повышение в них доли органической массы за счет отделения неорганических компонентов от исходного материала и характеризуются пока-

зателем обогатимости Т, который равен отношению суммарного выхода промежуточных фракций к выходу беспородной массы [1]:

$$T = \frac{100\,\gamma\text{п}p}{100 - \gamma_{\text{П}}}$$

где, $\gamma_{\text{П}}$ – содержание промежуточных фракций, % (плотность 1400-1800 кг/м^3 для каменных углей, и 180-2000 кг/м^3 – для антрацитов); $\gamma\text{п}p$– содержание породных фракций,% (плотность более 1800 кг/м^3 для каменных углей и более 2000 кг/м^3 антрацитов).

Классификация углей по обогатимости регламентируется ГОСТ 10100–75.

Ниже приведены категории обогатимости:

Т, %	**Категории**	**Степень обогатимости**
До (4 вкл.)	1	Легкая
Свыше 4 до	2	Средняя
10 (вкл.) Свыше 10 до	3	Трудная
(17 вкл.) Свыше 17	4	Очень трудная

Грохочением [1-3] называют способ механического разделения частиц угля на группы (классы) в зависимости от их крупности. Для рассева исходного продукта используют сита, имеющие тканые, щелевидные просеивающие поверхности, решета со штампованными просеивающими поверхностями и колосниковые решетки. Угольная фракция, проходящая через просеивающую часть грохота, называется подрешетной фракцией, или нижней, а остающаяся в грохоте – надрешетной или верхней. Последовательный ряд размеров отверстий сит называется шкалой грохочения, а отношение размеров отверстий смежных сит или решет – модулем (в угольной промышленности применяют модуль, равный 1,259).

Грохочение бывает сухим, мокрым (внешняя влажность более 30 %) и комбинированным.

Эффективность грохочения зависит от таких факторов, как форма отверстий, наклон сита, влажность угля и скорость движения частиц по ситу. Установлено, что через круглые отверстия проходят частицы более мелкого размера, чем через квадратные или прямоугольные. При содержании внешней влаги 7-15 % наблюдается слипание частиц и забивание отверстий. Проход частицы через отверстие определяется соотношением между ее размером и скоростью движения по решету в виде следующего уравнения:

$$\vartheta \leq 1{,}57\sqrt{\alpha}$$

Дроблением (измельчением) называют процесс, позволяющий уменьшать размеры частиц угля путем воздействия механических сил. При дроблении получают частицы крупностью более 3-6 мм, а при измельчении – мельче 3-6 мм. Степень дробления (измельчения) I определяют как отношение размеров исходных и полученных частиц i = D/d, или $i = D_{max}/d_{max}$

Дробление бывает крупное (до 100-200 мм), среднее (25-80 мм), мелкое (3-10 мм); измельчение грубое (до 0,5 мм) и тонкое (<0,5 мм). Уголь относится к особо мягким породам, его коэффициент крепости по шкале М.М. Протодьяконова равен 2-5. Существует несколько уравнений для расчета элементарной работы, необходимой для деформации куска (частицы) исходного материала ΔA. Так, Кирпичев–Кик считают:

$$\Delta A = K_K \, \Delta V = K_K \, \Delta D^3$$

где, ΔV – изменение первоначального объема; ΔD – изменение первоначального диаметра; K_K– коэффициент опытный, Н м/м^3.

Удельный расход энергии на дробление и измельчение (кВт-ч/т) равен:

$$N = K\delta D^3 i/36\,700$$

где, K – коэффициент; δ – разрушающее напряжение на сжатие, Па; D – максимальный размер кусков исходного материала, м; i– степень дробления; 36700 – коэффициент для пересчета единиц работы в единицы мощности СИ.

Обогащением в тяжелых средах [1, 4, 5] называют процесс, который происходит за счет разделения исходных компонентов

(угля и породы) по плотности в однородных органических жидкостях, растворах солей или в минеральных суспензиях (взвесь тонкоизмельченных минеральных частиц менее 0,1 мм). Этот метод позволяет разделять исходное сырье с высокой точностью, отличается простотой автоматизации. Эффективность процесса обогащения в тяжелых средах определяется устойчивостью суспензии, ее плотностью и вязкостью.

В лабораторных исследованиях применяют тяжелые органические жидкости (например, ацетилентетрабромид $C_2H_2Br_2$ – 2930 кг/м^3, бромоформ $CHBr_3$ – 2810 кг/м^3, дибромэтан $C_2H_2Br_4$ – 2170 кг/м^3 и т. д.), а из солей – растворы $ZnCl_2$, $CaC1_2$ и т.д.

Плотность суспензий определяют по формуле:

$$l_C = l_B + (l_T - l_B)(c/l_T)$$

где, l_C, l_B– плотность суспензии и жидкой фазы, кг/м^3; l_T– плотность утяжелителя в суспензии, кг/м^3; c – содержание утяжелителя в суспензии, кг/м^3.

Вязкость минеральных суспензий (эффективная вязкость) μ_C (Па·с) рассчитывается по формуле:

$$\mu_C = \mu_B(1 + 2{,}5\ c + 7{,}349\ c^2 + 16{,}2\ c^3)$$

где, μ_B – вязкость воды при 20 °С (0,001 Па·с); c – объемная концентрация утяжелителя, доли ед.

В промышленности используются минеральные суспензии, в которых в качестве минералов–утяжелителей применяют магнетит (5200 кг/м^3), барит (4700 кг/м^3), колошниковую пыль (3000 кг/м^3) и песок (2600 кг/м^3).

Обогащение угля путем разделения его частиц в водном потоке по плотности в турбулентном и пульсирующем режимах в вертикальном направлении с заданными амплитудами и частотами называется отсадкой [1, 4, 6]. Такому обогащению подвергаются угли крупностью от 0,5 до 150 мм.

Отсадочные машины бывают с неподвижным решетом – беспоршневые, поршневые и диафрагмовые, а также с подвижным решетом – с дополнительными или без дополнительных пульсаций воды. Распределение частиц по крупности и плот-

ности имеет вероятностный характер. Смесь компонентов исходного сырья, расположенных на решете (постель), разрыхляется пульсирующим потоком воды и наиболее тяжелые частицы сосредотачиваются в нижней, а более легкие (обогащенный уголь) – в верхней части постели. Обогащенный концентрат удаляется через порог вместе с водой. Широкое распространение этого метода объясняется его универсальностью, простотой и дешевизной.

Обогащение углей в моечных желобах и концентрационных сотрясательных столах происходит при действии потока воды, текущей по наклонной плоскости [1, 4, 7]. Чаще всего в моечных желобах обогащаются крупные классы углей, причем содержание породы в обогащенном угле не превышает 1 %.

Существуют также сухие методы обогащения углей [1, 4], среди которых наибольшее применение получил метод пневматического обогащения, основанный на разделении материала по плотности и крупности. Известен электрический метод, основанный на различной электропроводимости, диэлектрической проницаемости, электризации трением и адгезии компонентов углей, рентгеновский – на различии рассеивания и поглощения лучей, магнитные и термомагнитные – на различии восприимчивости легких и тяжелых фракций, обогащение в аэросуспензиях. Эти методы не нашли практического применения из-за сложности эксплуатации, необходимости поштучной подачи сырья и воздействия большого числа различных случайных факторов.

Наиболее эффективным методом обогащения шламов коксующихся углей является процесс флотации [1, 4, 8], который подразделяется на пенную, масляную и пленочную. Следует отметить, что широкое распространение получила лишь пенная флотация, отличающаяся высокой производительностью и эффективностью и основанная на значительном различии смачиваемости поверхности частиц угля и породы. Добавление флотореагентов (компоненты нефти, высшие спирты, смолы, неорганические соли, масла, кубовые остатки и т.д.) увеличивает гидрофобность угольных частиц (способствуют их прилипанию к воздушным пузырькам) и улучшает пенообразование. Флотореагенты имеют большую поверхностную активность,

должны хорошо растворяться в воде, содержать гетерополярные молекулы. Расход и состав реагентов зависит от характеристики исходных шламов и степени метаморфизма углей.

Содержание влаги в углях снижается при их обезвоживании [4, 9]. В зависимости от энергии связи влаги с пористыми телами ее подразделяют на химически связанную, адсорбционную, капиллярную и поверхностную (заполняющую пористое пространство, связанную механически). Химически связанная существующими методами не удаляется, адсорбционная – удаляется при термической обработке (сушке). Эта влага составляет в бурых углях до 17 %, в длиннопламенных – 8-10 %, в коксующихся – 2-4 %. Капиллярная и поверхностная влага могут быть удалены при механическом и термическом воздействии.

Эффективность процесса обезвоживания характеризуется показателем η:

$$\eta = (W - W_K) / W \cdot 100$$

где, W – начальная влажность, %; W_K – влажность обезвоженного продукта, %.

Обезвоживание осуществляют методом дренирования – вода стекает за счет действия гравитационных сил с поверхности угля в бункерах, штабелях, элеваторах и грохотах; грохочения – под действием гравитационных сил и вибрации; центрифугирования – в центробежном поле; фильтрования – на вакуум-фильтрах; термической сушки – методом испарения.

Важное значение при подготовке угля для последующего его технологического использования приобретает сушка углей и продуктов их обогащения [1, 4]. Относительная влажность материала W_O(%) определяется отношением массы влаги в исходных продуктах W_M(%) к массе влажного исходного материала $G_{вл}$, т.е. Wo = l00(W_M/$G_{вл}$). Влагосодержание угля (U) определяется отношением W_M массе сухого материала Gc(кг/кг). Масса испаренной влаги за 1 ч W(т/ч), равна $W = G_{вл}(W_м - W_в)$, где $W_в$ – масса влаги в высушенном материале, %.

Термическая сушка осуществляется горячим воздухом или дымовыми газами. Для сушки используют барабанные газовые сушилки, газовые трубы –сушилки, аппараты с кипящим слоем.

Контроль количества и качества исходного сырья и продуктов обогащения имеет огромное практическое значение для оценки эффективности методов обогащения, выбора оптимальной схемы обогащения и путей дальнейшего технологического использования.

2.2. Отбор и приготовление проб

Количественный анализ угля осуществляют при его поступлении на обогатительную фабрику из шахт и разрезов. Для выбора оптимальной схемы и параметров обогащения определяют качество исходного сырья, а также качество промежуточных и конечных продуктов [1, 4, 10-12]. Число выборочных проб зависит от числа точечных проб и их минимальной массы. Средняя погрешность анализа может быть определена по формуле:

$$\mu = \sqrt{\frac{\sigma^2}{n}(1 - \frac{n}{N})}$$

где, σ – среднее квадратичное отклонение, характеризующее неоднородность качества; N – число точечных проб (выборок) опробируемого материала; n – число точечных проб (выборок), составляющих объединенную пробу.

Поскольку объединенная проба является незначительной частью опробуемого материала, то ($1 - n/N$) практически равно единице. Тогда $\mu = \sigma/\sqrt{n}$. Необходимо отметить, что определить истинное качество большой массы угля практически нельзя, но можно с достаточной точностью установить основные его характеристики.

2.3 Физические свойства

Для сыпучих и пористых тел определяют действительную, кажущуюся и насыпную плотность [1, 11, 13]. Действительная плотность представляет собой массу угля без пор и трещин, отнесенную к единице объема (ГОСТ 2160–62), ее определяют технометрическим способом. Плотность угля на сухую массу (г/см^3) рассчитывают по формуле:

$$l^c = \frac{m}{m_1 - (m_2 - m)},$$

где,

$$m = \frac{a\,(100 - W^a)}{100}$$

m – сухая масса навески, г; m_1, m_2 – масса пикнометра соответственно с водой и с раствором смачивателя и навеской угля, г; a – навеска угля, г; Wa – содержание влаги в аналитической пробе угля, %.

Действительная плотность органической массы угля (г/см^3) равна:

$$l_0 = \frac{100\,l^c - 2{,}7\,A^d}{100 - A^d}$$

где, l^c– действительная плотность сухого угля, определенная никнометрически; Ad– зольность угольной пробы на сухую массу, %; $2{,}7$ – принятая средняя действительная плотность минеральных примесей, г/см^3.

Действительная плотность зависит от степени метаморфизма угля, петрографического состава и содержания минеральных примесей. Плотность органической массы гумусовых углей изменяется от 1,2 до 1,6 г/см^3, сапропелевых 1,1-1,2 г/см^3, каменных от 1,2 до 1,4 г/см^3. Плотность минеральных включений колеблется в пределах 1,8-5 г/см^3.

Кажущаяся плотность всегда меньше действительной за счет пор и трещин. Для каменных углей она изменяется в пределах 1,2-1,35 г/см^3, а из петрографических составляющих самой

высокой кажущейся плотностью обладает фюзенит. Считают, что каждый процент минеральных включений увеличивает плотность на 0,01 г/см^3.

Насыпная плотность определяется отношением массы угля к заполненному объему. Она изменяется в широких пределах, зависит от гранулометрического состава, влажности, размера и формы кусков и др. и колеблется от 0,48 до 0,75 г/см^3.

Пористость углей [14] и удельная поверхность влияют на диффузионные, сорбционные, фильтрационные и химические свойства углей в процессах, протекающих в пластах их залежей, при хранении, транспортировании и различных видах переработки. Эти свойства определяют механическую прочность, газопроницаемость и др. С другой стороны, на пористость заметно влияют термические и механические воздействия.

Размер пор изменяется в широких пределах – от $3 \cdot 10^{-10}$ до 10^{-2} м. Измерение параметров пор является сложной задачей, так как угли весьма чувствительны к сушке, дегазации и другим воздействиям, они термически нестабильны, содержат летучие вещества, вспучиваются и т.д.

Общая пористость характеризует объем всех пор и определяется по формуле:

$$P_0 = \left(P_д - P_к\right)/P_д$$

где, $P_д$ – действительная плотность; $Pк$ – кажущаяся плотность.

Размеры пор углей и их удельные поверхности устанавливают методом заполнения пор жидкостями или путем сорбции газов, с помощью оптической и электронной микроскопии и методом рентгено-структурного анализа.

Метод ртутной порометрии, заключающийся в определении объемов ртути, вдавливаемой в поры при различных давлениях (до~600 МПа), позволяет установить размеры пор, распределение объема пор по радиусам, рассчитать удельную поверхность пор.

С помощью оптической микроскопии можно определить размеры и другие характеристики макропор и трещин размером более 10^{-1} мм, а путем электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа – поры размером от 1 до 200 мм. Адсорбционные методы измерения позволяют определить пори-

стую структуру с отверстиями пор размером от нескольких десятых до 100 нм.

Удельная поверхность углей может составлять от долей квадратного метра до 400 м^2; для ее определения используют изменение теплоты смачивания и метод низкотемпературной сорбции азота и аргона.Установлено, что пористость и удельная поверхность в значительной степени зависят от степени метаморфизма углей, причем минимум микро- и переходных пор приходится на средние стадии метаморфизма. Кроме того, объем макропор снижается от бурых углей к антрацитам.

С изменением пористости углей изменяется и структура угольного вещества, снижается число полярных групп и появляются микропоры. Термические и механические воздействия оказывают заметное влияние на структуру пор. Последняя влияет на механическую прочность угля, его адсорбционные и химические свойства.

Измерение пор является сложной задачей, так как угли весьма чувствительны к различным воздействиям, они термически нестабильны, вспучиваются и т.д. Поры определяют методами ртутной порометрии, адсорбции и др.

В зависимости от пористости удельная поверхность углей изменяется в широких пределах – от 1 до 200 м^2/ч.

Механическая прочность [11, 12] определяется сопротивлением сжатию и истиранию, дробимостью, твердостью, хрупкостью и зависит от петрографического состава содержания минеральных примесей, пористости. Слабая механическая прочность характеризует землистые бурые угли, высокая – антрациты.

Механическая прочность при сжатии определяется для брикетов призматической формы с помощью гидравлических прессов по ГОСТ 8905–73 по формуле:

$$\sigma_{сж} = P_{maxd^2/d_1^2}$$

где, *Pmax*– среднее арифметическое значение максимального давления, разрушающего брикеты, 105 Па; т.е. *Pmax*= ∑P′max/n; *n* – число испытаний; *d* – диаметр рабочего поршня пресса, мм;

d – диаметр торцевой поверхности цилиндрической вставки (30 мм).

Хрупкость (ГОСТ 15490–70) определяют вращением 10 кг брикетов в барабане (диаметр и длина по 500 мм) со скоростью 25±2 об/мин (100 оборотов). Отношение массы кусков размером более 25 мм к массе взятых для испытания (%) определяет эту величину.

Дробимость измеряется удельной работой, которая затрачивается на образование новой поверхности, или отношением размеров кусков исходного угля и угля, образующегося после дробления.

Твердость углей по шкале Мооса изменяется от 2 до 5. С ростом степени метаморфизма твердость возрастает. Микротвердость (ГОСТ 21206–75) определяется по отпечатку вдавленной в уголь под постоянной нагрузкой алмазной пирамидки. Микротвердость возрастает у углей с высокой стадией метаморфизма.

Упругие свойства определяют статическим методом (сопротивление при изгибе или сжатии) и динамическим (положение механических вибраций) и характеризуются модулем Юнга.

Коэффициент трения углей необходим для выбора углов наклона желобов при обогащении углей.

Абразивность углей имеет важное значение как при обогащении, так и при переработке, особенно в условиях действия высоких температур и давлений. Установлено, что в основном эта характеристика обусловлена количеством и составом минеральных компонентов.

Оптические свойства углей [1] характеризуют молекулярную структуру углей, зависящую от степени метаморфизма. К этим показателям относятся отражательная способность, прозрачность, цвет, блеск, преломление света. Определение компонентов углей основано на их отражательной способности R0, которая измеряется как отношение силы отраженного света I0 к силе падающего света Iп, т.е. R0 = 100 I0/Iп.

Каменные угли отражают 4-6 % падающего света, а антрациты – 7,5-8,8 %. Установлено, что отражательная способность возрастает при повышении содержания углерода.Для изучения молекулярного строения углей используют спектральный анализ,

который позволяет установить наличие определенных связей и атомных групп.

Электрические свойства [1]. Электрическое сопротивление углей сильно зависит от влажности, температуры, химического состава и наличия минеральных компонентов. В целом угли являются полупроводниками. Удельное электрическое сопротивление для бурых и каменных углей составляет 10^9-10^{10} Ом·см, для антрацитов $5 \cdot 10^5$-$2 \cdot 10^6$ Ом·см. Минимальным удельным электрическим сопротивлением обладают каменные угли, причем по мере повышения содержания углерода при переходе к антрацитам эта величина проходит через максимум.

Диэлектрическая проницаемость углей зависит от степени их метаморфизма и имеет минимальное значение, что объясняется ростом электропроводимости у слабометаморфизованных углей за счет наличия в них полярных функциональных групп, а в антрацитах – за счет особенностей строения кристаллической решетки. Диэлектрическая проницаемость возрастает с повышением влажности.

Удельная магнитная восприимчивость ($см^3$/ч) углей [1] возрастает с увеличением степени их метаморфизма. Угли являются диамагнитами, интенсивность намагничивания пропорциональна напряженности поля, минеральные компоненты обладают парамагнитными свойствами.

2.4. Теплофизические свойства

К важнейшим теплофизическим свойствам углей относятся теплопроводность, теплоемкость, теплота разложения, тепловое расширение, термическая стойкость.

Установлено, что теплопроводность λ [$Вт/(м \cdot С^0)$], температуропроводность а ($м^2$/с) и теплоемкость С [Дж/(кг·°С)] связаны уравнением:

$$С = \frac{\lambda}{a l_Н}$$

где, l_H – насыпная плотность, г/$см^3$

Теплоемкость угля линейно возрастает с повышением его влажности и снижением степени метаморфизма; зольность по-

нижает теплоемкость. Среднюю удельную теплоемкость С при обычной температуре можно определить по формуле:

$$C = 4{,}18 \cdot 0{,}00242\left(1 + 0{,}008\,V^d\right)B^p t + 1{,}19\,A^p t + W^p t$$

где, *Vd*– выход летучих на сухую массу, %; *Bpt*– содержание органической массы в исходном угле, %; *Apt*– зольность исходного угля, %; *Wpt* – содержание влаги в исходном угле, %.

Теплопроводность возрастает с ростом влажности, содержания минеральных компонентов, насыпной плотности каменных углей и антрацитов. Коэффициент теплопроводности зависит от температуры, пористости и других факторов.

Зависимость теплоемкости угля от влажности описывается уравнением:

$$\mathrm{C} = \frac{1}{100}\left[(100 - W^p)C^c + W^p\right],$$

где, C^c– теплоемкость сухого угля; W^p– влажность угля.

Температуропроводностьа характеризует теплоинерционные свойства тел. По этим свойствам уголь близок к теплоизоляторам.

Теплота разложения определяется количеством тепла, необходимым для превращения 1 кг угля в кокс или полукокс, пары воды и летучие вещества без доступа воздуха при 1000 °С, т.е. суммарный тепловой эффект всех протекающих при этом химических реакций.Коэффициент теплового расширения уменьшается с ростом содержания в угле углерода.

Важнейшей теплофизической характеристикой углей является теплота сгорания, которая зависит от влажности, зольности, элементного состава органической массы. Теплота сгорания горючей массы угля Q_i^{daf} характеризует элементный состав угля, степень его метаморфизма. Различают низшую Qн и высшую Qв удельные теплоты сгорания (кДж/кг), связанные уравнением:

$$Q\mathrm{н}^{\mathrm{г}} = Q\mathrm{в}^{\mathrm{г}} - 24{,}62\,(W t^{\mathrm{г}} + 8{,}94)$$

Расчет удельной теплоты сгорания рабочей массы (Qнр) для углей любых марок с широким диапазоном зольности с высокой точностью осуществляют по формуле:

$$Qp_{\text{и}} = \frac{Q°_{\text{н}}(100 - Wp - \mu P)}{100} - 6\,(Wp + W_{\text{гидр}})$$

где, $Q°H$ – удельная низшая теплота сгорания органической массы, МДж/кг; μ^{p}– доля минеральной массы в рабочем топливе, %; $W_{гидр}$– содержание влаги в минеральной массе топлива, %; Wp– содержание влаги в рабочей массе топлива, %.

Широко применяется уравнение, предложенное Д.И. Менделеевым для расчета высшей удельной теплоты сгорания (кДж/кг) на основе элементного состава углей:

$$Q_B = 4{,}18\,[81\,C_t + 300\,H_t - 26\,(O - S)_t]$$

Часто употребляется понятие «условное топливо», под которым подразумевается условное топливо с низшей теплотой сгорания в пересчете на рабочую массу Q_H^P = 33600 кДж/кг. Поэтому при пересчете натурального топлива в условное используют эквивалент, который рассчитывается по уравнению ЭК = QHp/33600. Тогда пересчет расхода топлива Bу на расход натурального топлива выполняют с помощью выражения Bу = BНЭК.

Спекаемость – это способность некоторых среднеметаморфизованных каменных углей (жирных, коксовых, спекающихся, отощенных и частично газовых) размягчаться в интервале 300-350 °С без доступа воздуха, при дальнейшем повышении температуры за счет деструкции органической массы переходить в жидкую пластическую фазу, затвердевающую при увеличении температуры до 470-550 °С с образованием полукокса. Последний при дальнейшем росте температуры до 1000 °С способен превращаться в кокс.

Спекаемость зависит от скорости нагрева, хрупкости частиц угля, петрографического состава, уплотнения и других факторов. Некоторые угли способны спекать частицы других твердых горючих ископаемых. Жидкофазные продукты в зернах

угольного вещества препятствуют протеканию реакций рекомбинации и полимеризации осколков макромолекул в крупные конденсированные системы. Установлено, что спекаемость повышается с ростом скорости нагрева угольного вещества и т.д. Несмотря на многочисленные исследования в области спекаемости углей единый механизм этого процесса до сих пор не разработан. Среди многочисленных предположений о механизме спекания наибольшее внимание вызывают следующие:

при нагревании угля образуется битум, растворяющий или диспергирующий неплавкую часть угля;

гуминовые вещества адсорбируют битум и смачиваются им;

часть битумов расплавляется и расплавляет другие битумы, а затем в этой массе диспергируются неплавкие гуминовые вещества.

В этих предположениях процесс рассматривается лишь с точки зрения растворения, расплавления, цементирования и т.д., но не учитываются возможности протекания химических превращений. Между тем, угольное вещество в процессе спекания претерпевает деструктивные изменения. В гипотезах, рассматривающих процесс спекания с этих позиций, высказываются следующие предположения:

высокомолекулярные компоненты угольного вещества подвергаются термической деструкции с потерей части кислорода и переходом в новые более подвижные молекулярные структуры, образующие нелетучие жидкофазные составляющие пластической массы;

спекание происходит не за счет расплавления угля, а вследствие термической деструкции.

образующиеся в результате углеводородные компоненты легко расплавляются, т.е. спекаемость тем выше, чем больше показатель $\sum \nu_{350}^2$ и $\frac{O^2+H^2}{O^2}$ и ниже содержание кислородных соединений;

спекаемость следует рассматривать как начало процесса термической перегруппировки и практически первой стадией коксования, сопровождающейся более глубокими физическими и химическими превращениями с дальнейшим ростом температуры.

На основании экспериментальных данных считают, что жидкофазные компоненты пластической массы состоят в основном из продуктов термической деструкции макромолекул исходного угля и содержат до 30 % компонентов угля, перешедших в жидкое состояние в результате частичного изменения их химического строения.

О спекающихся свойствах угля судят по выходу летучих веществ и виду образующегося порошка, полученных при нагревании навески угля без доступа воздуха.

Пластическая масса – это многофазная и многокомпонентная система, в которой по мере роста температуры протекают реакции гетерополиконденсации между жидкими и твердыми компонентами, что приводит к повышению вязкости, упорядоченности структуры и отверждению всей массы.

Первый метод количественного определения спекаемости основан на установлении количества нейтрального материала (песка), способного спекаться в смеси с 1 г измельченного угля при нагревании без доступа воздуха. Вспучивание зависит от количества образующихся летучих веществ и паров, а также вязкости угольной массы.

Спекаемость углей (ГОСТ 2013–49) определяется их дилатометрическими показателями (число вспучивания), индексом Рога и индексом свободного вспучивания королька.

Для определения спекаемости нагревают смесь угля с песком в определенном тепловом режиме и по степени пластичности размягченной угольной массы определяют спекающую способность в аппарате ИГИ. Для определения числа вспучивания нагревают сбрикетированную навеску аналитической пробы угля в определенном температурном режиме и отмечают начало, продолжение и величины свободного вспучивания. Индекс Рога определяют путем измерения прочности коксового остатка, полученного при быстром нагревании (в условиях постоянного давления) смеси 5 г отощающей добавки в смеси с 1 г угля крупностью менее 0,2 мм и содержащего не менее 40 % класса 0,1-0,2 мм.

Коксуемость углей и их смесей заключается в способности в определенных условиях превращаться в твердый углеродистый остаток – кокс, характеризуемый необходимой прочностью,

хрупкостью, пористостью и реакционной способностью. Спекаемость является одним из необходимых факторов процесса коксования.

При переходе от полукокса к коксу в процессе коксования наблюдается усадка и уплотнение угольной массы; прочность кокса возрастает при переходе от газовых углей к жирным, а твердость повышается при уменьшении скорости нагревания.

2.5. Технические методы анализа углей

Важнейшей частью технического контроля, необходимого для оценки качества твердого топлива и выбора рациональных методов его обогащения и направлений переработки, является определение состава как исходного угольного сырья, так и на различных стадиях его обогащения, полученного концентрата и отходов, а также состава полупродуктов, направляемых на переработку в синтетическую нефть и в качестве сырья для химической промышленности. Методами технического анализа определяют элементный анализ, влажность, содержание всех видов серы, фосфора, летучих и гуминовых веществ, зольность [10, 15]. Для каменных углей важнейшими показателями являются количество и состав органической массы и минеральных примесей, а для бурых углей, кроме этого, выход летучих, битумов и гуминовых кислот.

В соответствии с ГОСТ 17070–71 для углей приняты следующие показатели.

Масса аналитическая (составляющие угля в %):

$$Ca + Ha + Na + Oa + Sa + Wa + Aa = 100\ \%.$$

Масса сухая – аналитическая масса минус аналитическая влага:

$$Cc + Hc + Nc + Oc + Sc + Ac = 100\ \%.$$

Масса сухая беззольная (горючая) – аналитическая масса минус зола и аналитическая влага:

$$Cг + Hг + Nг + Oг + Sг = 100\ \%.$$

Масса органическая – масса за вычетом влаги, золы и серы неорганических соединений:

$$C^{o} + H^{\circ} + N^{o} + O^{o} + S^{\circ} = 100\ \%.$$

Масса условная органическая – аналитическая масса угля минус влага, зола и общая сера:

$$Cy° + Hy° + Ny° + Oy° + N° = 100\ \%.$$

Масса беззольная влажная – масса угля, влажность которого равна максимальной влажности минус зольность.

Масса рабочая – масса используемого или отгружаемого угля, содержащая влагу и золу:

$$Cp + Hp + Np + Op + Srp + Wp + Ap = 100\ \%.$$

Для пересчета с одного вида массы на другой используют уравнения, приведенные в таблице 2.1. Пользуясь ими, можно рассчитать состав, выход летучих, теплоту сгорания (кроме низшей теплоты сгорания Q_{PH}, которую рассчитывают для каждой массы отдельно). В табл. 2.1 приняты следующие обозначения:

Wa, Wp– содержание влаги аналитическое, рабочее, %;

Aa, Ap, Ac– содержание золы (зольность) аналитической, рабочей и сухой, % (масс.);

Spi– содержание горючей серы:

$$Sг = Sорг + SП$$

SП – сера пиритная.

Органическая часть массы включает углерод, водород, кислород, азот, серу и иногда фосфор; горючими являются С и Н, частично S и Р.

Неорганическая часть представлена влагой и минеральными компонентами, из них некоторые в условиях термического воздействия превращаются в летучие вещества, а основная часть – в золу.

Твердые продукты, оставшиеся после удаления влаги и летучих веществ, представляют собой нелетучий остаток, из которого после выделения минеральной части образуется беззольный кокс.

Влагу и золу относят к балласту, так как они снижают энергетическую эффективность угля, а беззольный кокс и летучие вещества – к условной горючей массе.

Таблица 2.1.

Пересчет масс топлива

Исходная масса топлива	Определяемая масса топлива				
	рабочая	**аналитическая**	**сухая**	**горючая**	**органическая**
Рабочая	1	$\frac{100 - W^a}{100 - W^p}$	$\frac{100}{100 - W^p}$	$\frac{100}{100 - (W^p + W$	$\frac{100}{100 - (A^p + W^p + S_1^p}$
Аналитическая	$\frac{100 - W^p}{100 - W^a}$	1	$\frac{100}{100 - W^a}$	$\frac{100}{100 - (W^a + A^a}$	$\frac{100}{100 - (A^a + W^a)}$
Сухая	$\frac{100 - W^p}{100}$	$\frac{100 - W^a}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^c}$	$\frac{100}{100 - (A^c + S_п^c)}$
Горючая	$\frac{100 - (W^p + A^p)}{100}$	$\frac{100 - (W^p + A^p)}{100}$	$\frac{100 - A^c}{100}$	1	$\frac{100}{100 - S_п^c}$
Органическая	$\frac{100 - (A^p + W^p + S_т^p)}{100}$	$\frac{100 - (A^a + W^a + S_п^a)}{100}$	$\frac{100 - (A^c + S_п^r)}{100}$	$\frac{100 - S_п^r}{100}$	1
Примечание. SrP — горючая сера (Sopr + SП)					

Влага снижает теплоту сгорания угля, приводит к смерзанию угля зимой и к окислению, затрудняет транспортирование, обогащение и переработку. Содержание влаги зависит от стадии метаморфизма угля, его петрографического состава, пористости, степени окисления и других факторов.

Влага может быть химически связанной, адсорбированной, капиллярной и поверхностной. Адсорбированная, капиллярная и поверхностная влага удаляются при термическом воздействии. Различают следующие виды влаги (ГОСТ 17070–71): $W_{общ}$ – влага общая, выделяется при высушивании до постоянной массы; *Wp*– влага рабочая, содержится в отгружаемом угле; *Wa* – общая влага в аналитической пробе; $W_л$ – аналитическая, общая в лабораторной пробе; $W_{ВН}$– влага внешняя и часть общей, выделяемой при получении угля в воздушносухом состоянии; *WaBC* – влага воздушно-сухая – часть общей, оставшаяся в угле после подсушивания его до воздушно-сухого состояния.

Кроме этих понятий, для характеристики угля используют пластовую влагу – общую влагу в угле при его естественном залегании; влагу сыпучести – содержание влаги, выше которого теряется свойство сыпучести; влага смерзания – содержание влаги, выше которого частицы смерзаются; влага

пирогенетическая – образующаяся при термическом разложении органической части угля.

Содержание влаги в рабочем топливе (%) определяют по уравнению:

$$W_{p\,\text{общ}} = W_{P\text{вн}} + W_{\text{гигр}}$$

Следует отметить, что содержание гигроскопической влаги в угле, приведенном в воздушно-сухое состояние при 20 °С и влажности воздуха 65 %, и лабораторной влаги в угле, приведенном к этому же состоянию в условиях лаборатории, практически одинаково. Тогда:

$$W_{p\,\text{общ}} = W_{P\text{вн}} + W_{\text{а}}$$

Считают, что уголь является коллоидной системой, способной к обезвоживанию и обводнению. Однако при этом протекают необратимые процессы старения коллоида, что приводит к снижению способности адсорбировать влагу и одновременно снижает набухаемость углей. Петрографические компоненты по разному взаимодействуют с влагой, наибольшей влажностью отличаются витреновые и наименьшей – фюзеновые ингредиенты. В гуминовых углях содержание гигроскопической влаги снижается с ростом степени метаморфизма (иногда антрациты выпадают из этой закономерности). Содержание влаги в углях определяют весовым или прямыми объемными методами (ГОСТ 11014–81), а также с помощью электронного влагомера.

Общее содержание серы (Sобщ, %) включает серу органическую (Sорг, %), пиритную (Sп, %) и сульфатную (Sс, %).

Сера входит в состав многих минеральных соединений (пирита, маркезита, сульфатов кальция и железа). Общее содержание серы в углях колеблется в широких пределах – 0,5-1 % в кузнецких углях, 0,5-3 % в карагандинских, 0,4-9,5 % в донецких, 3,5-9,4 % в кизеловских, причем в них преобладает пиритная сера FeS_2. Содержание общей серы в углях мира колеблется в пределах 0,2-10 %.

Диоксид серы SO_2 образуется при сжигании топлива из органической и пиритной серы. Он разрушает арматуру котлов, а

выделяясь в атмосферу, наносит урон окружающей среде. При наличии серы в коксе возрастают расходы флюсов, что повышает стоимость металла и снижает его качество.

Для пересчета содержания серы в аналитической пробе на рабочую, сухую и условно горючую массу угля:

$$S^p = S^a \frac{100 - W^P}{100 - W^a}$$

$$S^c = S^a \frac{100}{100 - W^a}$$

$$S^г = S^a \frac{100}{100 - W^a - A^a - (CO_2)a_k}$$

где, *(CO₂)ak*– содержание CO_2 в аналитической пробе.

Содержание общей серы определяют путем сжигания навески аналитической пробы со смесью Эшка (MgO и Na_2CO_3); образовавшиеся сульфаты растворяются в воде, сульфат-ион осаждается в виде $BaSO_4$ и содержание общей серы вычисляют по формуле: (%)

$$S^a_{общ} = \frac{(m_1 - m_2)0{,}1373 \cdot 100}{m}$$

где, *m* – навеска угля, г; m^1 – масса $BaSO_4$, г; m^2 – масса $BaSO_4$ в контрольном опыте, г; *0,1373* – коэффициент пересчета $BaSO_4$ на серу.

Содержание серы сульфатной определяют при кипячении в разбавленной соляной кислоте содержащихся в навеске угля сульфатов с последующим осаждением сульфат-иона в виде $BaSO_4$.

Серу пиритную определяют окислением навески угля азотной кислотой с последующим определением серы титрометрически по колчеданному железу:

$$S^a_k = \frac{N\,(\upsilon - \upsilon_1)\,0{,}064 \cdot 100}{m}$$

где, *N* – концентрация раствора тиосульфата натрия, н. υ – объем раствора, израсходованный на титрование, мл; υ_1 – объем

раствора в контрольном опыте, мл; *0,064* – содержание серы в 1 мл 1 н. раствора тиосульфата натрия, г; m – навеска угля, г.

Содержание органической серы находят по формуле:

$$S^a_{\text{орг}} = S^a_{\text{общ}} - (S^a_s - S^a_{\text{п}})$$

Фосфор – одна из наиболее вредных примесей в металле, которая повышает его хрупкость и вязкость и ускоряет ржавление. В соответствии с этим большое значение имеет подготовка сырья для производства кокса с минимальным содержанием фосфора.

В соответствии с ГОСТ 1932–67 содержание фосфора в углях определяют фотоколориметрическим методом, который основан на озолении навески исходного вещества при 815 ±10°С с последующей обработкой золы смесью H_2SO_4 и HNO_3. Кремневую кислоту отделяют фильтрованием, содержание фосфора определяют, измеряя оптическую плотность синего молибденофосфорного раствора.

Объемный метод определения фосфора заключается в переводе окисленного фосфора в ортофосфорную кислоту с последующим осаждением фосфоромолибдата аммония $[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3]$. Выделяющуюся соль растворяют в избытке NaOH и полученный раствор титруют H_2SO_4. Содержание фосфора определяют по формуле (%):

$$p^a = \frac{(\upsilon_1 - \upsilon_2)0{,}000135 \cdot 100}{m} = \frac{(\upsilon_1 - \upsilon_2)0{,}000135}{m}$$

где, υ_1 – объем 0,1 н. раствора NaOH, взятого для растворения осадка, мл; υ_2 – объем 0,1 н. раствора H_2SO_4, израсходованного на обратное титрование, мл; 0,000135 – количество фосфора, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г; m– навеска угля, г.

Определение выхода летучих веществ [15-19]. Метод определения выхода летучих веществ заключается в нагревании навески угля в закрытом тигле (без доступа воздуха) при 840-860 °С в течение 7 мин.

Выход летучих веществ по отношению к массе аналитической пробы угля va определяют по формуле (%):

$$V^a = \frac{b \cdot 100}{a} - W^a$$

где, *a* – навеска топлива, г; *b*– убыль в массе тигля с навеской, г; *Wa*– содержание влаги в испытуемой аналитической пробе, %.

Обычно выход летучих веществ выражают в % в расчете на горючую массу топлива:

$$V^г = V^a \frac{100}{100 - W^a - A^a}$$

где, *Aa* – содержание золы в аналитической пробе топлива, %.

Точность результатов составляет до 0,01 %. Окончательным результатом является средний из результатов определения в двух параллельных навесках, округленный до 0,1 %. Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями выхода летучих веществ (Va) равны для топлив с выходом летучих веществ менее 45 % – 0,5 %; для топлив с выходом летучих веществ более 45 % – 1,0 %.

Твердый остаток или коксовый королек, характеризуют как:

порошкообразный – неспекающийся;

слипшийся (при легком надавливании пальцем образовавшийся королек рассыпается в порошок);

слабоспекшийся (при легком надавливании пальцем королек раскалывается на отдельные кусочки с характерным хрустом);

спекшийся, несплавленный (для раскалывания королька на отдельные кусочки необходимо приложить усилие);

спекшийся, сплавленный, невспученный (королек представляет собой плотную лепешку с серебристым металлическим блеском);

спекшийся, сплавленный, вспученный (с серебристым металлическим блеском поверхности, высота королька – не менее 15 мм);

спекшийся, сплавленный, сильно вспученный (то же, что и предыдущий, но высота королька больше 15 мм, при разломе обнаруживаются значительные пустоты).

Битумы. Битумами называют часть углей, извлекаемую спиртобензольной смесью при температуре кипения и атмосферном давлении. Основными компонентами битумов являются смолы и воски. Но химический состав битумов и их выход зависит от природы исследуемого топлива, применяемого растворителя и условий экстракции [17, 18].

Гуминовые кислоты извлекают из углей разбавленными водными растворами щелочей и аммиака, образующими при этом растворимые в воде соли – гуматы [17, 19]. При подкислении щелочного раствора минеральными кислотами гуминовые кислоты выпадают в виде аморфного бурого осадка.

Гуминовые кислоты относятся к многофункциональным природным соединениям; в их молекуле присутствуют карбоксильные, гидроксильные, метоксильные, карбонильные и хиноидные группы.

Определение зольности твердых топлив заключается в медленном сжигании навески топлива при свободном доступе воздуха. Известны методы медленного [16, 19] и быстрого озоления топлив. В обоих методах навески аналитических проб топлив вначале нагревают медленно, так как быстрый нагрев может привести к бурному выделению летучих веществ и одновременно к механическому уносу мелких частиц золы.

Зольность аналитической пробы угля Аа (%) вычисляют по формуле:

$$A^a = b \cdot 100/a$$

где, a – навеска топлива, г; b – масса зольного остатка, г.

Обычно зольность выражают в % к абсолютно сухому топливу:

$$A^c = A^a \frac{100}{100 - W^a}$$

где Ac– зольность абсолютно сухого топлива, %; Wa– содержание влаги в аналитической пробе топлива, %.

Точность определения зольности в аналитической пробе угля до 0,01%.

Элементный состав. Органическая масса твердых топлив состоит из углерода, водорода, кислорода, серы и азота, фосфора.

Все определения производятся на аналитических пробах топлив с точностью взвешивания до 0,0002 г.

Содержание углерода и водорода определяют [17, 19] путем сжигания навески топлива в струе кислорода и поглощения образующихся при горении водяных паров и диоксида углерода в специальных приборах.

Содержание углерода и водорода в аналитической пробе рассчитывают по формуле (%):

$$H^a = \frac{(a - c) \cdot 100 \cdot 0{,}112}{B}$$

где, *(a – c)* – масса образовавшейся при сгорании угля воды, г,

$$C^a = \frac{(d - \text{e}) \cdot 100 \cdot 0{,}273}{B}$$

где, *(d – e)* – масса диоксида углерода, образовавшегося при сгорании угля, г; *B* – навеска твердого топлива, г; *0,112 и 0,273* – коэффициенты пересчета воды на водород и диоксид углерода на углерод.

Допустимые расхождения при определении в параллельных опытах составляют: для углерода (Ca) – 0,5 %, для водорода (Ha) – 0,15 %. При анализе высокозольных топлив на содержание водорода вводится поправка на гидратную воду, выделяющуюся из глинистых и других материалов в минеральной части топлива.

Определение в углях кислорода [17, 19] основано на том, что при нагревании до 1150-1200 °C кислородсодержащих органических веществ углей без доступа воздуха отщепляется кислород в виде CO и H_2O. Полученный оксид углерода окисляют затем до CO2 газа с помощью оксида иода. В соответствии с этим количество кислорода определяют либо по привесу поглотителей диоксида углерода и иода, либо по убыли массы оксида иода.

Содержание кислорода (%) в аналитической пробе угля определяют по формуле:

$$O^a = \frac{MB \cdot 100}{H} - Q_{\text{вл}}$$

где, *M* – множитель, равный M = O/CO_2 = 0,3636 (в случае, если количество кислорода определяют по привесу трубки со щелочью) или M = 5O/2I = 0,3152 (если количество кислорода определяют по привесу трубки с медью), либо M = 5O/$I2O_5$ = 0,2396 (если количество кислорода определяют по убыли массы I2O5), г; *B* – привес CO_2 или I2 или убыль массы I2O5, г; *H* –

навеска исследуемого угля, г; *Овл* – содержание кислорода, входящего в состав влаги угля (равно 8/9 от процентного содержания влаги в аналитической пробе).

Для определения азота в углях [17, 19] наиболее часто применяется метод Кьельдаля, заключающийся в окислении органической массы угля кипящей концентрированной серной кислотой до образования диоксида углерода и воды. При этом азот органических веществ угля превращается в аммиак, который образует с серной кислотой сульфат аммония.

2.6. Современные физические методы исследования твердых горючих ископаемых

Большинство инструментальных методов исследования, используемых в атомной и молекулярной физике, аналитической химии и других смежных областях наук, позволяют получить информацию о составе и строении угольного вещества. Сложность угля как объекта исследования обусловлена его гетерогенностью на всех уровнях изучения строения вещества: атомно-молекулярном (размеры порядка 0,1-100 нм), микроскопическом (10-104 нм) и макроскопическом (104 нм). Причиной гетерогенности является отсутствие упорядоченности строения органической массы угля, состоящей из углеводородных и гетероатомных фрагментов, наличие в угольном веществе пор различных размеров, полых либо заполненных водой или органическим веществом, наконец, присутствие различных минеральных включений. В связи с этим для получения корректных представлений о структуре и свойствах исходного угольного вещества, о процессах с его участием, о составе твердых, жидких и газообразных продуктов, образующихся в результате этих процессов, необходимо использовать совокупность различных физических, химических и физико-химических методов.

Однако, если ограничиться определением только состава и строения угольного вещества из конкретного сырьевого источника, то возникает ряд сопутствующих проблем: получение представительной пробы, сохранение ее неизменного состава и строения в течение времени, предшествующего анализу. По-

этому в отличие от других объектов угольные образцы почти всегда, даже при недеструктивных методах анализа, исследуются не в статическом, а в «живом» – динамическом состоянии.

Ниже рассмотрены основные инструментальные методы количественного исследования состава и строения угольных объектов, в основном характеризующие их количественно. Фундаментальные данные о элементном составе, молекулярном строении, микро- и макроструктуре, получаемые с помощью этих методов, позволяют уточнить классификацию углей. Техника определения брутто-характеристик угольных объектов (например, элементного состава) более точная и простая, чем определение дифференциальных характеристик, так как получение последних связано с необходимостью использовать приближения, допущения, аналогии и т.д. Однако именно дифференциальные характеристики дают информацию, наиболее полную и важную для понимания поведения объекта в химическом процессе. Поэтому в настоящее время основное внимание обращено на методы, которые детально характеризуют органическую массу угольного вещества без ее химической деструкции, т.е. физическим методам исследования самого угля. При этом следует помнить, что важную роль в процессах переработки угля играют присутствующие в нем неорганические примеси, оказывающие каталитическое действие, а также имеющие важное экологическое и сырьевое значение. Наконец, большое значение имеет знание надмолекулярной структуры угля, пористости, характера поверхности, содержание различных форм воды в нем.

Ниже будут рассмотрены следующие важнейшие группы методов исследования углей: методы определения элементного состава, исследования молекулярного строения органической массы угля, а также исследования микро- и макроструктуры. При этом предпочтение будет сделано отдельным методам наиболее универсальным физическим, достаточно доступным или очень перспективным для современной исследовательской практики. Подробнее о существующих методах анализа углей и угольных продуктов см. работу [20].

2.7. Элементный состав угля

Количественное определение химических элементов, составляющих органическую массу угля (H, C, O, N, S) разработано в настоящее время достаточно [21]. Существуют различные микрометоды определения этих элементов [22], основанные на разложении объекта с последующим гравиметрическим, волюмометрическим, хроматографическим, масс-спектральным и другими методами измерений. Особенности этих методик в приложении к углю обусловлены необходимостью учета количества влаги и неорганических компонентов в пробе.

Для определения элементов, содержащихся в углях в количестве от 10^{-6} до 10^{-1} % наиболее распространены инструментальные методы анализа, более чувствительные, чем химические (табл. 2.2). В последние годы широко применяются методы локального анализа состава микрочастиц угольного вещества с использованием остросфокусированных пучков электронов, ионов, фотонов [23].

Одним из наиболее распространенных методов является количественный эмиссионный спектральный анализ. Он основан на фотографической или фотометрической регистрации интенсивностей характеристических спектральных линий элементарных веществ с последующим преобразованием «интенсивность – содержание элемента» с учетом калибровочных коэффициентов. Разновидности этого метода отличаются подготовкой пробы, способами атомизации вещества, регистрации и расшифровки спектрограмм [24].

Таблица 2.2

Методы определения микроэлементов в угле

Метод	Чувствительность, %	Особенности
Атомная эмиссионная Спектроскопия	10^{-5}–10^{-6}	Определение до 25 элементов в одной пробе. Необходима тщательная гомогенизация пробы, желательно концентрирование

Метод	Чувствительность, %	Особенности
Атомно-абсорбционная Спектроскопия	10^{-6}	Высокая селективность, чувствительность, воспроизводимость, экспрессность. Необходим перевод пробы в раствор, желательно концентрирование
Спектрофотометрия	10^{-3}	Низкая себестоимость. Определение одного элемента или суммы групп элементов в одной пробе. Необходимость перевода пробы в раствор, применение специфических реакций.
Искровая масс-спектрометрия	10^{-7}	Высокая чувствительность и многоэлементность (до 60 элементов). Пониженная воспроизводимость (10 % и ниже)
Нейтронно-активационный анализ	10^{-6}–10^{-12}	Самый высокочувствительный и многоэлементный (до 70 элементов), возможна полная автомотизация. Низкая экспрессность (недели), высокая стоимость аппаратуры
Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	10^{-4}	Высокоточное многоэлементное определение, экспрессность, полная автомотизация. Пониженная чувствительность, необходима гомогенизация пробы

Методология количественного атомно-эмиссионного анализа углей и продуктов их переработки успешно разрабатывается в Казахстане. Созданы методики анализа, позволяющие определять в углях такие элементы, как B, V, Ca, Be, Co, Cr, Ni, Mn, Ba, Cu, Pb, Zn, La, Si, Al, Fe, Mg, с высокой чувствительностью (до 10-6 %) и характеризуемые достаточно низким (0,04-0,3 %) расхождением в результатах параллельных определений, которые утверждены в качестве стандартных [25]. К недостаткам этих методов следует отнести ухудшение воспроизводимости результатов определения состава с увеличением неоднородности органических и минеральных компонентов углей. Эти недостатки отсутствуют в атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в индукционной плазме, что позволяет определять многие элементы в количестве нескольких нг/мл [26].

Наиболее распространенным методом определения золообразующих и следовых элементарных веществ из растворов угля стала атомно-абсорбционная спектроскопия [27, 28], отличающаяся высокой точностью и селективностью. Проанализи-

рованы в области предпочтительного применения атомно-абсорбционной спектроскопии и индукционной плазмы и относительные преимущества этих методов [29]. В некоторых случаях предпочтительно применение не атомно-абсорбционной, а атомно-флуоресцентной спектроскопии, поскольку в этом методе можно использовать источники света большей интенсивности. При равной воспроизводимости это обеспечивает для некоторых элементов (Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Hg, Mg, Zn) более низкие пределы обнаружения [27].

Подробный анализ этих методов изучения элементного состава и их сравнение дано в книге Клера [30], а проблемы концентрирования микроэлементов с целью количественного определения – в работе [31]. Следует отметить, что применение концентрирования играет первостепенную роль для любого инструментального метода определения следовых элементов, снижая абсолютный предел их обнаружения.

Рентгеноспектральный анализ основан на возбуждении внутренних электронов атомов фотонами, электронами, ионами (эмиссионная рентгеновская спектроскопия) или рентгеновским излучением (рентгенофлуоресцентная спектроскопия). Второй способ удобнее, поскольку спектр содержит только характеристические спектральные линии. ОнХотя по абсолютному пределу обнаружения рентгенофлуоресцентный метод уступает эмиссионному спектральному анализу, для элементов с порядковыми номерами 20-70 пределы обнаружения составляют 10–4-10–3 %. Теоретические основы метода, его аппаратура, способы подготовки и анализа проб рассмотрены весьма детально в литературе [32, 33].

Если упомянутые выше методы определения микроэлементов в угле могут быть осуществлены в любой исследовательской или производственной лаборатории, то для проведения нейтронно-активационного анализа требуется источник нейтронного потока [1012-1014 нейтрон/(см^2·с)], т.е. ядерного реактора.

Нейтронно-активационный анализ– метод точного определения следовых содержаний элементов как в самом угле, так и в любых его жидких, твердых и газообразных продуктах переработки. В основе его – измерение интенсивности и энергии (длин волн) γ-частиц и рентгеновских лучей, испускаемых

радиоактивными изотопами в пробе после ее облучения нейтронами из реактора. С помощью ядерных детекторов в образце регистрируют спад радиоактивности пробы, т.е. энергию излучения квантов и интенсивности, определяя присутствующие в пробе элементы и их содержание.

К достоинствам нейтронно-активационного анализа угольных проб относятся следующие:

- использование недеструктированных проб значительной массы, не подвергаемых предварительной физической (гомогенизация) и химической обработке (контакт с чужеродным материалом);
- техника анализа – высокочувствительная, многоэлементная, когда для всех определений используется одна проба;
- возможность экспрессного облучения многих образцов с последующим детектированием и обработкой результатов в режиме полной автоматизации по заранее заданному расписанию.

Реальная чувствительность метода инструментального нейтронно-активационного анализа с использованием тепловых нейтронов (энергия менее 1 эВ) для пробы массой 1 г представлена в таблице 2.3 [20, гл. 12]. Видно, что для некоторых элементов (Bi, Ca, Cr, F, Fe, Nb, Ne, Tl, Zr) чувствительность заметно ниже, чем для остальных. Ее удается в ряде случаев значительно повысить, используя регистрацию спектров с облучением сверхтепловыми нейтронами, что позволяет устранить интерференцию слабых сигналов этих элементов с сигналами других элементов [20, гл. 46]. Все это, а также точность и простота анализа позволяют считать инструментальный нейтронно-активационный анализ наиболее универсальным для определения следовых количеств элементарных веществ в угле.

Для легких ядер с малым поперечным сечением области ядерного взаимодействия (кислород и азот), содержащихся в угольных пробах в значительном количестве, используется нейтронная активация быстрыми нейтронами [20, гл. 47]. Для этого можно использовать более доступные, чем атомный реактор, источники нейтронов. Благодаря точности (стандартная ошибка 0,2-0,4 %) и экспрессности метод используется в качестве

контрольного для стандартных методов определения кислорода в угле.

Таблица 2.3

Предел обнаружения элементов (С, мкг) методом нейтронного активационного анализа

Элемент	С	Элемент	С	Элемент	С
Ag	0,0001	Hf	0,007	Ru	0,002
Al	0,001	Hg	0,002	Sb	0,0009
Ar	0,0001	Ho	0,00004	Sc	0,002
As	0,0002	I	0,001	Se	0,02
Au	0,0002	In	0,000005	Si	0,009
Ba	0,005	Ir	0,00002	Sm	0,00009
Bi	0,05	K	0,001	Sn	0,02
Br	0,0001	La	0,0004	Sr	0,0009
Ca	0,5	Lu	0,000009	Ta	0,009
Ce	0,02	Mg	0,05	Tb	0,005
Cd	0,009	Mn	0,000005	Te	0,01
Cl	0,002	Mo	0,01	Th	0,007
Co	0,0009	Na	0,0004	Ti	0,001
Cr	0,2	Nb	0,1	Tl	0,5
Cs	0,0004	Nd	0,02	Tm	0,002
Cu	0,0002	Ne	0,4	U	0,0004
Dy	0,00000004	Ni	0,004	V	0,0001
Er	0,0004	Os	0,004	W	0,0002
Eu	0,0000009	Pd	0,0002	Xe	0,01
F	0,2	Pt	0,004	Y	0,0002
Fe	10,0	Pr	0,0001	Yb	0,0004
Ga	0,0004	Rb	0,04	Zn	0,02
Gd	0,002	Re	0,00004	Zr	0,2
Ge	0,00005	Rh	0,00002		
* Облучение потоком нейтронов 10^3 л на 1 $см^2$- с в течение 1 ч.					

Более того, этот метод можно применять для контроля содержания различных элементарных веществ непосредственно в ходе технологического процесса [34].

Кроме рассмотренных выше и перечисленных в таблице 2.2 достаточно универсальных специализированных методов количественного определения элементного состава, для определе-

ния отдельных элементарных веществ могут быть использованы электрохимические методы, радиоспектроскопия ЭПР (парамагнитные элементы) и ЯМР (H, C), Мессбауэровская спектроскопия (Fe, Sn), разновидности рентгеновской спектроскопии [20]. Сочетание методов определяется конкретной задачей, т.е. необходимостью исследования процессов углепереработки и утилизации минерального сырья, контроля окружающей среды.

2.8. Определение молекулярного строения органической массы угля

Результаты исследования молекулярного строения органической массы угля свидетельствуют о наличии в ней разнообразных фрагментов, типичных для органических соединений: углеводородные – ароматические, парафиновые, нафтеновые; кислородсодержащие – эфиры гидроксильные, карбонильные и фурановые группы; азотсодержащие пиррольные и пиридиновые группы; серосодержащие сульфидные, меркаптановые, тифеновые и др. Пользуясь методами оптической спектроскопии (ИК), радиоспектроскопии (ЯМР), масс-спектрометрии и химическими методами анализа фрагментов растворимых или летучих продуктов превращения угля, построены различные модели средней молекулы угля, существенно отличающиеся друг от друга (например, полиеновые или адамановые).

Большинство таких моделей существенно не отличается от классических представлений Ван-Кревелена о строении витрена малометаморфизованных углей [35]. Ни одна из этих моделей не может быть признана универсальной, так как не доказана достаточно строго. Ясно, что структуру угля можно представить как сочетание высокомолекулярной (в отношении массы) органической решетки и расположенных в ее полостях разнообразных относительно небольших молекул.

Поскольку главной задачей исследования молекулярного строения угля является формирование представлений о его поведении в химических процессах, правильнее изучить в первую очередь не продукты его деструкции для конструирования по ним исходных структур, а наоборот, – по исходным структурам научиться прогнозировать продукты разнообразных процессов

деструкции. Причем в качестве языка описания строения больших молекул угля следует использовать язык количественного фрагментного анализа, присущего ИК- и ЯМР-спектроскопии, дополняя, по возможности, полученную информацию сведениями о молекулярно-массовом распределении на основе данных масс-спектрометрии.

Сведения о малых молекулах могут быть получены с помощью классической молекулярной спектроскопии. Методы спектрофотометрии в видимой и УФ-областях, ЭПР-спектроскопии полезны для оценки сопряженных ароматических фрагментов угольных молекул. Сочетание перечисленных методов со строгими количественными методами, характеризующими среднее пространственное строение угля, позволит составить фундаментальную основу классификации углей.

Таблица 2.4

Магнитные свойства ядер, входящих в состав органической массы угля

Свойство	**Изотопы**					
	1H	**13C**	**14N**	**15N**	**17O**	**33S**
Природное содержание, %	99,98	1,11	99,63	0,37	0,037	0,76
Спин	1/2	1/2	1	1/2	5/2	3/2
Резонансная частота ЯМР (для поля H_0 = 2,35 Т)	100,0	25,14	7,22	10,14	13,56	7,67
Относительная чувствиительность (с учетом природного содержания)	1	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}8 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1 \cdot 10^{-}$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$

Спектроскопия ЯМР. Все элементы, входящие в органическую массу угля, имеют стабильные изотопы, которые можно изучать методами спектроскопии ЯМР (табл. 2.4), что широко используется при изучении близких к угольному веществу нефтяных асфальтенов [36]. Однако вследствие низкой чувствительности ЯМР на ядрах 17О, 14,15N и 33S для анализа твердых угольных объектов пока используется только спектроскопия ЯМР на ядрах ^{1}H и ^{13}C.

Из двух основных методов спектроскопии ЯМР твердого угля – широких линий и высокого разрешения существенно более информативным и получившим в последнее десятилетие наиболее интенсивное развитие является метод высокого разрешения [37, 38].

Использование для спектроскопии ЯМР ^{1}H очень сильных магнитных полей (5-10 Т), многоимпульсных последовательностей, Фурье-преобразования и быстрого вращения образца под магическим углом позволяет получить в спектре отдельные сигналы от ароматических и алифатических протонов, площади спектра которых соответствуют их содержанию. Использование проб, освобожденных от воды, позволяет далее подразделить эти сигналы [39, 40] (рис. 2.1).

На основании спектра удается полуколичественно оценить такие параметры, как HCOOH, HOH, Нар (ароматические протоны), Нал (протоны алифатических фрагментов, не присоединенных непосредственно к ароматическому кольцу), Н – (протоны алифатических фрагментов непосредственно у ароматического кольца), а в ряде случаев также протоны фрагментов CH_3 и OCH_3. Отнесение сигналов к типам фрагментов не составляет сложности и строго доказано экспериментально. Итоговая информация – содержание атомов водорода в различных фрагментах угольного вещества – может быть использована различным образом.

К наиболее важным количественным оценкам относятся следующие:

а) получение протонного «паспорта» угля, т.е. оценка содержания в нем различных протоносодержащих групп для решения геохимических и классификационных задач;

б) контроль изменений фрагментного состава угля в результате воздействий на него в технологическом процессе;

в) поиск взаимосвязи между характеристиками фрагментного состава и техническими свойствами углей.

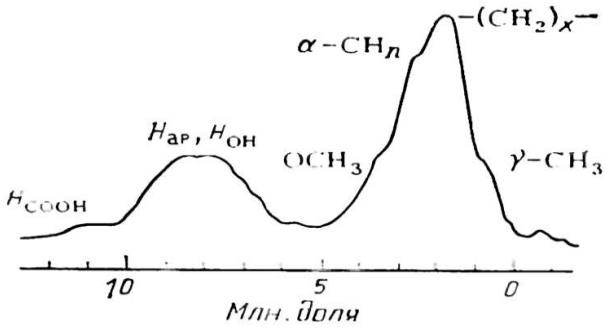


Рисунок 2.1. – Спектр ЯМР ^{1}Н бурого угля

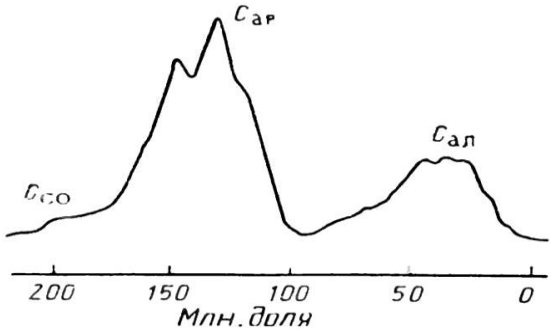


Рисунок. 2.2. – Спектр ЯМР ^{13}С бурого угля

Метод ЯМР ^{1}Н нашел широкое применение в ГДР для характеристики углей [39, 41]. Он имеет большое значение при дифференцированном определении в углях содержания атомов водорода в органической части, связанной и свободной воде [42].

Еще большими возможностями для решения перечисленных выше задач имеет спектроскопия ЯМР ^{13}С высокого разрешения, первое применение которой для характеристики углей опубликовано в работе [43]. Получение количественной информации на основе спектров ЯМР связано со значительными усилиями, обусловленными, в первую очередь, низким естественным содержанием этого изотопа см. табл. 2.4. Применение для определения ^{1}Н некоторых специальных экспериментальных приемов (кросс-поляризация, гетероядерная развязка с прото-

нами) позволяет в настоящее время получать высококачественные спектры за несколько часов.

Типичный спектр ЯМР ^{13}C образца бурого Канско-Ачинского угля представлен на рис. 2.2. Поскольку важнейший структурный параметр угля – ароматичность (fa) определяется из выражения fa = Сар/(Сар + Сал), то количественная спектроскопия ЯМР ^{13}C оказалась единственным прямым экспериментальным методом определения fa. Этот параметр, помимо структурных особенностей различных мацералов, объясняет многие технические свойства углей. О применении метода в углехимии имеется обширная литература [38, 44, 45].

Из последних достижений спектроскопии ЯМР ^{13}C углей наибольшего внимания заслуживают работы, в которых с помощью некоторых экспериментальных приемов оказалось возможным дифференцированно определить содержание фрагментов C, CH, CH_2, CH_3 [46], карбоксильных групп [47] и т.д. Так, удалось разделить сигналы углеродных атомов с sp^2-гибридизацией на группы, соответствующие фрагментам C=O, C—C, C—O и C—H, а с sp^3-гибридизацией – на C—O (отдельно CH_3—O и R_3C—O), $C(R_4)$, C—CH_3 и суммарно CH и CH_2 [48]. Это позволяет надеяться, что углеродный «паспорт» угля будет таким же многофакторным, что и протонный.

Интересные возможности спектроскопия ЯМР ^{13}C открывает для наблюдения некоторых процессов изменения молекулярной структуры угля (сорбция растворителя, изотопное замещение, набухание, термическая деструкция и др.) непосредственно в динамическом режиме [19] [38], что особенно перспективно для понимания химической и физической природы этих процессов.

ИК-спектроскопия. Для получения надежной количественной информации о строении молекул органического вещества угля на основе ИК-спектроскопии необходимо решить три основные задачи: а) приготовление образцов без нарушения его строения в результате окисления атмосферным кислородом, механических воздействий и т.д.; б) корректное отнесение полос поглощения и в) получение количественной информации о содержании различных групп и связей.

В значительной степени первая проблема рассмотрена в монографии [49]. Наиболее характерное отнесение полос в

спектре основано на обобщении многочисленных исследований самих углей, продуктов их модификации, но в большей степени – модельных соединений [50, 51].

Широкие полосы в области спектра 3700-3100 $см^{-1}$ принято относить к поглощению OH(H)-групп, участвующих в образовании водородных связей, причем основной вклад вносят гидроксиды-группы фенолов. В пределах этой области можно выделить три основных максимума: 3540, 3390 и 3100 $см^{-1}$, которые с учетом полуширин полос (100, 200 и 400 $см^{-1}$) относят к слабым, средним и сильным водородным связям. Связи N-H характерны для вклада в поглощение при 3400 $см^{-1}$.

Область спектра 2700-3000 $см^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями алифатических С—Н связей с максимумами 2920 и 2960 $см^{-1}$ (плечо). Раздельное отнесение поглощения к алифатическим группам типа CH_3, CH_2 и CH весьма противоречиво. Валентные колебания ароматических и олефиновых С-Н связей сдвинуты в более коротковолновую область (3000-3080 $см^{-1}$).

В области 1900-1640 $см^{-1}$ выделяется поглощение группы С=О при 1700 $см^{-1}$. Наиболее сильная полоса поглощения углей – в области 1600-1500 $см^{-1}$. Идентификация ее особенно трудна, что видно из неоднозначности отнесения к ароматическим структурам (С=С), хелатным и сопряженным карбонилам, карбоксилатным структурам и графитоподобным структурам (на основе изучения графита).

Область 900-650 $см^{-1}$ – внеплоскостные деформационные колебания С—Н ароматических связей. Однако по ней нельзя судить, являются ли эти структуры моно- или полиядерными. Полосы в этой области отличаются низкой интенсивностью и не дают полной информации о характере ароматических структур, типе их замещения и т.д. В этой же области возможно поглощение С—Н связей неароматического характера. Поэтому считается более корректным относить эту область поглощения, наряду с 3040-3030 $см^{-1}$, к С—Н-связям при ненасыщенном атоме углерода.

Поглощение в области 650-200 $см^{-1}$ почти однозначно приписывают поглощению минеральных компонентов. Полосу в области 1450 $см^{-1}$ относят к поглощению как CH-групп, так и карбонат- и карбоксилат-ионов. Это же относится к полосе с

центром при 1375 $см^{-1}$. Область 1360-900 $см^{-1}$ содержит несколько максимумов поглощения. Предлагаются различные отнесения отдельных из них к гидроксид-группам фенолов, С—О-связям в ароматических эфирах, ОН-группам спиртов и др.

Поскольку спектр углей представляет широкую непрерывную полосу поглощения со сложным контуром, разделение его на составные компоненты весьма приблизительно.

Некоторую информацию можно получить при анализе бесструктурного фонового поглощения, совпадающего с общей баретной линией, исключающей все рассмотренные выше полосы поглощения. Общее фоновое поглощение обусловлено не только характером рассеяния лучей крупными частицами, так как в спектрах тонких шлифов углей также имеется фоновое поглощение. Ряд авторов объясняет это наличием делокализованных электронов в конденсированных ароматических системах. Обнаружен рост фонового поглощения при окислении углей, что позволяет связывать его как с наличием кислородсодержащих структур, так и с поликонденсацией ароматических колец.

Рассмотренное выше отнесение полос в ИК-спектрах углей показывает, что этот метод пока не следует рассматривать как универсальный для количественного анализа различных типов связей и функциональных групп в углях. Целесообразнее его применять для решения конкретных задач с использованием данных о оптической плотности отдельных, хорошо отнесенных на основе других независимых методов, полос поглощения. Успешные примеры такого применения приведены в работах [15, 50-53]. Так, описан [52] новый метод быстрого исследования битуминозных углей, в основе которого лежит факторный анализ области валентных колебаний С—Н (3100-2800 $см^{-1}$) инфракрасных спектров этих углей, полученных с помощью Фурье-преобразования. Параметры спектра обнаруживают хорошую корреляцию для 43 образцов углей, с такими техническими характеристиками, как содержание летучих веществ и микропрочность кокса.

В другой работе [53] ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием использована для определения количественного содержания в 18 видах углей гидроксидных (НОН), алифатических (Нал) и ароматических (Нар) атомов водорода. Типичный спектр

представлен на рисунке 2.3. Используя данные элементного анализа, авторы определили содержание Сал и Сар (Сар = ∑С—Сал), что хорошо соответствовало данным количественного ЯМР анализа ^{13}C.

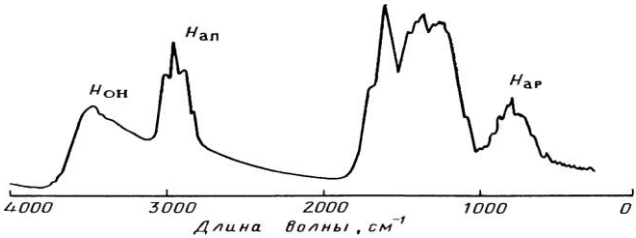


Рисунок. 2.3. – ИК-Фурье спектр бурого угля

Некоторые обобщенные данные [15], учитывающие влияние угольного вещества на смещение полос поглощения для отдельных групп по сравнению с их поглощением в случае индивидуальных органических соединений, представлены в табл. 2.5.

Хотя спектроскопия поглощения в видимой и УФ-областях, как и фотоэлектронная спектроскопия, дают очень ценную информацию для индивидуальных соединений, их применение для анализа углей пока носит качественный характер и не позволяет, например, оценивать относительное содержание ароматических, алифатических и нафтеновых структур. Одна из причин этого – отсутствие стандартных образцов углей, молекулярное строение которых достаточно детально и количественно охарактеризовано другими методами (элементный состав, спектры ЯМР и ИК, молекулярно-массовое распределение).

Таблица 2.5

Некоторые характерные полосы поглощения в ИК-области спектра углей

Волновое число, $см^{-1}$	**Колебания**
3030 в сочетании со следующими числами:	Валентные колебания групп CH в ароматических ядрах; деформационные колебания групп CH в ароматических ядрах с различным характером замещения:
770-735	Четыре соседних незамещенных атома H
810-750	три − » −
860-800	два − » −
900-860	один − » −
2850; 2870, 2900	Валентные колебания алифатических групп CH_2
1600	Валентные колебания групп C=C в ароматических соединениях с полярными заместителями и групп C=O в хинонах с водородными мостиками
1440 1380	Деформационные колебания алифатических групп CH_2 и CH_3, валентные колебания групп C=C в ароматических ядрах
1725-1700	Колебания групп C=O в насыщенных алифатических кислотах
1700-1680	То же, в ароматических кислотах
1440-1395	Валентные колебания групп C−O в карбоновых кислотах и ароматических простых эфирах; деформационные колебания групп O−H в карбоновых кислотах
1410-1340, 1200	Валентные колебания групп C−O в фенолах
1030 1080 1150	Валентные колебания групп C−O и деформационные колебания групп OH в спиртах (первичных, вторичных, третичных); валентные колебания групп C−O в алифатических простых эфирах
3300	Валентные колебания групп OH в фенолах и гидропероксидах (O) и групп >NH в аминах (N)

Масс-спектрометрия образцов угля имеет особенности, обусловленные их термической нестабильностью, высокой молекулярной массой и низкой летучестью. Принципиальное ограничение классической масс-спектрометрии – необходимость перевода анализируемого вещества в газовую фазу перед ионизацией.

Большие молекулы угля, а также тяжелые продукты его переработки претерпевают термический распад при переходе в газообразное состояние. Поэтому требуются приемы ионизации твердого вещества без его предварительного испарения. Такую возможность обеспечивают разработанные в последние годы десорбционно-ионизационные методы: ионизация путем десорбции в электрическом поле высокого напряжения [54, 55], лазерная ионизация [56], ионизация атомными частицами высокой энергии – ионами или атомами инертных газов [57, 58], а также продуктами радиоактивного распада калифорния (плазменная ионизация) [59].

Методом пиролитической масс-спектрометрии установлено [60], что соединения, выделяющиеся из угля при температуре до 570 К, образуются не в результате разложения угольного вещества, а при испарении из его пор. В работе [61] описан пиролиз, осуществляемый непосредственно в источнике ионов масс-спектрометра при 690 К. Спектры регистрируют при низкой энергии ионизирующих электронов; разработаны приемы идентификации продуктов. Обнаружено, что отдельные сигналы в масс-спектрах продуктов термической деструкции углей относятся к углеводородам различных гомологических рядов, общие формулы которых отличаются постепенно увеличивающейся степенью водородной ненасыщенности (от C_nH_{2n+2} до C_nH_{2n-40} в интервале m/e = 16-400), причем одной формуле могут соответствовать соединения с различным числом колец.

Для каждого гомологического ряда с дифференциацией по числу колец и двойных связей выявлены характеристические ионы, свидетельствующие о том, что основными продуктами являются ароматические углеводороды с различным числом колец, их алкилзамещенные и гидроароматические производные. Содержание ароматических структур относительно гидроароматических возрастает с ростом степени метаморфизма угля в соответствии с существующими представлениями.

Комбинирование пиролиза с полевой десорбцией в интервале температур до 2000 °С показало [62], что летучие продукты («гостевые» молекулы в порах угля) образуют ионы с m/e от 200 до 800 и десорбируются до 300 °С. Был обнаружен ряд C_mH_{2n+2} со средним значением при С27. Обнаружены также интенсивные

ионы с m/e от 1000 до 3000, которые характерны для больших органических молекул и их фрагментов.

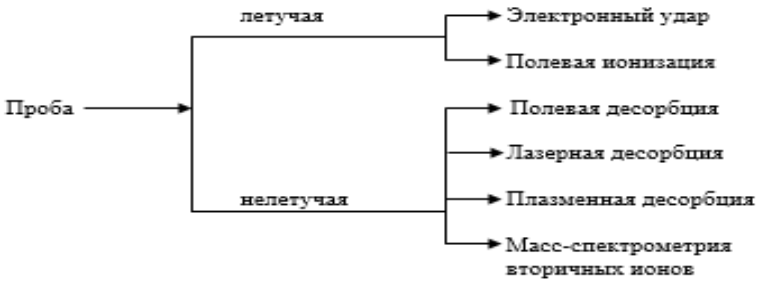
С помощью метода пиролитической газовой хроматографии – масс-спектрометрии проведена классификация некоторых углей на основе содержания в них основных компонентов [63], связанных с возрастом и геохимической характеристикой угля.

Масс-спектральное изучение пиролиза угля под действием лазерного излучения, при котором температура вещества практически мгновенно достигает нескольких тысяч градусов, подтвердило тот факт, что уголь содержит стабильные органические соединения (алканы, замещенные ароматические углеводороды), сорбированные в полимерной матрице [64]. Можно полагать, что эта методика позволит полнее установить как молекулярную, так и надмолекулярную структуру угольных объектов. Наиболее перспективным является сочетание пиролитической масс-спектрометрии с такими методами анализа, как хроматография, оптическая спектроскопия, термический анализ [56, 65, 66].

Методы масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом и химической ионизации для проведения группового анализа и детального анализа с сепарированием, разработанные для нефтехимических объектов, в значительной степени приемлемы и для исследования угля. В последние годы наибольшее развитие получили системы, включающие высокоэффективный жидкостный хроматограф и масс-спектрометр, которые детально описаны в литературе, например [56], но имеют малую значимость для самого угля.

Уникальными возможностями для исследования механизма деструкции твердых угольных объектов при ожижении предоставляют методы масс-спектрометрии в сочетании с изотопным обогащением растворителя или реагента, воздействующих на уголь. Так, применение обогащенного дейтерием тетралина, используемого в качестве растворителя в процессе гидрогенизации, позволило количественно охарактеризовать процесс водородного обмена между растворителем и компонентами угольного вещества, установить характер инициирования этих реакций, положения в молекулах угля и растворителя [67], предпочтительно затрагиваемые в процессе.

Общая схема методов, используемых при масс-спектральном изучении молекулярного строения угольных объектов представлена ниже:



Спектроскопия ЭПР. Впервые спектры ЭПР углей наблюдали независимо Инграм и Юберсфельд в 1954 г. Концентрация парамагнитных центров (ПЦ) варьируется в углях и продуктах их переработки в широких пределах – от 0 до 1020 спин/г. Два других параметра спектров – ЭПР – g-фактор и полуширина линии зависят от различных факторов: температуры, размеров угольных частиц, присутствия атмосферы и, конечно, характера угольного материала [68-70]. Так, число ПЦ повышается с увеличением степени метаморфизма. С ростом температуры до 600 °С также наблюдается увеличение ПЦ, а при более высоких температурах происходит уменьшение сигнала, что объясняется либо процессом рекомбинации ПЦ при деструкции угольного вещества с последующим образованием графитоподобных структур, либо существенным уширением сигнала ввиду появления электронов проводимости.

Большинство авторов считает, что парамагнетизм углей обусловлен по крайней мере двумя типами парамагнитных центров [68]: свободными радикалами и конденсированными ароматическими системами с делокализованными π-электронами. Последние наиболее характерны для антрацитов, которые проявляют значительную анизотропию g-фактора в спектрах ЭПР [69, 70]. Для ПЦ характерно неравномерное распределение по образцу, что отражает его гетерогенность. Как правило, фюзиниты дают сигнал ЭПР, заметно превосходящий по

интенсивности сигнал витринитов, хотя ширина этих сигналов у фюзинита обычно меньше. Характерно, что для фюзинита не наблюдается какой-либо взаимосвязи между концентрацией ПЦ и атомным содержанием углерода в образце [45].

Для некоторых объектов изменения двух наблюдаемых сигналов ЭПР, имеющих различную ширину, можно объяснить на основе структурной модели битуминозных углей, недавно предложенной Ковачем и Ларсеном [71]. Согласно этой модели органическое вещество угля представляет собой макромолекулярную трехмерную структуру (ММ), в порах которой и на поверхности содержится молекулярная структура (М). Эти фазы взаимодействуют между собой по донорно-акцепторному механизму, т.е. существуют молекулярные комплексы вида М→ММ и М←ММ, которые могут быть разрушены при действии растворителя:

$$М \rightarrow ММ + \text{растворитель} = М + \text{растворитель} \rightarrow ММ$$

Эти представления хорошо подтверждают результаты работы [72], в которой узкий сигнал в спектрах ЭПР соответствует фазе ММ, а широкий – М, что объяснено особенностями релаксации электронов, обусловливающих эти два наблюдаемых сигнала. Предложен простой метод разделения сигналов [73]. Однако анализ многочисленных публикаций пока не позволяет считать, что вопрос о природе сигналов ЭПР углей достаточно ясен.

Вариация g-фактора в спектрах ЭПР углей может быть успешно использована для оценки вхождения атомов кислорода н серы в фрагменты, содержащие ПЦ [45]. Более того, поскольку при нагревании в первую очередь разрушаются и способствуют газообразованию кислород- и серосодержащие фрагменты, прецизионный контроль этого параметра спектров ЭПР, наряду с интегральной интенсивностью и шириной сигнала, очень важен.

Наиболее перспективным представляется широкое использование спектроскопии ЭПР в динамическом режиме, т.е. проведение измерений непосредственно в ходе моделирования процессов пиролиза, ожижения, газификации и т.п. Современные спектрометры ЭПР позволяют наблюдать объекты в условиях высоких давлений и температур в течение необходимого времени [70].

Очень важные дополнительные сведения об особенностях ПЦ дают методы электронно-ядерного двойного резонанса (например [74]) и электронного спинового эха, которые в сочетании с обычным ЭПР позволяют раздельно охарактеризовать ПЦ различных компонентов угольного образца по их релаксационным свойствам, локальному окружению и особенностям поведения при различном воздействии [75]. При этом очень важна тщательная подготовка образца к исследованию – его дегазация, разбавление инертным веществом и т.д. [76], что обеспечивает правильность измерения содержания ПЦ, значения g-фактора и наблюдение тонкой структуры в спектре.

2.9. Микро- и макроструктура угля

Любые сведения о физических свойствах угля (механических, термических, оптических, электрических, диффузионных и др.) прямо или косвенно несут информацию о его структуре. Это относится и к результатам измерения физических параметров углей по стандартным методикам для оценки технических свойств угля [21, 77].

Под микро- и макроструктурой углей условно понимают совокупность особенностей их строения, исключая рассмотренные в предыдущих разделах элементный состав и фрагментный состав органической массы. Традиционно для получения структурной характеристики углей используют полуколичественные петрографические данные, установленные с помощью оптической микроскопии в отраженном или проходящем (для тонких проб) свете, а также измеряют отражательную способность. Даже эти классические измерения претерпели в настоящее время существенные изменения. Оптическая микроскопия заменяется электронной с гораздо более высокими возможностями изучения морфологических особенностей проб, сканированием по объему образца и т.д.

Для оценки отражательной способности используют автоматические микроспектрофотометры с измерением на переменных длинах волн. Количественная информация об отражательной способности какой-либо части мацералов, помимо оценки степени метаморфизма или ранга углей, позволяет косвенно

охарактеризовать содержание углерода, летучих и теплоту сгорания [78].

В последние годы существенно изменились методы определения таких важнейших характеристик углей, как пористость, средняя масса органической молекулы, ароматичность и размер ароматического кластера, форма вхождения металлов и т.д. Некоторые из них по-прежнему не удается определить достаточно успешно. Например, средняя молекулярная масса органической молекулы, измеряемая масс-спектрометрически, весьма косвенно характеризует ее, так как измерение связано с деструкцией вещества. Однако большинство важных структурных особенностей углей удается измерять достаточно точно и без деструкции.

Так, строение поверхности и пористость угля определяют его поведение в любых технологических процессах (адсорбция, испарение, набухание, массоперенос, диффузия, горение). Они зависят от внешних условий, определяют многие реологические свойства угля.

Длительное время для измерения внутренней поверхности и объема пор угольных объектов использовали методы волюмометрии (например, ртутная или гелиевая порометрия). Эти методы обладают двумя существенными недостатками – оказывают необратимое воздействие на образец и имеют низкую точность, так как не характеризуют внутренние недоступные поры образца. Этих недостатков лишены методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов, в основе которых лежит измерение интенсивности рентгеновского или нейтронного излучения при различном угле рассеяния [79]. Эти методы не связаны с разрушением исследуемой пробы, позволяют оценить распределение пор по размерам, учитывают как открытые, так и внутренние поры.

Нейтронные методы, характеризуемые большей длиной волны, чем рентгеновские, обладают более высоким пространственным разрешением и позволяют установить характер молекул в порах. Оба метода успешно применяются для решения динамических задач, таких как исследование зависимости объема пор и их распределения по размерам от внешних условий (тем-

пературы, давления), характера их заполнения различными веществами, которые можно специально варьировать.

Успешное изучение пористой структуры угля возможно при использовании компьютерной рентгеновской томографии с очень высоким пространственным разрешением. С таким же успехом можно применять спектроскопию ЯМР, если в поры ввести легкие молекулы, обогащенные изотопом дейтерия, например D_2O. Регистрируя спектры ЯМР на этом ядре, можно исследовать при различных условиях процессы диффузии, связывания воды в порах.

Поскольку в настоящее время насчитывается несколько десятков вариантов [20] только спектральных методов, используемых для исследования микро- и макроструктуры угольного вещества, описание их могло бы составить содержание отдельной книги. Поэтому ниже, в таблице 2.6, будут приведены краткие сведения об основных методах спектроскопии, их возможностях и ограничениях при исследовании структуры углей. Сведения о других, традиционных методах изучения физических и химических свойств углей можно найти в специальной литературе.

Таблица 2.6

Некторые спектроскопические методы исследования микро- и макроструктуры углей

Метод	Получаемая информация	Особенности и ограничения
Электронная микроскопия	Размеры пор, их форма, распределение по размерам. Распределение в пробе мацералов и неорганических включений, их характеристика	Высокое плоскостное и вертикальное (методах сканирования) разрешение. Возможность автоматизации
Ультразвуковая микроскопия	То же. Определение ароматичности пробы	Потенциально совершенная техника петрографического анализа. Требует сложной

Метод	Получаемая информация	Особенности и ограничения
		аппаратуры и обработки данных
Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей	Распределение пор по размерам	Возможны эксперименты в динамическом режиме. Желательно использование контрастирующих молекул – «резидентов», синхротронного излучения
Рентгеновкая компьютерная томография	Пространственная структура с высоким разрешением	Полностью автоматизированный метод трехмерного анализа структуры
Лазерные пучки	Элементный анализ микроучастков пробы. Обнаружение некоторых функциональных групп Петрографические характеристики	Возможны разнообразные комбинированные методики регистрации. Нечувствителен к рассеянию света
Фотоакустическая спектроскопия	ИК-информация для непрозрачных образцов. Характеристика абсорбированных молекул	Более высокая контрастность, чем у оптической петрографии. Возможность получения сведений о подповерхностных слоях вещества
Спектроскопия в УФ, видимом и ближнем ИК-диапазоне	Петрографические характеристики, оценка средних размеров и характера ароматических кластеров	Необходимы тонкие (несколько мкм) пробы, желательны флуоресцирующие метки для увеличения контрастности
Ионные пучки	Элементный анализ микрочастиц на поверхности, определения низкоатомных элементов, профиля поверхности	Протон – индуцированная эмиссия рентгеновского излучения. Высокая чувствительность, возможность работать без вакуума
Рентгеновская спектроскопия со сканированием по энергиям; микрозондовый анализ	Количественный химический анализ локальных участков проб с высоким пространственным разрешением	Высокоразвитая автоматизированная техника

Метод	Получаемая информация	Особенности и ограничения
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	Атомный состав и химическое окружение некоторых атомов	Неприменима для легких атомов (водород, гелий)
Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия	Строение валентных электронных оболочек, строение связей	Низкая химическая специфичность
Оже-электронная спектроскопия	Химические связи атомов	Чувствительность и высокая специфичность. Необходимы пробы в виде тонких пленок
Рентгеновское поглощение с тонкой структурой	Атомное окружение ближнего порядка, межатомные расстояния	Исследование приповерхностных слоев вещества (1 мкм), в поверхностном варианте метода – слоя в несколько А. Очень высокая чувствительность
Электронная спектроскопия потери энергии	Связывание молекул, адсорбированных поверхностью	Высокое разрешение, можно идентифицировать атомы водорода
Спектроскопия ЯМР	Характеристики пор и поверхности, изучение диффузии молекул	Желательно использовать молекулы – «метки» ЯМР
Мессбауэровская спектроскопия	Распределения пиритов. Химическое окружение	Для изучения физических и химических изменений в динамическом режиме. Необходимо вводить в пробу вещество, содержащее наблюдаемые атомы (Fe, Sn и др.)

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бедрань Н.Г. Обогащение углей. М.: Недра, 1978. 224 с.
2. Андреев С.Е., Петров В.А., Зверевич В.В. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. М.: Недра, 1980. -415 с.
3. Фоменко Т.Г., Бутовецкий В.С., Погарцева Е.М. Технология обогащения углей: Справочное пособие. М.: Недра, 1986. -368 с.
4. Циперович М.В., Курбатов В.П., Хворов В.В. Обогащение углей в тяжелых суспензиях. М.: Недра, 1974. -344 с.
5. Самылин Я.Л., Золотко А.А., Починок В.В. Отсадка. М.: Недра, 1976. -319 с.
6. Благов И.С. Обогащение углей на концентрационных столах. М.: Недра, 1967. 135 с.
7. Глембоцкий В.А., Классен В.Я. Флотация. М.: Недра, 1973. -384 с.
8. Бейлин М.И. Теоретические основы процессов обезвоживания углей. М.: Недра, 1969. -237 с.
9. Глущенко И.М. Теоретические основы технологий переработки твердых горючих ископаемых. Киев: Виша школа, 1980. -255 с.
10. Меньковский М.А., Флодин А.А. Аналитическая химия и технический анализ углей. М.: Недра, 1973. -С. 246-256.
11. Марченко М.Г., Филлипов В.М. Стандартизация и нормирование качества углей. М.: Недра, 1977. -С. 79-94.
12. Русчев Д.Д. Химия твердого топлива. Химия, 1976. -254 с.
13. Уайтхерст Д.Д., Митчелл Т.О., Форкаши М. Ожижение угля: Пер. с англ. // Под ред. В.Г. Липовича. М.: Химия, 1986. -С. 60.
14. Камнева А.И. Химия горючих ископаемых. М.: Химия, 1974. -371 с.
15. Химические вещества из угля // Под ред. Ю. Фальбе: Пер. с нем. // Под ред. И.В. Калечица. М.: Химия, 1980. -611 с.
16. Скляр М.Г., Тютюников Ю.Б. Химия твердых горючих ископаемых: Лабораторный практикум. Киев: Виша школа, 1985. -247 с.
17. Белянин Б.В., Эрих В.Я. Технический анализ нефтепродуктов и газа. М.-Л.: Химия, 1975. -335 с.
18. Камнева А.И., Королев Ю.Г., Житов Б.Я. Лабораторный практикум по химии горючих ископаемых (Тр. МХТИ). М. 1974. -100 с.
19. Analytical Methods for Coal and Coal Products // Ed. By Karr C. Jr. – New York: Academic Press. V. 1, 1978. 569 p.; V. 2, 1978. 515 p.: Vol. 3. 1979. -625 p.
20. Технический анализ топлив и минеральных масел // Под ред. А. Н. Скобло. М.: Гостоптехиздат, 1951. -567 с.
21. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. -224 с.
22. Atomic and Nuclear Methods in Fossil Energy Research // Ed. By Fib- by R. H. – New York: Plenum Press. 1982. -506 p.
23. Pomrehh H., Rodegast M. Untersuchungsmethoden zur charakterisierung von Kohlen. 1. Analysen von Kohlen and Aschen. – Berlin: Acad. Wiss. DDR, 1981. -263 p.
24. Лактионова Н.В. // ЖАХ. 1984. -Т. 39. -№ 1. -С. 17-24.

25.Mahanti H.S., Barnes R.M. // Anal. Chim. Acta. 1983.- No. 149. -P. 395-400.
26.Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия: Пер. с нем. // Под ред. Львова Б.В. М.: Мир, 1976. -355 с.
27.Kamata F., Nakashima R. // Bynseki Kagaku, 1982. -Vol. 31. -No10. -P. 551-556.
28.Welz B. // Chem. Techn. (BRD). 1980. -B. 9. -No4. -P. 161-170.
29.Клер В.Р. Изучение сопутствующих полезных ископаемых при разведке угольных месторождений. М.: Недра, 1979. -272 с.
30.Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. -288 с.
31.Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. -366 с.
32.Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск: Наука, 1977. -256 с.
33.Brown D.R., Bozorgmanesh H., Gozani T., McQuaid T.Atomic and Nuclear Methods in Fossil Energy Research. // Ed. By Fibby R. H. New York: Plenum Press, 1982. -P. 155.
34.Van-Krevelen D. W. // Brennstoff-Chem. 1954. -Vol. 35. -N o257.- P. 289.
35.Калабин Г.А., Полонов В.М., Смирнов М.Б. и др. // Нефтехимия. 1986. -Т. 26. -№ 4. -С. 435-461.
36.Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР+спектроскопия. М.: Наука, 1986. -224 с.
37.Wilson A.M., Vasallo A.M. // Org. Geochem. 1985. -Vol. 8.-No5.-P. 299-312.
38.Rosenberger H., Scheler G. // Rentrop. K.-n.-z. chem. 1983. Bd. 23. Heft 1.-P. 34-35
39.Ruan L.M., Taylor R.E., Pfaff A.T., Gerstein B.C. // J. Chem. Physics. 1980. -Bd. 72. -P. 508.
40.Schler G., Haubenreisser U., Rosenberger H. // J. Magn. Res. 1981. -Vol. 44. -P. 134.
41.Robertson S.A., Cunliffle F., Fowler C.S., Richmond J. // Fuel. 1979. -Vol. 58. -P. 770.
42.Vander Hart D.L., Retcofsky H.L. // Fuel. 1976. -Vol. 55. -P. 202.
43.Miknis F.P. // Magn. Reson. Rev. 1982.- Vol. 7 -P. 87-121.
44.Retcofsky H. L. Magnetic Resonance studies of coal. In: Coal Science // Ed. By Gorbaty M.L. 1982. V. 1. New York: Academic Press.- P. 43-80.
45.Terao T., Miura H., Saika A. // J. Am. Chem. Soc. 1982. -Vol. 104. -P. 5228.
46.Burgar M.J. // Fuel. 1984. -Vol. 63. -No11. -P. 1621-1623.
47.Hagaman E.W., Woody M.C. // Fuel. 1982. -Vol. 61. -No1. -P. 53.
48.Прикладная инфракрасная спектроскопия // Под ред. Д. Кендалла: Пер. с англ. М.: Мир, 1970.-375 с.
49.Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей М.: Недра, 1975. -159 с.
50.Русьянова Н.Д. и др. Структура и свойства углей в ряду метаморфизма. Киев: Наукова думка, 1985. -132 с.
51.Frederiks R.M., Osborn P., Swinkels D.A.J. // Fuel. 1984. -Vol. 63. -No1. -P. 139-141.

52.Solomon P.R. // ACS Division of Fuel Chemistry Preprints. 1979. -Vol. 24. -P. 184.

53.Король Э.А. и др. Физические основы полевой масс-спектрометрии. Киев: Наукова думка, 1978. -162 с.

54.Yoshida T., Yoshida R., et al. // Fuel. 1979.- Vol. 58. -P. 153.

55.Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия, 1983. -248 с.

56.Bartle K.D., Zander M. // Erdol und Kohle-Erdgas. 1983. B. 36. Heft 1. -P. 15-22.

57.Barber M., Bordoli R.S., et al. 8th Conference on Mass Spectrometry in Biochemistry, Medicine and Environmetal Research, Venice: Italy, 1981.

58. McFarlane R.D.: Symposium on Fast Atom and Ion Induced Mass Spectrometry, Baltimore. Md. 1981.

59.Кекин Н.А., Водолаженко В.В. // Химия твердого топлива. 1982. -№ 2. -С. 13.

60.Бычев М. И. // Химия твердого топлива. 1980. № 4. С. 49; 1981. -№ 3. -С. 64.

61.Schulten H. R. // Fuel. 1982. -Vol. 61.-No7. -P. 670.

62.Gallegos E. I. // J. Chromatogr. Sci. 1981. -Vol. 19.-P. 177.

63.Vanderborgh N.E., Jones R.C.E. // Anal. Chem. 1983. -Vol. 55. -No3. -P. 527.

64.Хмельницкий Р.А., Лукащенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.:Химия, 1980.- 279 с.

65.Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хроматомасс-спектрометрия. М.: Химия, 1984. -216 с.

66.King H.H., Stock L. M. // Fuel. 1982. -Vol. 62. -P. 257.

67.Тютюников Б.Ю., Ромаданов И.С., Синцерова Л.Г. // Химия твердого топлива. 1973. -№ 1. -С. 140-141.

68.Недошивин Ю.Н., Фролова Н.В., Касаточкин В.И., Посыльный В.Я. // Химия твердого топлива. 1973. -№ 1.- С. 141-143.

69.Petrakis L., Grandy D.W., Tones G.L. // Fuel. 1983. -Vol. 63.- P. 665-670.

70.Kovač T., Larsen T.W. // Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 1977. -Vol. 22. -P. 181-186.

71.Duber S., Wieckowski A.B. // Fuel. 1982.-Vol. 61. -P. 433-436.

72.Бервено В.П. // Химия твердого топлива. 1982. -№ 1.- С. 57-58.

73.Singer L.S., Lewis I.C. // Carbon. 1984. -Vol. 22. -P. 487.

74.Sohlick S., Narayana M., Kevan L. // Fuel. 1986. -Vol. 65. -P. 873-876.

75.Retcofsky H.L., Haugh M.R., Maguire M.M. // Appl. Spectr. 1982. -Vol. 36. -No 2. -P. 187-189.

76.Агроскин А.А. Физика угля. М.: Недра, 1965. -352 с.

77.Davis A., Vastola F.J. // J. Microsc. 1977. -Vol. 109. -P. 3-12.

78.Lin T.S., Hendrick R.W., et al. // J. Appl. Cryst. 1978. -Vol. 11. -P. 621.

79.Қайырбеков Ж.К., Әубәкіров Е.А., Абылайхан А., Бекталиева Д.К. Көмірді гидрогендеу процесін қосымша катализатор енгізбей жүргізу жағдайлары // Ізденіс. – 2001. – №3. – 4-7 бб.

80.Якупова Э.Н., Оразбаев М.Е., Абылайхан А., Каирбеков Ж.К. Влияние модифицирования катализатора элементарной серой на выход жидких топлив в

процессе гидрогенизации углей // Тезисы докл. межд. науч. конф. "Молодежь и химия" в рамках "Российских химических дней - 2000". – Красноярск, 2000. – С. 8.

81.Каирбеков Ж.К., Исмагулов М.У., Якупова Э.Н., Ешова Ж.Т., Абылайхан А. Оптимизация процесса гидрогенизации углей // Вестник КазГУ. Серия химическая. – 1999. – №4(16). – С.82-87.

82.Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Якупова Э.Н., Каирбеков А.Ж., Шурпита М.Г. Каталитическая гидрогенизация угля на проточной установке высокого давления // Материалы межд. научно-практической конф. «Химия: наука, образование, промышленность. Возможности и перспективы развития». – Павлодар, 2001. – С. 224-227.

83.Van-Krevelen D.W. // Chem. SA. 1983. -Vol. 9. -N o11. -P. 214.

84.Fuchs W. Chemie der Kohle. Berlin. 1931.

85.Van-Krevelen D.W. Coal. Amsterdam. – N.-Y. Elsevier. 1980. -514 P.

86.Wiser W.H. // Fuel. 1960. -Vol. 39. -P. 1.

87.Preprints Fuel Division ACS Meeting, 1975. -20 (2). -122 P.

88.Калечиц И.В. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. -Т. 29. -№ 4. -С. 423.

89.Gawalas C.R., Cheong P.H.-K., Jaln R. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1981. -Vol. 20. -P. 113.

90.Spiro C.L., Kosky P.G.//Fuel. 1982. -Vol. 61.- P. 1080.

91.Marzec A. // J. Anal. and Appl. Pyrol. 1985. -Vol. 8. -P. 241.

92.Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. М.: Недра, 1975. 405 с.

93.Ангелова Г. Химия и технология на твердите и синтетичные горива. София: Техника, 1982. 404 с.

94.Haggin J. // Chem. Eng. News. 1982. -Vol. 60. -No32. -P. 17.

95.Баранский А.Д., Родионова Д.Е., Тодавчич З.И., Сисенко Н.Н. // Химия твердого топлива. 1973. -№ 1.

96.Collin Ph.J., Gilbert J.D., Philp R.P., Wilson M.A. // Fuel. 1983. -Vol. 62. -P. 450.

97.Later D.W., Lee M.L., Bartle K.D. et al. // Anal. Chem. 1981. -Vol. 53. -P. 1612.

98.Liphard K.G., Gade M.,Handrick K. et al. // Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrohemie. 1981. -Bd. 34. -P. 488.

99.Philip C.V., Anthony R.G. // Fuel 1982. -Vol. 61. -P. 351.

100. Burchill P., Herod A.A., Pritchard E. // Fuel. 1983. -Vol. 62.- P. 11.

101. White C.M., Li N.C. // Anal. Chem. 1982. -Vol. 54. -P. 1570.

102. Burchill P., Herod A.A., Pritchard E. // Fuel. 1983. -Vol. 62. -P. 20.

103. Kershaw J.R. // Full. 1983. -Vol. 62. -P. 1430.

104. Kond R.C., Lee M.L., Tominaga Y. et al. // J. of Chromatogr. Sci. 1982.- Vol. 20. -P. 502.

105. Burchill P., Herod A.A., Pritchard E. // J. of Chromatogr. 1982. -Vol. 242.- P 51

106. Tomkins B.A., Ho C.H. // Anal. Chem. 1982. - Vol. 54.- P. 91.

107. Vokoyama S., Badily D.M., Wiser W.H. // Fuel. 1983.- Vol. 62. -P. 4.

108. Dutta P.K., Holland R.J. // Fuel. 1983. -Vol. 62.- P. 732.

109. Кучеренко В.А., Сапунов В.А. Физико-химические свойства угля. Киев: Наукова Думка, 1982. - С. 27-51.

110. Liotta R. // J. Am. Chem. Soc. 1981. - Vol. 103. - P. 1735.

111. Levine D.G., Schlosberg R.H., Sielbernagel B.G. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1982. -Vol. 79. - P. 3365.

112. Кучеренко В.А., Кузнецова Л.В., Сапунов В.А., Осипов А.М. // Химия твердого топлива. 1983.- № 1. - С. 9.

113. LarsenJ. W., Nadar P.A., Mohammadi M., Montano P.A. // Fuel. 1982. - Vol. 6-1. P. 889.

114. Snyder R.W., Painter P.C., HavensI. R., Koenig J. L. // Applaid Spectroscopy. 1983. Vol. 37. - P. 497.

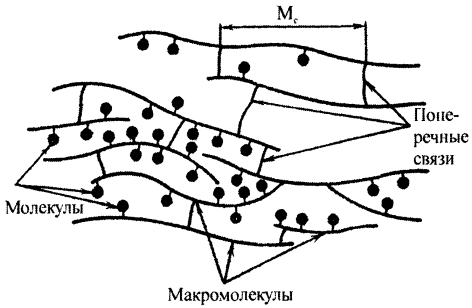
115. Касаточкин В.И. // ДАН СССР. 1952. - Т. 86. - С. 759; 1953. - Т. 88. - С. 91.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕЙ

3.1.Структурные характеристики твердых горючих ископаемых.
3.2.Химический состав, молекулярная структура и химические свойства углей. Функциональные группы
3.3. Химические свойства
3.4. Надмолекулярная и молекулярная структура углей
3.5.Общие сведения об ископаемых углях и методах их переработки
3.6. Физико-химические свойства и состав углей

3.1. Структурные характеристики твердых горючих ископаемых

Органическое вещество угля можно рассматривать как сложный трехмерный природный сополимер, который состоит из сетки макромолекул и отдельных молекул, присоединенных к этой сетке. Ниже показана такая скелетная структура битуминозного угля и представлено поперечное сечение макромолекулярной сетки (рис.3.1).



На рисунке: точки – молекулы, присоединенные или захваченные молекулярной сеткой; Мс– молекулярная масса отрезка полимерной цепи между узлами сетки, которая может быть выражена как средняя молекулярная масса на одну поперечную связь, которая дает представление о частоте (густоте) сетки.

Рисунок 3.1. – Скелетная структура битуминозного угля и поперечное сечение макромолекулярной сетки

Данную систему характеризуют следующие факторы:

- ✓ химическая структура полимерной сетки, углеродный скелет сетки и гетероатомные функциональные группы;
- ✓ химическая природа поперечных связей и определенная частота;
- ✓ наличие отдельных молекул, присоединенных или захваченных сеткой;
- ✓ характерное расстояние между макромолекулами, наличие определенных сил, связывающих вместе макромолекулы и молекулы [1-4].

Очевидно, все эти факторы являются различными для углей разных геологических регионов вследствие разного состава первоначального вещества растений и разных условий окружающей среды во время диагенетического и метаморфного этапов формирования угольных слоев.

Благодаря информации, полученной элементным анализом, рентгеновской дифракцией, инфракрасной спектроскопией, высокоразрешающей ЯМР-спектрометрией угля в твердом состоянии и состоянии химической деградации, удается построить упрощенную гипотетическую скелетную структуру макромолекулы угля, которая представлена на рисунке 3.2. Здесь стрелками показаны слабые связи, которые могут быть легко разорваны при нагреве. В результате разрушения фрагменты такой макромолекулы могут представлять собой смесь углеводородов в жидком состоянии с массой от нескольких десятков до нескольких сотен атомных единиц, которая характерна для бензина, дизельного топлива и мазута соответственно [2].

Как видно из схемы, макромолекула угля состоит из групп конденсированных ароматических колец, число которых внутри группы изменяется от одного до нескольких единиц для углей разной стадии зрелости. В среднем для угля средней стадии метаморфизма в каждую группу входит около трех колец. Эти группы связаны гидроароматическими и в значительно меньшей мере гетероатомными структурами. Гидроароматические, а также алициклические связующие структуры определяют пространственное трехмерное расположение макромолекулы.

Наиболее распространенным гетероатомом в угле является кислород (до 25 % элементного состава). Его содержание зависит от стадии метаморфизма; более зрелые угли, как правило, содержат меньше кислорода. Он присутствует в угле в различных типах соединений, включая активные функциональные группы (карбоксильные, фенольные, карбонильные, сложноэфирные и др.).

Другими важными гетероатомами, содержащимися в угле, являются сера в азот. Они являются основными источниками загрязнения окружающей среды при утилизации угля и должны удаляться в процессах конверсии угля в другие виды топлив.

Содержание органической серы обычно меньше 1,5 %, хотя в некоторых случаях достигает 5 %. Сера в угле содержится как в ароматических, так и неароматических структурах.

Содержание азота находится в пределах 1-2 %. Азот содержится в угле исключительно в ароматических структурах. Обычно содержание серы и азота не влияет на классификацию угля [2].

Важное значение имеет природа поперечных связей макромолекулы угля. До настоящего времени она еще недостаточно ясна. Однако считают, что, по крайней мере, некоторые поперечные связи аналогичны эфирным группам. Открытым остается вопрос об измерении степени поперечных связей. Знание природы и степени поперечных связей имеет большое значение для анализа процессов конверсии угля, поскольку, по-видимому, именно эти связи определяют физические свойства углей и доступ реагентов к внутренним слоям макромолекулы угля.

Отдельные молекулы (обычно массой от 70 до 800 атомных единиц) могут быть извлечены из угля путем экстракции растворителями при температуре, при которой еще не разрушаются химические связи в этих отдельных молекулах. В таких экстрактах было идентифицировано свыше 300 веществ. Большинство из них является, по-видимому, ароматическими углеводородами, азотистыми ароматическими соединениями и кислородными ароматическими соединениями, имеющими различное число конденсированных ароматических колец [3].

Расстояние между макромолекулами угля, определенное с помощью рентгеновского рассеяния, является различным: там, где ароматические кольца перекрываются, оно ≈0,34-0,38 нм. Такие ароматические структуры могут даже образовывать кристаллиты, которые состоят из нескольких ароматических плоских колец. На некотором расстоянии от таких скоплений расстояние между макромолекулами уже нельзя определить по рентгеновскому рассеянию. Некоторую информацию о расстояниях между макромолекулами можно извлечь из измерений пористости угля. Очень важное значение имеют поры диаметром менее 1,2 нм, и обычно таким микропорам приписывают значение расстояния между макромолекулами.

Объем открытых пор в угле распределяется следующим образом: объем ($см^3/г$) при диаметре пор < 1,2 нм составляет 0,02-0,07, при 1,2-30,0 нм – 0,04-0,1, свыше 30,0 нм – 0,009-0,09. Суммарный объем пор – 0,07-0,2 $см^3/г$.

Ниже, на рисунке 3.3 приведена качественная картина физической структуры угольной частицы с характерной пористостью.

Понятие средней макромолекулы или среднестатистической структурной единицы угля удобно для расчетов, но в действительности молекулярная масса макромолекул в любом образце угля изменяется в широком интервале. При этом более высокомолекулярные компоненты формируют жесткий скелет угольного вещества, а низкомолекулярные размещаются в межмолекулярном пространстве. Последние могут быть извлечены органическими растворителями при более или менее высоких температурах и давлениях. Эту часть угольного вещества иногда называют подвижной фазой, а неизвлекаемую – неподвижной (или угольной матрицей).

Молекулярная структура угля в заметной мере определяет и его надмолекулярную структуру. По мере увеличения доли углерода, входящего в ароматические фрагменты, возрастает степень их конденсированности, и за счет ван-дер-ваальсовых сил начинают формироваться кристаллитоподобные образования. Рост ароматичности происходит за счет диспропорционирования водорода между дегидрирующимися нафтеновыми структурами и подвергающимися гидрогенолизу мостиковыми связями и функциональными группами. В результате средняя молекулярная масса снижается и достигает минимума примерно при 75 масс. % углерода в органической массе угля, а затем начинает возрастать за счет процессов конденсации. Потеря функциональных групп приводит к ослаблению межмолекулярных донорно-акцепторных и водородных связей, что облегчает переориентацию макромолекул и формирование кристаллитов. Таким образом, изменение молекулярной структуры вещества приводит к изменению надмолекулярной структуры угля в ходе углефикации. Углям различных степеней унификации могут быть приписаны следующие надмолекулярные структуры (рис. 3.4).

На ранних стадиях углефикации ориентированные плоские слои практически отсутствуют, макромолекулы находятся в форме глобул (свернуты в клубки), содержащих хаотически разбросанные, изолированные бензольные кольца. Угли средней степени углефикации включают частично ориентированные в пространстве слои конденсированных ядер, а доля неароматических атомов углерода снижается. Наконец, вещество наиболее углефицированных антрацитов образовано практически только графитоподобными слоями, организованными в турбостратные кристаллиты. Области граффитоподобной упорядоченности оказываются столь обширными, что антрациты проявляют ряд физико-химических свойств, присущих графиту: тепло- и электропроводность, характерный блеск и т.д. Очевидно, что связанное с метаморфизмом изменение структуры угольного вещества отвечает структурным преобразованиям компонентов углеродных материалов при термообработке [4].

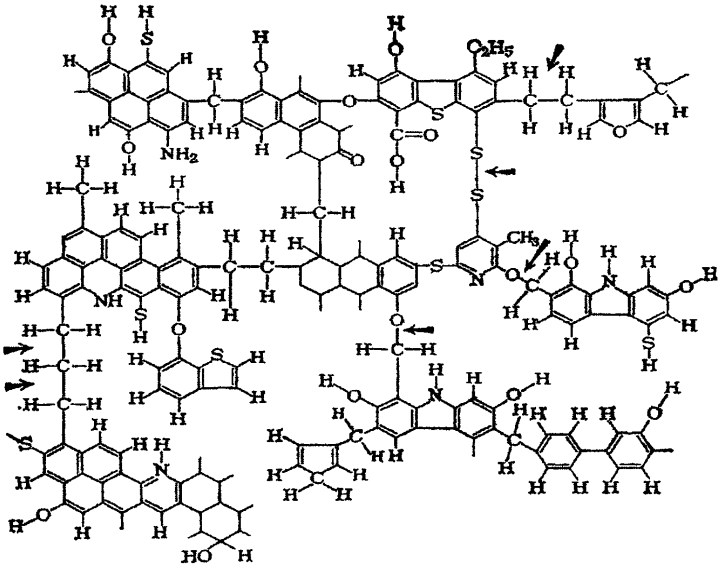


Рисунок 3.2. – Гипотетическая скелетная структура макромолекулы угля

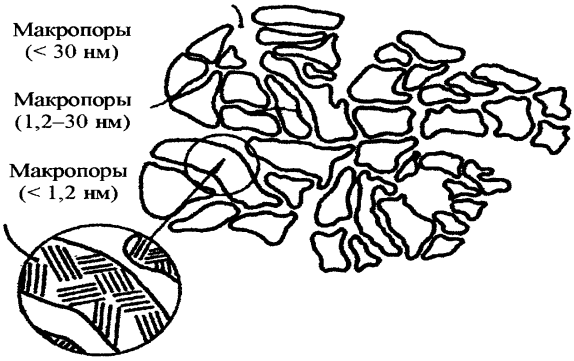


Рисунок 3.3. – Физическая структура угольной части

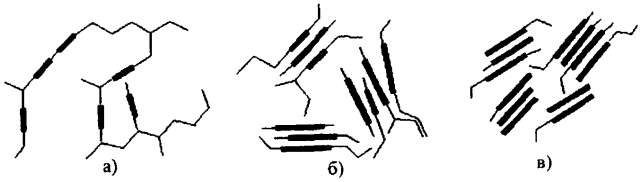


Рисунок 3.4. – Структура углей низшей (а), средней (б) и высшей (в) степени углефикации:

– ядро конденсированной ароматики

– алифатическая или нафтеновая цепь

В настоящее время принято рассматривать уголь как устойчивый аморфный сополимер, состоящий из совокупностей мономерных звеньев, связанных относительно слабыми поперечными связями.

Подводя итоги рассмотрению современных данных и представлений о макро- и микроструктуре ОМУ, можно сформулировать несколько общих закономерностей:

- основная масса ОМУ представляет собой трехмерный полимер нерегулярного строения, жесткость каркаса которого усиливается внутренними донорно-акцепторными взаимодействиями;
- наряду с жесткой полимероподобной частью в ОМУ присутствует и некоторое количество мономолекулярных или

малополимеризованных веществ, ассоциированных с полимерным каркасом донорно-акцепторным взаимодействием или иммобилизованных в порах;

- как неподвижная, так и подвижная фазы ОМУ построены из различных по степени ароматизированности и числу гетероатомов фрагментов, соединенных в трех измерениях «мостиками», которые представляют собой алифатические цепи, эфирные, тиоэфирные и, возможно, иминовые связи или их комбинации;

- функциональные группы в ОМУ также весьма разнообразны, представлены карбоксильными, сложноэфирными, карбонильными (хиноидными) и гидроксидными кислородсодержащими группами, алкильными (реже циклоалкильными) заместителями, группами —SH и, возможно, —NH_2; функциональные группы в основном стоят при ароматических атомах углерода, хотя могут стоять и при насыщенных (гидроксиды спиртового характера);

- по мере углефикации в ОМУуменьшается содержание кислорода и атомные отношения H/C и O/C в результате элиминирования CO_2, H_2O, реакций дегидрирования, ароматизации и деалкилирования; следствием является прогрессирующая взаимная ориентация кольчатых фрагментов, их ароматизация, сокращение длины «мостиков» до образования наиболее прочных структур Сар—Сар, Сар—CH_2—Сар, Сар—О—Сар. Кроме того, уменьшается доля подвижной фазы, исчезающей при переходе к антрацитам; соответственно по мере углефикации снижается выход летучих веществ.

Эти закономерности, отражающие большой экспериментальный материал по изучению структуры самой ОМУ и продуктов ее деструкции, в том числе высокомолекулярных, проявляются во взаимосвязи химического (элементного) анализа ОМУ, ее спектральных характеристик и таких важных классификационных параметров, как выход летучих веществ и коэффициент отражения R. Так, предложены [5] эмпирические формулы, связывающие ароматичность по данным ЯМР-спектроскопии с выходом летучих веществ VT:

$$\text{fa} \approx 1 - 0{,}5\,\frac{V_{\text{г}}}{100}$$

и элементный состав с ароматичностью и коэффициентом отражения

$$H/C + 0/2C + fa + 2\,(R - 1/C) \approx 2$$

Сформулированные выше закономерности предопределяют, что невозможно построить структурную формулу органической массы даже одного угля, настолько велико разнообразие ее фрагментов, природы и пространственного положения соединяющих их «мостиков». Очевидно, что структурные формулы ОМУ могут иметь лишь иллюстративное значение.

Первые такие попытки восходят к началу двадцатых годов, когда Фукс [6] предложил сетчатую модель ОМУ, в которой алициклические кольца и функциональные группы располагались на периферии, образуя «бахрому», постепенно ароматизирующуюся и «оголяющуюся» по мере углефикации. Эти представления не соответствовали ни способности углей к образованию битума при экстракции, ни неравной реакционной способности ОМУ, ни многообразию получаемых продуктов, ни. радикальному механизму превращения ОМУ при термолизе и ожижении. В монографии Ван-Кревелена [7] модель Фукса уже модернизирована, в ней предполагаются «слабые» места, по которым идет деструкция (рис. 3.5). Гивен [8] предложил модель, иллюстрирующую трехмерность структуры ОМУ (рис. 3.6). В настоящее время предлагаются модели, состоящие из ароматических фрагментов, соединенных «мостиками». Таких моделей предложено много; судя по числу воспроизведений в литературе наибольшей популярностью пользуется формула Вайзера [9] для битуминозного угля (рис. 3.7).

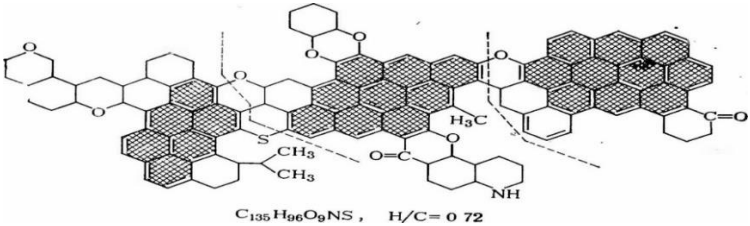


Рисунок 3.5. – Структурная модель ОМУ по Фуксу – Ван-Кревелену

Эта формула наглядно иллюстрирует наличие «слабых» связей в макромолекуле, разрыва которых следует ожидать в первую очередь при термолизе или гидрогенолизе угля. Кроме того, формула иллюстрирует неоднородность органической массы, кольчатые фрагменты которой в модели содержат от одного до семи колец, в том числе до четырех-пяти колец ароматического характера.

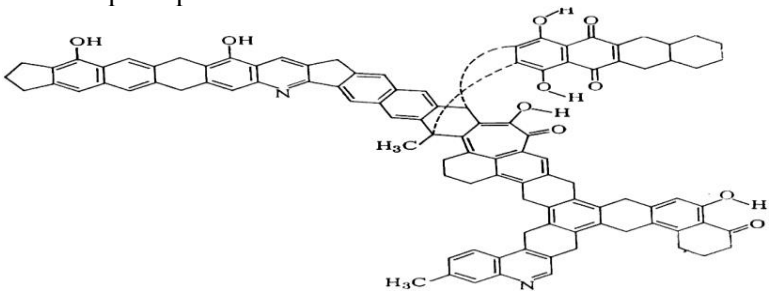
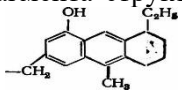


Рисунок 3.6. – Структурная модель по Гивену

На рисунке 3.8 приведена гипотетическая формула канско-ачинского угля, выведенная на основе формулы Вайзера, ноучитывающая более низкую степень метаморфизма этого угля, его элементный состав, соотношение между образованием CO_2 и H_2O в процессе гидрогенизации, как показатель соотношения COOH- и OH-групп, и другие особенности поведения угля в процессе ожижения [10].

Вывод таких гипотетических формул макромолекулы ОМУ помимо чисто иллюстративного обобщения имеет и практическое значение для дальнейших исследований и даже расчетов превращений угля. Так, приняв для фрагмента структуры угля



даже крайне упрощенную формулу и сведя превращения такой структуры к превращениям 14 структурных элементов, удалось по кинетическим данным, взятым из опытов с простейшими индивидуальными веществами [11], рассчитать на ЭВМ важнейшие показатели процесса пиролиза с удовлетворительным совпадением экспериментальных точек и расчетных кривых.

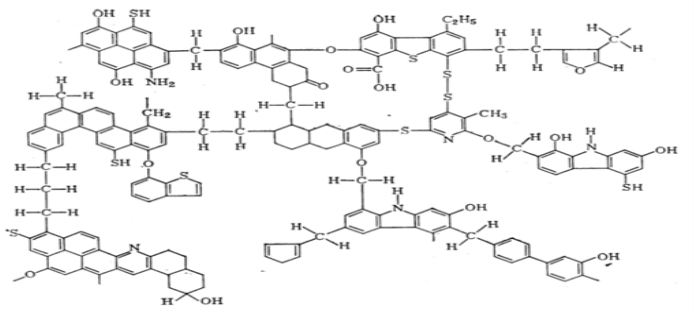
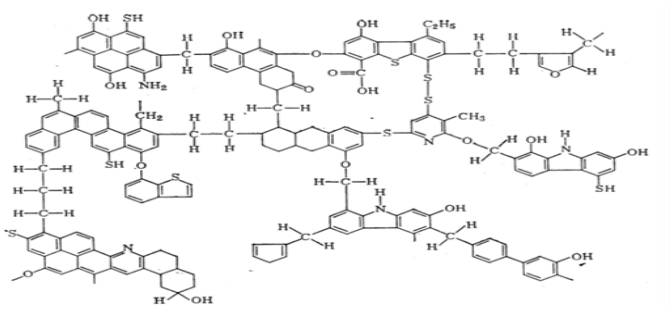


Рисунок 3.7. – Гипотетическая формула битуминозного угля по Вайзеру



Принято C188,8H161,5O43,9N1,8S– 0,1, т.е. C – 71,78 %; H – 5,6 %; O – 22,29 %; N – 0,67 %; S – 0,1 %, символ N (CH) означает N – 50 % и CH – 50 %; символ S(O) означает S – 10 % и O – 90 % в соответствующих гетероциклах.

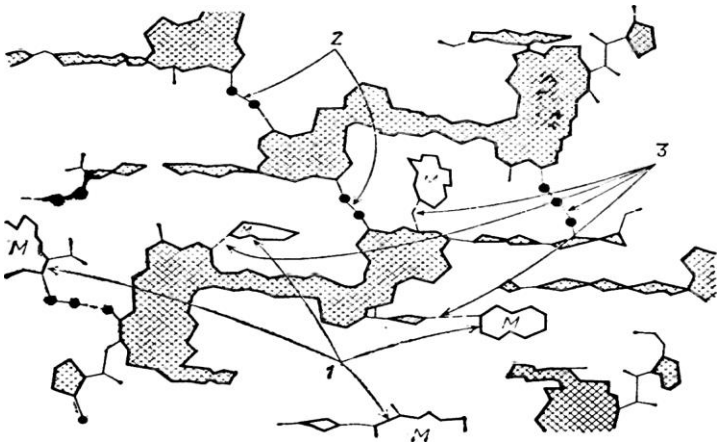
Рисунок 3.8. – Гипотетическая формула участка структуры органической массы Канско-Ачинского угля, соответствующая его элементному составу.

Сравнение объемных моделей углей низкой, средней и высокой степени мета морфизма показало, что молодые угли имеют рыхлую пористую структуру, почти все входящие в ОМУ атомы находятся на поверхности. По мере метаморфизации модель делается более плоской и ориентированной, с закрытыми порами и имеет только изредка некопланарные участки, образованные алифатическими, алициклическими и гетероциклическими фрагментами. Угли высокой сепени метаморфизма уже приближаются, к графитизированной структуре антрацита.

Выводы работы [12] весьма существенны для характеристики угля как сырья для процессов ожижения. Очевидно, что молодые

угли более предпочтительны не только потому, что они содержат относительно большее количество водорода, но и своей доступностью всех участков ОМУ для химических превращений.

Гипотетические структурные формулы, охарактеризованные выше, хорошо увязываются и с представлениями о надмолекулярной структуре углей, в том числе с представлениями о наличии в них неподвижной (полимерный каркас) и подвижной (молекулярные компоненты, битум) фаз. А. Маржец [13], приняв за фрагмент полимерного каркаса структурную формулу Вайзера [9], построила двухфазную модель органической массы битуминозного угля, ее проекция на плоскость приведена на рисунке 3.9. А. Маржец [13] указывает, что выбор формулы Вайзера [9] не имеет целью показать ее преимущества. По ее мнению, любая из предложенных формул в объеме иллюстрирует непланарность ароматических структур, соединенных алифатическими и алициклическими «мостиками».



1 – молекулярное включение; 2 – мостиковые перекрещивающиеся связи; 3 – донорно-акцепторные связи

Рисунок 3.9. – Двухфазная модель битуминозного угля (заштрихованные контуры – проекции формулы Вайзера [9])

3.2. Химический состав, молекулярная структура и химические свойства углей. Функциональные группы

Ископаемые угли отличаются большим разнообразием в химическом составе, органическая масса угля (ОМУ) содержит от 50 до 98 % углерода, от 1,5 до 6 % водорода и от 0 до 25 % кислорода. Кроме этих основных элементов в органической массе содержатся также небольшие количества азота и серы, хотя в некоторых углях их доли могут быть значительными.

Это разнообразие, как уже показано в предыдущих главах, определяется тем, что органическая масса углей образовывалась из различных исходных растительных или животных остатков, а их соотношение могло быть неодинаковым при образовании различных месторождений углей. Кроме того, процессы углефикации этих остатков, как правило, протекали в разных условиях (восстановительная или окислительная среда, наличие или отсутствие воды, разные давления и температуры и т.д.) соответственно с различной скоростью, поэтому известные в настоящее время угли отличаются степенью метаморфизма. Помимо этих различий для углей характерна значительная неоднородность. Эта неоднородность наблюдается даже визуально, и уже давно в углях различают [14] петрографические ингредиенты, или, по современной зарубежной терминологии, мацерали. Но даже если рассматривать наиболее распространенный ингредиент – витринит, то витриниты разных углей существенно отличаются друг от друга, отражая ту или иную степень углефикации, т.е. большую или меньшую степень ароматизированности (конденсированности) угольного вещества.

Если взять за основу приближенной оценки степени углефикации выход летучих, то, несмотря на разброс данных (рис. 3.10), четко просматриваются закономерности уменьшения содержания кислорода и водорода и повышения содержания углерода по мере снижения выхода летучих веществ. Однако повышение доли углерода за счет ароматизации алифатической доли ОМУ происходит неравномерно и рисунок3.10 отражает лишь усредненные величины. Фактически кольчатые фрагменты даже одного и того же угля различны и содержат разное число ароматических и нафтеновых циклов.

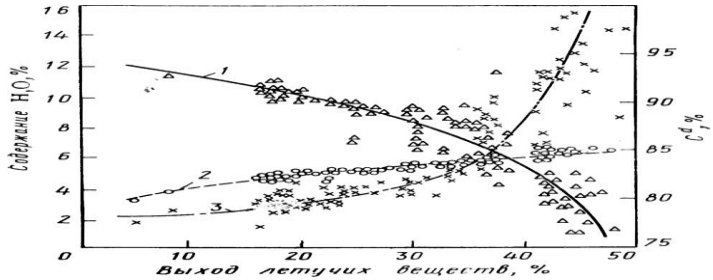


Рисунок 3.10. – Зависимость содержания углерода (1), водорода (2), кислорода (3) от выхода летучих веществ [15]

Разнообразие кольчатых фрагментов ОМУ дополнительно увеличивается в связи с тем, что в их структуру могут входить гетероатомы – азот и сера. Источником азота считают животные (белковые) остатки, подвергшиеся углефикации вместе с остатками растительного происхождения [14-15]. Сера в углях чаще всего представлена вкраплениями неорганических соединений – пирита и сульфатов. Содержание серы в ОМУ обычно невелико – не более 0,5-1,0 %, хотя известны угли (например, новометелкинские в Восточной Сибири), в которых содержание органической серы доходит до 7-13 % [17].

Изучение химической структуры угля насчитывает более чем вековую историю и тем не менее многие представления еще являются дискуссионными. Оно осуществлялось двумя основными путями: 1) расчленением ОМУ на фрагменты малой молекулярной массы, доступные для идентификации их строения химическими методами и 2) изучением структуры самой ОМУ химическими и главным образом физическими методами: ИК-спектроскопией, дифракцией и рассеянием рентгеновских лучей, а в последнее время и ЯМР-спектроскопией.

Первый путь – изучение состава жидких продуктов термического разложения угля или его деструктивного гидрогенолиза, желательно в мягких условиях, хотя начинались эти работы с идентификации компонентов коксовых смол. Успехи современной аналитической химии, применение высокоразрешающих хроматографических методов в комбинациях с масс-спектрометрией, ИК- и ЯМР-спектрометрией дали весьма существенную

информацию. Так, например, только в публикациях последних лет сообщается об идентификации более ста структур, считая только основные классы органических соединений. Из насыщенных соединений в продуктах пиролиза обнаружено 23 парафина C_8-C_{30}, 4 изопарафина, 5 производных циклогексана и бицикло-[0,4,4]-октана, а также 9 ненасыщенных аналогов C_9-C_{17} [18]. В продуктах гидрогенизации найдено 14 парафинов C_{16}-C_{29}[19], 15 парафинов C_{16}-C_{23}[20], 24 парафина C_{10}-C_{33} в основном прямоцепных [21]. Можно предположить, что длинноцепные алифатические углеводороды образуются за счет деструкции воскообразного вещества липтинитов.

Однако жидкие продукты как пиролиза, так и гидрогенизации содержат гораздо больше кольчатых соединений. Обнаружено большое количество структур с различными заместителями, среди которых преобладают метильные, этильные и изопропильные, реже алифатические заместители C_4-C_5 [19], циклогексил [20], фенил [18].

Ароматические ядра представлены в основном соединениями с числом колец до трех: бензолом и его гомологами C_7-C_{10}[18], нафталином и его гомологами до C_{14}[18] и C_{15}[19,20], дифенилом и его гомологами до C_{15} [19], антраценом и фенантреном, а также их гомологами до C_{16}[18,19], флуореном и его гомологами до C_{14}[19,20]. Идентифицированы также полициклические ароматические углеводороды с четырьмя и более кольцами:

бензо-[b]-антрацен и его метилзамещенные гомологи [22];

бензо-[a]-антрацен и его метилзамещенные гомологи [19];

пирен и его гомологи с заместителями C_1 и C_2[18,19,22];

хризен и его метилзамещенные гомологи [19,22];

флуорантен и его гомологи с заместителями C_1 и C_2[19,22];

бензо-[a]-флуорен [19];

оба бензопирена [19,22];

три бензофлуорантена (бензо-(b)- и смесь бензо-(j)- и бензо-(k)- [22].

Многим из перечисленных структур сопутствуют их гидроароматические аналоги, как с циклогексановым, так и с циклопентановым кольцами; инданы C_{11}-C_{14}[21], тетралин [20], аценафтены C_{12}-C_{14}[19], тетрагидроантрацен [20], тетрагидрофе-

нантрен [19], октагидроантрацен [20], циклопентено-[d,l,f]-фенантрен [22].

Разнообразие структур дополняется гетероциклическими соединениями. Среди кислородсодержащих циклов идентифицированы: бензофураны C_8-C_9[18,19], дибензофуран (бензокумарон) и его метилзамещенные гомологи [19,21], дифениловый эфир и его этилзамещенный гомолог [19]. Поскольку гидроксидные группы восстанавливаются в условиях гидрогенизации относительно медленно, в продуктах гидрогенизации идентифицировано большое число фенолов, многие из которых имеют сложную стуктуру. Так, помимо фенола и его гомологов C_7-C_{10}[23], инданолов C_9-C_3 [19,23], α- и β-нафтолов [23] идентифицированы фенилинданолы, различные гидроксидифенилы [19,23], нафтилфенолы и их метилзамещенные гомологи [19], гидроксифлуорены с заместителями C_1-C_3[98] и тетралолы (5, 6, 7, 8-тетрагидронафтолы-1 и -2) [23].

Весьма разнообразны структуры, содержащие азот. Наряду с простейшими соединениями – индолами с заместителями C_1-C_3[19,22], хинолинами с заместителями C_1-C_4[19] и фенилом [24], изохинолином [22], идентифицированы трех- и более кольчатые соединения: 2,3-; 3,4- и 5,6-бензохинолины и их метильные и этильные гомологи [19,22,23], тетрагидробензохинолин [19], карбазол с заместителями C_1-C_4[18,22], тетрагидрокарбазол и его метилзамещенный гомолог [19], 4-азафлуорен и его метилзамещенный гомолог [24], азааценафтен и азааценафтилен [22], три азафлуорена с неустановленными положениями атома азота [24], два изомера бензокарбазола и их метилзамещенные гомологи [19, 22], тетрагидробензокарбазол [19], три фенантридина [25], азафлуорантен [19], азапирены [19, 22, 124, 25], бенз(а)-, бенз(b)-, и бенз(с)-акридины [25], азабензофлуорантен [101], фенантро-(b, c, d)-пиррол [22] и бензофенантро-[b, c, d]-пиррол [22], азабензо[а]-пирен [25], дибензо[a, n]- и [a, j]-акридины [25]. Кроме того, идентифицированы структуры с двумя гетероатомами – двумя атомами азота или атомами азота и кислорода: диазафенантрен и его гомолог с заместителем C_1[19], азадибензофуран с заместителями C_1 и C_2 [24], азадибензоциклопентенон с заместителями C_1 и C_{12} [24], хинолинокумарон [24]. В коксовой смоле обнаружен также цианонафталин [22].

Серосодержащие соединения представлены дибензтиофеном [19, 26] и его тетрагидропроизводными и гомологами с заместителями C_1-C_5 [19], а также сложными структурами фенантро-[4, 5, b, c,d]-тиофена и его метил- и этилпроизводными [19, 26, 27], тремя структурами бензонафтотиофенов [26] и их метил- и этилзамещенных гомологов [19, 27]: (b) (2,1-d); (b), (1,2-d); (b), (2,3-d); бензо-[2,3]-фенантро-[4,5, b, c, d]-тиофеном [26] его шестью изомерами [27], трифенилено-[4, 5, b, c, d])-тиофеном [26], изомерами динафтотиофена и периленотиофена [18]; хризено-[4, 5, b, c, d]-тиофеном и его метил- и этилзамещенными гомологами [26].

Кроме того, азот обнаруживается и в функциональных группах. Скорее всего эти соединения являются продуктами вторичных превращений после насыщения водородом и деструкции азотсодержащих циклов, так как аминогруппы гораздо менее устойчивы, чем гидроксидные, их количества в гидрогенизатах измеряются количествами, не превышающими 100-150 ppm. Идентифицированы анилин и его гомологи с заместителями C_1-C_3, аминонафталины, аминобифенилы, аминофлуорены, аминоантрацены, аминопирены [28].

Обобщая данные по химическому составу продуктов, полученных деструкцией ОМУ, нужно, конечно, иметь в виду, что даже в относительно мягких условиях, например в условиях экстракции и гидрогенизации, могут иметь место вторичные реакции синтеза. Тем не менее основные выводы имеют существенное значение. Это прежде всего вывод, что, хотя в продуктах превращения ОМУ преобладают соединения с двумя-тремя ароматическими циклами, наряду с ними из тех же образцов угля образуются и структуры с большим числом (до 6-7) циклов, т.е. структура ОМУ неоднородна по степени цикличности отдельных ее фрагментов.

Далее можно сделать вывод об относительно небольшой доле гидрированных циклов: их либо нет, либо имеется одно в многокольчатой структуре (исключением является октагидроантрацен) [20]. В большинстве случаев продукты ожижения (а не продукты коксования) характеризуются наличием заместителей, как правило, с короткими цепями; заместители C_3-C_4, а тем более C_5 и выше редки. С этими выводами совпадает количественная

характеристика гидрогенизата в целом. Так, в работе [29] растворимое в гексане тяжелое масло было охарактеризовано как смесь соединений с одним – тремя ароматическими кольцами, причем 30-50 % углеродных атомов несут алкильные или кислородсодержащие заместители. Молекулярная масса таких фрагментов от 200 до 500, для них характерно содержание одной кольчатой структуры.

Высокомолекулярные компоненты, выделенные из того же гидрогенизата [29], имели 2,5-4,0 ароматических кольца на молекулу, алкильные заместители были короче.

Помимо заместителей – углеводородных радикалов – ароматизированные многокольчатые соединения, получаемые деструкцией ОМУ, содержат и функциональные группы. Из последних наиболее устойчива кислая гидроксидная группа, вследствие чего низшие и высшие фенолы всегда присутствуют в продуктах пиролиза или гидрогенолиза углей [14,15,21]. Карбоксильные, сложноэфирные, карбонильные, нефенольные гидроксидные группы гораздо менее стабильны, и поэтому более достоверные данные дает их прямое определение в ОМУ как химическими, так и спектральными методами. Методы их определения существенно усовершенствованы. Так, для определения гидроксидных групп в угле применяются прямое титрование, титрование с предварительной промывкой кислотой, ацетилирование, обработка третбутиламмонием и метилиодидом, а также спектральные методы. Их совместное применение позволяет разграничить [30] свободные карбоксильные группы, карбоксильные группы, замещенные металлами, гидроксидные группы нефенольного характера и нетитруемые (большей частью экранированные), причем полученные данные хорошо корреспондируют с ИК-спектрами.

В обзоре [31] сопоставляются различные методы определения кислорода в сложноэфирных группировках и в простых эфирах: действие иодистого водорода, смеси калия, тетрагидрофурана и нафталина, алкоголята калия с пиридином, натрия в аммиаке. Все они дают значения несколько меньше, чем разность общего содержания кислорода и кислорода активных функциональных групп. Это объясняется [31] не только тем, что часть кислорода угля входит в кольчатую структуру в качестве гетероатомов, но и

тем, что часть эфирных групп может быть недоступна для воздействия реагентов. Поэтому разграничение структурных единиц ОМУ, содержащих кислород, продолжает совершенствоваться в методическом плане.

Так, например, значительно усовершенствовано упомянутое выше определение гидроксидных групп ОМУ замещением в них водорода. Предложена [32] методика, в основе которой лежит реакция:

$$Ar^{*}OH + R_4NOH \rightarrow Ar - O - NR_4 \rightarrow ArOCH_3 + R_4NI$$

позволяющая количественно определять число групп ОН титрованием и параллельно контролировать исчезновение в ИК-спектре угля полосы поглощения, характерной для гидроксидных групп (3500 $см^{-1}$) и появление полосы, характерной для эфирной связи (1100 $см^{-1}$). Эта же методика [32] может быть дополнена заменой CH_{3I} на CD_{3I} с тем, чтобы после сжигания пробы угля по доле D2O в воде вычислить содержание гидроксидных групп. Так как гидроксидные группы могут также входить в состав карбоксильных групп, отношение между долями кислорода, входящего в ОН и в СООН, вычисляется по данным ЯМР-спектроскопии [33]. Разницу относят к эфирному кислороду. Таким образом, например, характеризуют пути элиминирования кислорода в процессе углефикации. Ниже сопоставляются доли кислородных функциональных групп в суббитуминозном угле Rawhide, возраст которого 50 млн. лет, и битуминозного угля Illinois N6, который в 6 раз «старше» [33]:

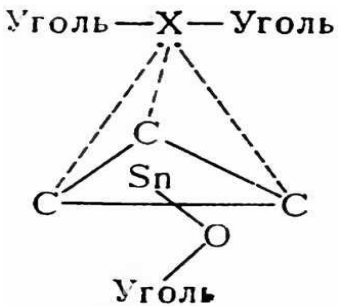
Показатель	Illinois	Rawhide
Усредненная формула на 100 атомов С	$C_{100}H_{86}O_{11}N_{1},6S_{1,6}$	$C_{100}H_{85}O_{21}N_{1,0}S_{0,3}$
Кислород в эфирных группах –О–	5,5	9,8
То же, в гидроксидных группах – ОН	4,5	4,8
То же, в карбоксильных и сложноэфирных группах – СО=О	0,5	3,2
Всего атомов кислорода	11	21

Как видно из приведенных выше данных, уменьшение вдвое доли кислорода в процессе углефикации идет наиболее интенсивно за счет карбоксильных групп (уменьшение в 6,4 раза), менее интенсивно за счет эфирных связей (уменьшение примерно в 2 раза) и очень медленно – за счет довольно стабильных гидроксидных групп.

Очевидным недостатком приведенного выше подхода является то, что в нем не учитывается возможность присутствия кислорода в чисто карбонильных, скорее всего хиноидных группах, который по разности относят к эфирному кислороду. Между тем, как показано в работе [34], методами селективного восстановления боргидридом натрия и одновременным определением хиноидных групп реакцией с Fe^{2+} можно раздельно определить содержание хинонов и кетонных групп. Это содержание довольно существенно в углях начальной стадии метаморфизма: в бурых углях до 15 % кислорода входит в состав хиноидных групп и до 2 % – в состав альдегидных и кетонных групп.

Последние быстро исчезают, их уже нет в жирных углях, тогда как хиноидные группировки не найдены только в антрацитах. Характерно, что доля хиноидного кислорода во всем кислороде угля сначала быстро уменьшается, если ее рассматривать как функцию выхода летучих веществ, принимая последний за критерий степени метаморфизма, с 15-16 % до 3-4 % (при выходе летучих около 30 %), а затем вновь возрастает примерно до 8 %. Это показывает, что какое-то незначительное число хиноидных групп довольно стабильно и превосходит по своей стабильности другие кислородные функциональные группы.

Применение реакций замещения в гидроксидных группах углей показывает также, что их размещение в ОМУ не является хаотичным. Так, замещение водорода на группы $(C_4H_9)^3Sn$ и измерение спектра Мессбауэра олова показали, что почти все олово образует тригональные пирамиды, что объясняется присутствием рядом гетероатома для дополнительной координации Sn [35]:

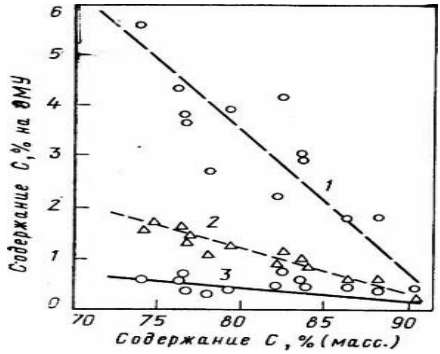


Можно предположить [35], что либо гидроксидные группы могут мигрировать вдоль ароматизированного фрагмента, пока не создастся возможность образования водородной связи, либо в процессе метаморфизма «выживают» только гидроксидные группы, стабилизированные этой связью.

Путем алкилирования можно выделить наряду с гидроксидами и другие функциональные группы, содержащие подвижный водород, например —SH, —NH_2. В работе [36] для этих целей применяли ацетилирование уксусным ангидридом, меченым ^{13}C, с последующим сопоставлением ИК-спектров и спектров ЯМР^{13}C твердого тела.

В этой же работе показано, что доли фенольных и спиртовых гидроксидов уменьшаются с ростом содержания углерода в ОМУ, т.е. со степенью углефикации. Доля азотоводородных групп невелика, но также видна тенденция ее уменьшения (рис. 3.11).

Эта закономерность является общей для всех функциональных групп (рис. 3.12.). На рисунке 3.12. можно также отметить большую стабильность гидроксидных групп по сравнению с другими кислородсодержащими функциональными группами.



1 – фенольные группы; 2 – спиртовые группы; 3 – NH-группы

Рисунок 3.11. – Зависимость содержания групп, включающих подвижный водород, от роста содержания углерода [36]

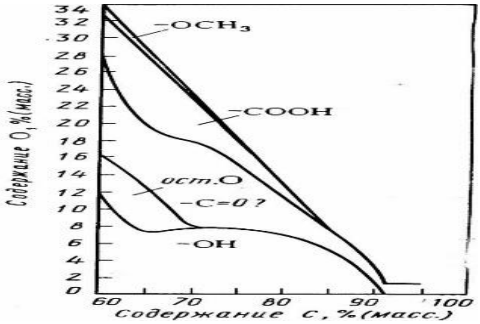


Рисунок 3.12. – Зависимость содержания (доли) кислорода в различных функциональных руппах от степени углефикации [15]

Таким образом, как изучение продуктов деструкции угольного вещества, так и прямое исследование спектров углей убеждает в том, что в их химическую структуру входят многокольчатые ароматизированные фрагменты, несущие функциональные группы. Однако среди продуктов деструкции имеются и насыщенные, и гидроароматические углеводороды, а спектральные данные прямо указывают на наличие алифатических углеродных атомов в ОМУ. Последние могут, очевидно, входить в состав углеводородных заместителей, алициклических колец, конденсированных с ароматическими, и, наконец, в состав

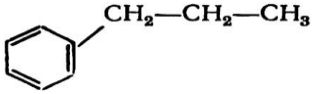
алифатических цепочек, связывающих ароматические фрагменты. На существование таких цепочек – «мостиков» – впервые указывал В.И. Касаточкин [38]. К настоящему времени эта точка зрения общепринята [7,15,16] и достигнуты существенные успехи в дифференциации углерода, входящего в заместители, кольчатые структуры и «мостики».

Например, уже давно используется метод [38] каталитической деструкции углей в феноле с добавкой в качестве катализатора n-толуолсульфокислоты. Показано [39], что в этих условиях по существу протекает реакция переалкилирования типа реакции Фриделя–Крафтса, фенол связывается с ОМУ и по привесу последней можно судить о сравнительном количестве алифатических мостиковых связей. А.А. Кричко с сотр. [40] показали, что имеется корреляция между привесом ОМУ при деполимеризации угля в присутствии фенола и п-толуолсульфокислоты и выходом жидких продуктов гидрогенизации.

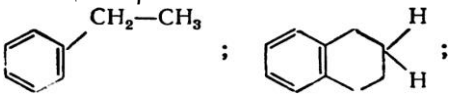
Прямым доказательством наличия алифатических мостиков является идентификация структур Ar—CH_2—Ar и Ar—CH_2—CH_2—Ar в продуктах восстановительного метилирования угля [41]. Достоверность существования этих мостиков обосновывается тем, что угольное вещество переводится в жидкое состояние без воздействия высоких температур и существенной деструкции. Уголь обрабатывается смесью диметиловых эфиров ди- и полиэтиленгликоля с добавкой металлического калия, что превращает его в полианион. Последующим воздействием метилиодида и диметилсульфата этот полианион метилируется. Однократная обработка изменяет брутто-формулу угля с $C_{100}H_{63}O_{3,2}$ до $C_{100}H_{63}(CH_3)_{7,3}$, повторная – доводит число метильных заместителей до 13. Если исходный уголь растворялся в пиридине на 12,1 %, то после однократного восстановительного метилирования растворимость повышалась до 65,6 ±7,7 %, а при вторичной обработке продукт полностью растворялся в пиридине [42]. Изучением ИК-спектров установлено, что 65 % водорода вошло в метильные группы, а 35 % израсходовано на гидрирование ароматических колец.

Наличие мостиковых алифатических связей подтверждается и спектрами ЯМР, позволяющими определять восемь различных типов водорода в структуре угля [43]:

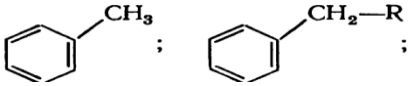
A – в метильных группах далее, чем в β-положении:



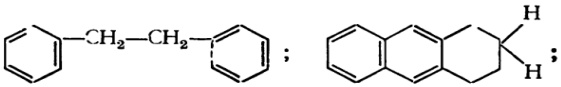
B – в группах, стоящих в β-положении и метиленовых группах:



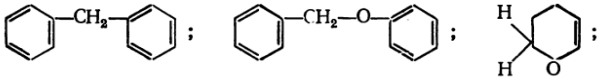
C – в группах, стоящих в α- положениях:



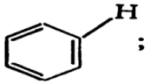
D – в этиленовых мостиках и циклах при полициклической ароматике:



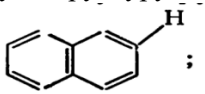
E – в метиленовых мостиках и рядом с кислородом:



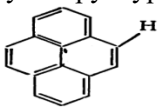
F – при углероде, входящем в бензольное кольцо:



G – то же, в бициклическую структуру:



H – то же,в полициклическую структуру:



В угле IllinoisN6 типы водорода составляли (в % от всего водорода угля): B – 33, C – 17, E – 11, G– 10, D – 9, H – 8, F – 7 и A – 6 [44]. Еще более подробную информацию дает сочетание

ЯМР-спектроскопии с кросс-поляризацией и вращением под «магическим» углом (crosspolarization/magicanglespinning). В структуре очень молодого японского угля (С – 66,2 %, Н – 3,9 %, О – 29,4 %, N – 0,5 %) углерод был распределен следующим образом [44]: в ароматических структурах всего 57 %, в том числе с заместителями —ОН, —OCH_3 и эфирными мостиками – 25 %, с алифатическими мостиками или алкилами 17 % и незамещенный 15 %; в алифатических структурах всего 28 %, в том числе в группах CH_2 и мостиках 15 %, в метильных группах 6 %, в гидроксиметильных группах —OCH_3 – 5 % и в группах типа —С—О—С— и СН—ОН – 2 %; в карбонильных группах СО и —СНО— 10 %, в карбоксильных – 5 % [44].

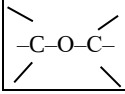
Кислород в основном сосредоточен в эфирных связях Ar—O—Ar' и гидроксидах – 38 % (из этого количества, по данным ацетилирования, 29 % приходится на гидроксиды), по23% в карбоксильных группах и группах С=О, и –СНО, 12 % – в группах —OCH_3 и только 4 % в алифатических группах —С—О—С— и R—OH. Таким образом, даже в молодом угле преобладает «ароматический» углерод, образующий, очевидно, кольчатые фрагменты. Эти фрагменты соединены кислородными эфирными мостиками (9 % кислорода), метиленовыми мостиками (15 % углерода, учитывая и гидроароматические кольца) и кислородно-метиленовыми мостиками, в которые вошло только 2 % углерода и 4 % кислорода. Интересно сопоставить, как совпадает атомное отношение углерода и кислорода в различных группах, определенное независимо (табл. 3.1)[44].

Как видно из данных таблицы 3.1, между данными ЯМР-спектральной характеристики углерода и кислорода имеются количественные расхождения, но качественная картина подтверждает значительную достоверность данных.

Успехи химического и физико-химического изучения строения ОМУ как на основе продуктов ее деструкции, так и в самом угле создали предпосылки для развития представлений о молекулярной структуре ОМУ.

Таблица 3.1

Корреляция состава групп, содержащих углерод и кислород (пересчитано по данным [44])

Группы	Углерод, % на 100 атомов С	Кислород		Углерод: кислород	
		% на 0	% на 100 атомов С	по формуле группы	по [33]
Всего кислорода	–	100	33,3	–	–
Карбоксильные –COOH	5	23	7,7	1:2	1:1,54
Карбонильные 	10	23	7,7	1:1	1:0,77
Оксиметильные $-OCH_3$	5	12	4	1:1	1:0,80
Спиртовые и алифатические, эфирные R – OH; 	2	4	1,33	1:1;2:1	2:1,33

3.3. Химические свойства

Все современные используемые или разрабатываемые процессы переработки углей – сжигание, коксование, полукоксование, газификация, ожижение, высокотемпературное окисление – неизбежно начинаются с термической деструкции ОМУ. Поэтому важнейшим аспектом характеристики химических свойств ОМУ является оценка участков структуры ОМУ с наименее прочными связями. Очевидно, что с их разрыва должны начинаться любые превращения ОМУ, механизм и результат которых будет зависеть от того, какие радикалы и с какими свойствами при этом образуются.

Предвидеть, какие связи в ОМУ будут наименее прочны, исходя из представления, что в среднем связь О—С менее прочна, чем связь С—С, а последняя – менее прочна, чем связь С—Н, будет явно недостаточно, так как химическая структура ОМУ, как показано выше, сложна и связи в ней будут усилены или ослаблены влиянием функциональных групп и сопряжениями.

Исходя из общих теоретических положений, следует считать, что разрывы будут проходить по «мостикам», причем α-связи в «мостиках», усиленные σ—π или р—π сопряжениями, будут прочнее, чем связи в середине «мостика». Однако наиболее достоверную информацию дают прямые эксперименты с веществами, моделирующими эти «мостики». Тем не менее нужно учитывать, что эта информация тоже имеет приближенный характер.

Опыты с моделями отражают в основном влияние химического строения, но, естественно, не могут отражать влияния межмолекулярных взаимодействий в ОМУ, а также возможное каталитическое влияние неорганической части (ионов металлов). В ряде случаев подробно изучалось действие неорганических веществ как катализаторов (см. ниже). Так, данные о термолизе [45] простейших соединений типа C_6H_5—X—C_6H_5 дают представление о сравнительной прочности алифатических, эфирных и гетероциклических «мостиков» (табл. 3.2).

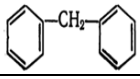
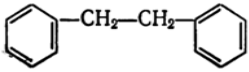
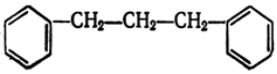
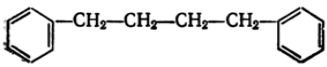
Из данных таблицы 3.2 следует, что полиметиленовые «мостики» прочнее кислород-метиленовых и имин-метиленовых. Но уже сравнение аналогичных двух- и трехзвенных «мостиков» дает другие результаты: прочность с удлинением полиметиленовой цепи уменьшается, а для кислород-метиленовых – увеличивается. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что во внимание следует принимать не только прочность связи, но и механизм цепной радикальной реакции, которая может протекать либо с энергетически выгодным образованием радикалов, либо с энергетически невыгодным.

Таблица 3.2

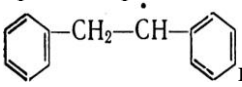
Сравнительная прочность простейших «мостиков» в соединениях типа C_6H_5—X—C_6H_5 при термолизе*[45]

Мостик (X)	Формула	Температура,°С	Время, мин	Степень разложения,%
—CH_2—CH_2—	C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5	400	240	8
— $(CH_2)_3$—	C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2—C_6H_5	400	30	25
—CH_2—O—	C_6H_5—CH_2—O—C_6H_5	350	10	33
—CH_2—O—CH_2—	C_6H_5—CH_2—O—CH_2—C_6H_5	400	10	22
—CH_2—NH—CH_2—	C_6H_5—CH_2—NH—CH_2—C_6H_5	350	10	60
—CH_2—NH—	C_6H_5—CH_2—NH—C_6H_5	400	20	14
* Термолиз в стеклянных трубках с эквимольным количеством тетралина				

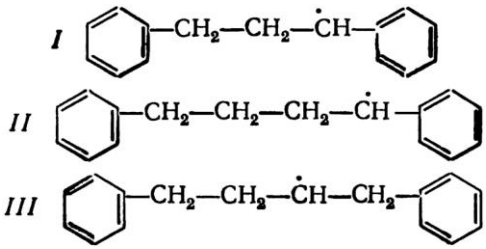
Так, применительно к полиметиленовым мостикам были установлены [46] следующие показатели реакционной способности:

	Стабильность при 400 °С	**Константа скорости деструкции при 450 °С, $мин^{-1}$**
	В течение 18 ч	0,003
	Деструкция <5% в течение 1 ч	0,146
	Деструкция 50% в течение 1 ч	-
	Деструкция 10% в течение 1ч	0,107

Константы скорости деструкции α-ω-дифенилалканов при 450 °С в растворе тетралина и мезитилена качественно корреспондируют с их стабильностью при 400 °С, изменяясь по кривой с максимумом.

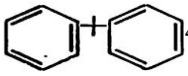
Такая нелинейность изменения реакционной способности и объясняется механизмом цепных превращений. В работе [47] 1,2-дифенилэтан превращался при 400 °С на 8 % за 4 ч, его деструкцию не ускоряли добавки легко расщепляющихся веществ (бензилфенилового и дибензилового эфиров, бензиланилина, дибензиламина), генерирующих радикалы; 1,3-дифенилпропан и 1,4-дифенилбутан расщеплялись на 24-25 % за 30 мин и на 8 % за 4 ч соответственно и их превращения ускорялись радикалобразующими добавками. Это можно объяснить тем, что генерированные легко расщепляющимися веществами радикалы, передавая цепь на α,ω-дифенилалкан, образуют разные радикалы. В случае дибензила образование радикала  не может ускорить расщепление, так как в β-положении к неспаренному электрону нет связи Салиф—Салиф. Поэтому дибензил оказался устойчивее 1,3-дифенил пропана и 1,4-дифенилбутана, хотя прочность связи Салиф—Салиф в центре молекулы в нем даже немного меньше по сравнению с упомянутыми гомологами: 255,0 кДж/моль против 288,0 кДж/моль [47].

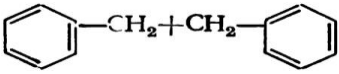
При взаимодействии радикалов с 1,3-дифенил пропаном и 1,4-дифенилбутаном образуются новыерадикалы которые имеют в fi-положении связи Салиф—Салиф.

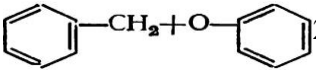


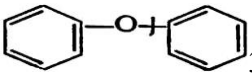
Ниже приведены рассчитанные энтальпии реакций отщепления Н• и β-разрыва этих радикалов [47] (в кДж/моль):

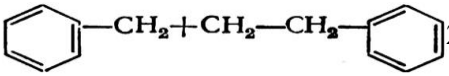
Радикал	ΔН отщепления атома водород	ΔН разрыва по β-правилу
I	343,0	88,0
II	343,0	142,0
III	397,0	46,0

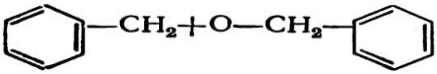

485,6 ±17 кДж/моль


234,4 ±8 кДж/моль


217,7 ±21 кДж/моль


330,7 ±21 кДж/моль


288,8 ±21 кДж/моль


293 ±21 кДж/моль

Пользуясь приведенными выше данными, можно качественно объяснить, почему 1,4-дифенил бутан стабильнее 1,3-дифенилпропана: легко образуемый из него радикал II трудно расщепляется, а легко расщепляемый радикал III труднее образуется, так как неспаренный электрон не сопрягается с бензольным кольцом.

Изложенное выше показывает, что встречаются трудности при интерпретации превращений даже простых модельных веществ. Картина осложняется еще больше при переходе к углю. В его органической массе ароматическими концевыми группами

будут не фенилы, а многокольчатые фрагменты, к тому же с функциональными группами, передающими в ароматическое кольцо часть электронной плотности или, наоборот, оттягивающие ее на себя.

Все эти вопросы изучаются, но пока можно говорить только о качественной стороне. С увеличением числа колец в структуре Ar—(CH_2)n—Ar' резко возрастает скорость термолиза [48]. Это понятно, так как с повышением молекулярной массы Ar и Ar' колебания в мостиковых связях увеличиваются.

Влияние функциональных групп изучено недостаточно, но есть данные, свидетельствующие о том, что электронодонорные заместители ослабляют связи и увеличивают конверсию. Так, в работе [46] отмечается, что дифенилметан при 400 °С стабилен, а его яара-гидроксипроизводное подвергалось термолизу за 1 ч на 10 %, а орго-гидроксипроизводное – на 20 %.

Как видно, числовые значения прочности связей дибензила и бензилфенилового эфира, а также 1,3-дифенилпропана и дибензилового эфира сравнимы между собой. Между тем, если дибензил подвергался термолизу при 400 °С на 8 % за 4 ч, бензилфениловый эфир распадался на 33 % уже при 350 °С, 1,3-дифенилпропан превращался при 400 °С на 24-25 % за 30 мин, а дибензиловый эфир – на 21-22 % за 10 мин [47].

Таким образом, замена метиленовой группы на кислород в «мостике» повышает реакционную способность. Кинетика термолиза кислород-метиленовых мостиков до последнего времени систематически не изучалась; в большинстве случаев их сравнительная прочность характеризовалась лишь степенью конверсии в тех или иных (к сожалению, различных в разных работах) условиях. В работе [49] сравнены по температуре полураспада (определяемой интерполяцией), следующие эфиры:

	Не превращался до
C_6H_5—O—C_6H_5	400 °С
C_6H_5—CH_2—O—C_6H_5	208 °С
C_6H_5—CH_2—CH_2—O—C_6H_5	326 °С
C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2—O—C_6H_5	354 °С
C_6H_5—CH_2—O—CH_2—C_6H_5	312 °С
C_6H_5—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—C_6H_5	392 °С

Сопоставляя эти данные, можно отметить только вчерне одну закономерность: введение первой метиленовой группы в структуру C_6H_5—O—C_6H_5 дает наименее прочный «мостик», введение последующих метиленовых групп увеличивает эту прочность. Наиболее систематические сопоставления прочности метилен-кислородных «мостиков» выполнены в ИВТАН [50,51]. Хотя они не охватили всех возможных аспектов влияния условий и присутствия других расщепляющихся или конденсирующихся ингредиентов, наиболее общие закономерности все же можно отметить (табл. 3.3).

В согласии с данными работы [49], введение в метилен-кислородный мостик дополнительных метиленовых групп повышает их устойчивость, но не линейно. При повышенных температурах (в данном случае 410 °С) эта закономерность может нарушаться за счет особенностей цепного механизма.

В самом деле, при 350 °С дибензиловый эфир примерно вдвое более реакционноспособнее бензилфенилэтилового эфира, а при 410 °С последний вдвое реакционноспособнее первого. Эту разницу можно интерпретировать следующим образом. При 350 °С концентрации радикалов невелики, скорость деструкции определяется не цепным механизмом, а первичным разрывом связей С—О, которые прочнее в бензил-фенилэтиловом эфире; при повышенных температурах главную роль начинают играть передача цепи и деструкция радикалов по р-правилу. В бензил-этилфениловом эфире шесть атомов водорода, при отщеплении которых образуются радикалы со слабой связью С—О в β-положении, а в дибензиловом их только четыре.

Замена концевой ароматической группы в структуре Ar—CH_2—O—Ar' на насыщенную (циклогексиловую) несколько понижает реакционную способность. Напротив, увеличение молекулярной массы концевой группы (замена фенильной группы на нафтильную как при кислороде, так и при метиленовой группе) резко увеличивает скорость деструкции. Эта скорость особенно возрастает при введении гетероциклического заместителя.

Таблица 3.3

Кинетические параметры термолиза простых эфиров, моделирующих кислородметиленовые «мостики» ОМУ (давление 8,5 МПа, массовое отношение эфир:тетралин равно 1:10)

Эфир	Константы скорости, мин$^{-1}$		Период полураспада, мин		Энергия активации кДж/моль
	350 °С	410 °С	350 °С	410 °С	
C_6H_5—CH_2—O—C_6H_5	2,1 ±0,2·10^{-1}	7,4*	3,3	0,094	210,1
C_6H_5—CH_2—O—CH_2—C_6H_5	7,7 ±0,6·10^{-3}	5,8±1,0·10^{-2}	90,0	12,0	120,1
C_6H_5—CH_2—CH_2—O—C_6H_5	1,6 ±0,2·10^{-2}	5,3·10-1	43,3	1,3	210,1
C_6H_5—CH_2—CH_2—O—CH_2—C_6H_5	3,7 ±0,3·10^{-3}	1,3 ±0,2·10^{-1}	187,3	5,3	211,4
C_6H_5—CH2—CH_2—O—CH_2—CH_2—C_6H_5	7,6 ±0,7·10^{-4}	2,4 ±0,6·10^{-2}	911,8	28,9	203,9
C_6H_5—CH_2—O—$C_{10}H_7\beta$	4,6·10-1*	8,9*	1,5	0,078	175,4
C_6H_5—CH_2—O—$C_{10}H_7\alpha$	3,4*	45,4*	0,2	0,015	153,2
C_6H_5—CH_2—O—C_6H_{11}	4,8 ±0,2·10^{-2}	1,1*	14,4	0,63	186,7
C_6H_5—CH_2—O—	**	100,5*	0,05	0,007	120,0
C_6H_5—O—CH_2—$C_{10}H_7\alpha$	12,9*	3,2*	3,85	0,22	169,5
C_6H_5—CH_2—O—	1,8·10^{-1}*	—	—	—	—
C_6H_5—CH_2—O—CH_3	3,1·10^{-1}*	4,4*	2,2	0,16	157,8
C_6H_5—CH_2—O—OH	1,0*	12,9*	0,69	0,054	148,6
C_6H_5—CH_2—O—CHO	3,8 ±0,2·10^{-2}	2,0*	18,2	0,35	137,3

* Экстраполировано по уравнению Аррениуса, измерения были сделаны при болеенизких температурах.

** Реакционная способность настолько велика, что даже при 275 °С концентрацияснижалась быстро и лишь путем грубой оценки получили k<0,3 мин$^{-1}$

Наконец, данные таблицы 3.3 характеризуют влияние заместителей в ароматической структуре концевой группы: электронодонорные заместители несколько увеличивают скорость деструкции, электроноакцепторные – уменьшают. При этом показано [51], что константы скорости термолиза эфиров структуры C_6H_5—CH_2—O—C_6H_4—X удовлетворительно ложатся на прямую в координатах $lgK = f(\sigma)$, где σ – константа Гаммета.

Другие типы «мостиков», кроме полиметиленовых и кислородметиленовых, для углей менее характерны, и поэтому привлекают меньшее внимание.

В принципе термохимические расчеты показывают [52], что при нагреве гетероатомы удаляются в порядке S>O>N, а под давлением водорода: S>N>O. Действительно, прямое определение групп типа алифатическихтиолов, ароматических тиолов ArSH и сульфидов R—S—R показало [53], что их количество невелико и быстро уменьшается при нагревании (табл. 3.4).

Указанные в таблицы 3.4 сернистые функциональные группы элиминируются с очень небольшими энергиями активации (48,6 кДж/моль), легче всего тиолы, затем сульфиды, т.е. «мостики», образованные серой.

По мере деструкции доля этих функциональных групп в общем количестве органической серы уменьшается, т.е. сера, входящая в ароматическую структуру,в процессе нагревания удаляется медленно.

Кроме того, ее количество может увеличиваться за счет вовлечения в ароматические циклы серы функциональных групп. В работе [54] показано, что, например, в процессе гидрогенизации удаление серы удовлетворяет уравнению первого порядка, но константа скорости удаления органической серы меньше, чем та же константа для общей серы.

Таблица 3.4

Изменение количества сернистых функциональных групп в угле (64,6 % C; 3,74 % H; 15,8 % O; 3,76 % N; 1,14 % S; 11,0 % золы) при нагревании

Температура нагрева, °C	Потеря массы,%	R—SH	ArSH	R—S—R	Доля органической серы в этих группах. %
		мг/г			
Исходный уголь	-	2,31	5,14	13,1	38
290	7	0	2,56	6,62	35
390	18,6	0,57	0,76	2,11	27
450	30,8	0	0	0,65	19

Сравнение гетероциклических и усложненных кислородсодержащих «мостиков» с простейшими метиленовыми «мостиками» путем термолиза веществ, моделирующих эти «мостики» ОМУ (автоклав, выдержка 5 мин), приведено ниже [55]:

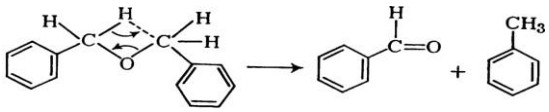
	Конверсия, %	
	при 425 °C	при 450 °C
Дифенил $C_6H_5—C_6H_5$	0	-
Дифенилметан $C_6H_5—CH_2—C_6H_5$	1	-
Дибензил $C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$	4	30
Дифениловый эфир $C_6H_5—O—C_6H_5$	1	-
Дифенилсульфид $C_6H_5—S—C_6H_5$	10	4
Бензофенон $C_6H_5—CO—C_6H_5$	6	-
Тиоанизол $C_6H_5—S—CH_3$	19	67
Бензгидрол $C_6H_5—CH(OH)—C_6H_5$	28	-
Диметиланилин $C_6H_5—N(CH_3)_2$	-	16
Бензилфениловый эфир $C_6H_5—CH_2—O—C_6H_5$	54	-

Эти данные в основном коррелируют с константами термолиза аналогичных соединений, определенными в работе [56]: дифениловый эфир устойчив, константа термолиза дибензилового эфира 0,25 $мин^{-1}$, бензальдегида 0,12 $мин^{-1}$; бензилового спирта 0,04 $мин^{-1}$; тетралина 0,0068 $мин^{-1}$;

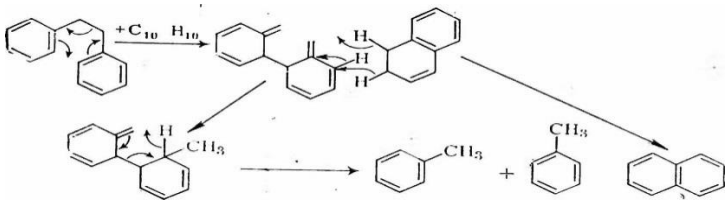
ацетофенона 0,0043 мин$^{-1}$; а-нафтола 0,0023 мин$^{-1}$; 3,5-ксиленола 0,0003 мин$^{-1}$.

Высокая стабильность коротких «мостиков» типа Ar—CH_2—Ar и Ar—O—Ar отмечается также в работе [57]. Однако и в ней найдено, что динафтилметан превращается в несколько раз быстрее, чем дифенилметан, т.е. отмеченная выше ускоряющая роль роста молекулярной массы концевых групп наблюдается и для прочных коротких «мостиков». Во всяком случае приведенные выше данные показывают, что при связывании двух ароматических колец «мостиками» типа —S—, —CO—, —CH(OH)—, —NH— образуется менее стабильная структура, чем при связывании «мостиками» —CH_2— и —O—. Еще менее прочен «мостик» —CH_2—O—, так же как, вероятно, и «мостики» —S—CH_2— и —NH—CH_2—, которые нехарактерны для углей. Общими закономерностями, вытекающими из рассмотренного материала, являются несомненнаяменьшая стабильность комбинированных «мостиков» в сравнении с полиметиленовыми, резкое уменьшение стабильности любых «мостиков» при увеличении молекулярной массы ароматических фрагментов, которые они соединяют, и определенное влияние на стабильность «мостиков» соседних функциональных групп.

Представления о механизме деструкции наиболее характерных для ОМУ полиметиленовых и кислород-метиленовых «мостиков» довольно противоречивы. Первоначальные предположения о чисто термическом гомолизе наименее прочных связей оказались недостаточными, чтобы объяснить многие особенности превращений даже простейших модельных веществ. Так, в ряду эфиров C_6H_5—(CH_2)n—O—(CH_2)m—C_6H_5 явно выпадает по значению энергии активации дибензиловый эфир. Для него энергия почти вдвое меньше, чем для других аналогов (табл. 3.3). Кронауер с сотр. [56] объяснили эту аномалию протеканием внутримолекулярной перегруппировки по согласованному механизму:



Ранее Вирк [58] выдвинул гипотезу о возможности согласованного или перициклического механизма деструкции как полиметиленовых, так и кислород-метиленовых «мостиков».



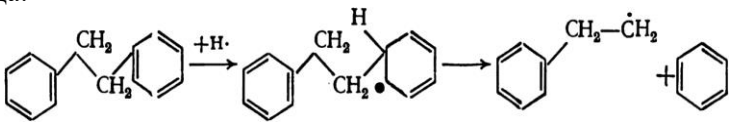
В этих схемах на каждой из трех стадий осуществляется перенос шести электронов в соответствии с правилом Вудворта — Хоффмана. Вычисленные энтальпии таких превращений оказались более благоприятными, чем в случае гомолиза. Этот механизм, однако, экспериментально не подтвержден, хотя в работе [59] по термолизу фенилэтилфенилового эфира утверждается, что экспериментальные данные лучше всего коррелируют с согласованным шестиэлектронным механизмом.

Правда, авторы [59] оговаривают, что возможен и параллельно протекающий радикальный механизм.

В работе [60] сделана попытка разграничить цепной радикальный и согласованный механизмы термолиза на примере дибензилового эфира путем проведения процесса в дейтерированном тетралине и сопоставления количеств образующихся $C_6H_5CH_2D$ и $C_6H_5CH_3$. Авторы [60] пришли к выводу, что при бесконечном разбавлении эфира тетралином, исключающим иные реакции радикалов, кроме их стабилизации донором водорода, 87±7% эфира превращается по цепному радикальному механизму и, следовательно, лишь небольшая часть – по согласованному. Нужно, однако, отметить, что этот вывод не бесспорен, так как многие точки кривой, по которой делалась экстраполяция, относились ко времени, когда в реагирующей смеси оставались лишь следы эфира и толуол образовывался в значительной степени за счет восстановления бензальдегида – вещества, характерного для согласованного, а не радикального механизма.

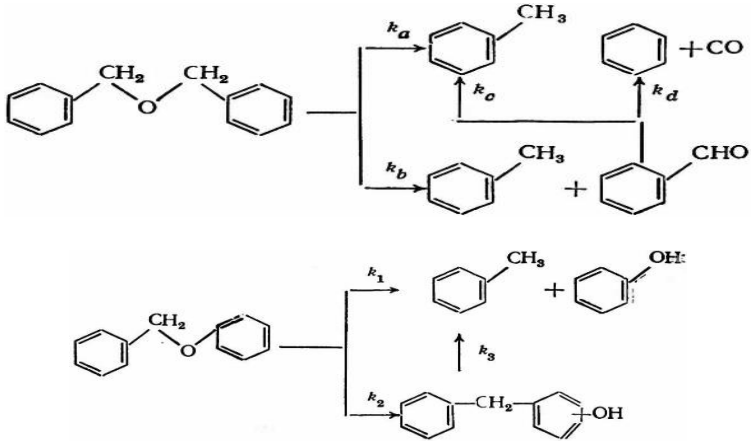
Вернон [61] указывает, что с радикальным цепным механизмом может конкурировать и механизм с присоединением

атомарного водорода, если процесс ведется под давлением водорода:



Стейн [62] на основе термохимических расчетов полагает, что наиболее вероятен все же гомолиз связей, а не согласованный механизм.

По-видимому, возможны оба механизма. Расчет на ЭВМ [50] констант скорости превращения бензилфенилового и дибензилового эфиров по ряду возможных направлений с учетом изменения концентраций промежуточных веществ свидетельствует в пользу представления о параллельном течении гомолиза и внутримолекулярных перегруппировок:



В таблице 3.5 приведены константы скоростей превращений по этим схемам.

Из данных таблицы 3.5 видно, что соотношение между гомолизом и внутримолекулярными перегруппировками ($k_a/k_в$ и k_1/k_2) меняется с температурой, но в принципе скорости превращений по этим двум путям соизмеримы.

Таблица 3.5

Константы превращений эфиров по различным параллельным и консекутивным путям [50]

Температура, °С	$k*10^{-2}$				$k*10^{-1}$		
	k_a	k_b	k_a	k_b	k_a	k_b	k_a
	Дибензиловый эфир				Бензилфениловый эфир		
300	-	-		-	-	0,051	0,011
325	-	-		-	-	0,240	0,060
350	0,084	0,730		1,030	0,007	1,60	0,550

Рассмотренные выше трудности в интерпретации механизмов деструкции «мостиков» относятся даже к относительно идеальным условиям, когда избыток донора водорода быстро стабилизирует радикалы и препятствует тем самым сложным реакциям вторичных превращений. Без доноров даже самые простые модельные соединения дают много побочных продуктов. Так, в продуктах глубокого термолиза дибензила найдены, помимо толуола, дифенилметан, фенантрен, этилбензол; 1,2,3-трифенилпропан [63], а в продуктах термолиза дибензилового эфира – дифенил, фенантрен, терфенил, дифенилметан, дифенилкетон [64].

Тем более сложно перенесение найденных закономерностей на термолиз самой ОМУ. В этом случае нужно учитывать возможные влияния соседних групп и побочные реакции, например алкилирования ОМУ радикалами. Так, например, константа термолиза бензилфенилового эфира уменьшалась при введении в среду декалина и увеличивалась при введении фенола [65].

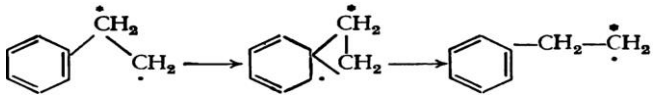
Введение в реагирующую смесь угля ускоряло деструкцию 1,3-дифенилпропана, 1,4-дифенил бутана, бензилфенилового и дибензилового эфиров [56], то же наблюдалось и при введении витринита [45]. Применение меченых ^{13}C растворителей при ожижении угля [66] показало, что растворитель попадает не только в жидкие продукты, но и в асфальтены, и в преасфальтены, и в «непревращенный» уголь. Число вовлеченных молекул

на 1000 атомов углерода субстрата составляло в случае применения в качестве растворителя мезитилена от 5 до 19,2 в масле, от 2,9 до 4,8 в асфальтенах, от 1,0 до 2,1 в преасфальтенах и от 1,4 до 2,5 в «остатке». В случае применения тетралина соответствующие значения были от 3,4 до 8,1 в асфальтенах, от 0,9 до 1,6 в преасфальтенах и от 1,2 до 2,1 в «остатке» [66]. Таким образом, заканчивая обзор работ, в которых на примерах моделей ОМУ выяснялись вопросы кинетики и механизма термолиза, можно сделать следующие выводы:

- превращения ОМУ начинаются с деструкции «мостиковых» связей, наименее прочные из них кислород-метиленовые;
- прочность «мостиковых» связей существенно изменяется в зависимости от их строения, строения соединяемых ими ароматизированных фрагментов и наличия функциональных групп;
- деструкция «мостиков» может протекать как путем гемолиза наименее прочной связи в них, так и путем внутримолекулярных перегруппировок;
- температурные пороги начала превращения ОМУ могут быть достаточно низкими, т.е. нужно учитывать возможность химической перестройки ОМУ уже при нагреве угля;
- радикалы, образующиеся при деструкции наименее прочных связей, могут в условиях недостатка стабилизирующих агентов инициировать сложные вторичные превращения, ведущие к образованию конденсированных продуктов.

В обзоре [48] обобщаются данные работ с модельными соединениями и термохимических расчетов с целью охарактеризовать основные реакции радикалов, вероятно образующихся при термолизе ОМУ. Предполагают [48], что гомолизу в период нагревания подвергаются связи, имеющие прочность ≤210 кДж/моль, причем увеличение числа колец в ароматическом фрагменте и наличие в нем заместителей может снижать энергию разрыва связи по меньшей мере на 40 кДж/моль, а это означает, например, для температуры 500 К увеличение скорости гомолиза в 104 раз. Образующиеся радикалы реагируют, упрощаясь по β-правилу, изомеризуясь или отщепляя Н• от ОМУ и других радикалов. Реакции β-расщепления равновесны с обратными реакциями присоединения и имеют энергию активации 4-16 кДж/моль для β-С—Н-диссоциации и 25-50 кДж/моль для β-С—

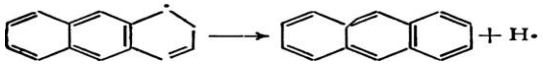
С-диссоциации [48]. Реакции изомеризации менее характерны, хотя доказана с помощью меченых атомов так называемая неофильная перегруппировка:



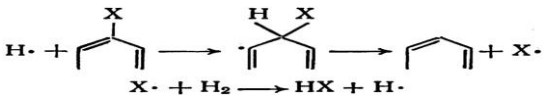
Примерами являются также изомеризация в условиях термолиза тетралин → метилиндан [67], дибензил → 1,1-дифенилэтан [68] и C_6H_5—O—CH_2• → C_6H_5—CH_2—O• [69].

В сложной структуре ОМУ наибольшее значение имеют реакции переноса водорода и присоединения радикалов к ароматическим структурам. Хотя такие реакции в принципе обратимы, но, если превращение продуктов пойдет далее, это приведет к росту ароматической сетки.

Чрезвычайно существенно, что в условиях деструкции ОМУ могут образоваться и высокореакционноспособные радикалы, такие, как H•, •OH, арилы и алкилы. Атомарный водород при высоких температурах может образоваться из газофазного водорода R• + H_2 → RH + H•, а при низких – за счет реакций, в которых энергия, необходимая для его образования компенсируется образованием стабильной системы, например:



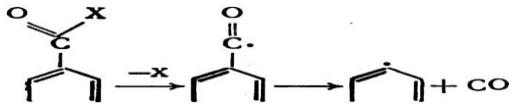
Атомы водорода считаются [48] основными агентами отщепления заместителей по механизму, предложенному еще в 60-е годы М.Г. Гоникбергом [70]:



Лимитирующей стадией является присоединение H•, реакция становится цепной в присутствии водорода. В этих реакциях могут генерироваться такие высокореакционноспособные радикалы, как гидроксиды, арилы и алкилы. Арильные радикалы

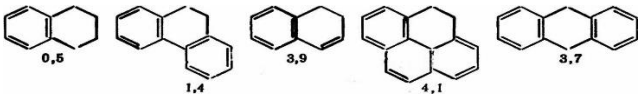
могут образоваться и путем отрыва водорода другими радикалами, но этот путь энергетически более труден, так как связь Ar—H обычно прочна (например, связь C_6H_5—H на 96,3 кДж/моль прочнее связи C_6H_5—CH_2—H [48]). Однако некоторые атомы углерода в многокольчатых системах (α-положения в нафталине, 9- и 10-положения в антрацене и фенантрене, четыре боковых атома в пирене) образуют с водородом менее прочные связи.

Кроме того, такие радикалы могут образоваться и за счет деструкции функциональных групп:



Арильные радикалы присоединяются к ароматическим структурам необратимо, так как связь Cар—Cар прочна. Следовательно, образование в больших количествах арильных радикалов ведет к конденсации. Алкильные радикалы, отщепляя водород от ОМУ, образуют газообразные продукты, также зарождая в ОМУ реакции конденсации.

Для условий термолиза ОМУ по сравнению с высокореакционноспособными радикалами H•, •OH, арилами и алкилами более характерны радикалы, частично стабилизированные за счет делокализации неспаренного электрона. Такие радикалы преобладают [48] при превращениях углей. Они достаточно стабильны, чтобы образоваться при температурах порядка 350-400 °C и достаточно реакционноспособны, чтобы быть интермедиатами цепных превращений. Это радикалы бензильного типа, феноксильные ArO• и сернистые ArS• (HS•). Для таких радикалов, если они не имеют слабых β-связей, характерны реакции отщепления водорода и присоединения. При этом отщепление водорода будет протекать тем интенсивнее, чем больше возможность делокализации во вновь образуемом радикале. Так, относительные скорости отщепления водорода бензильными радикалами от кольчатых структур составили [48]:

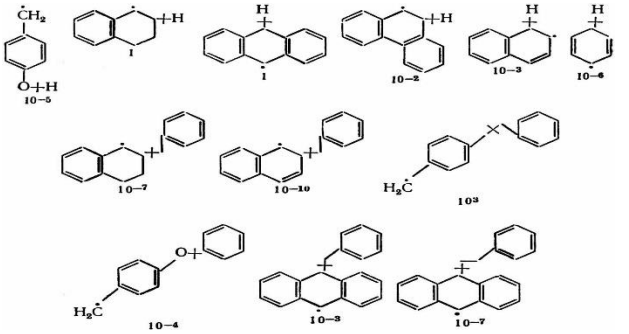


Реакции присоединения будут равновесными и тем дольше, чем выше температура. Для завершения реакции необходимо взаимодействие еще с одним радикалом:



В [48] подсчитано, что, если принять, что все стабилизированные делокализацией электрона радикалы равны по реакционной способности бензильным радикалам $C_6H_5—CH_2•$, то константа скорости реакции присоединения составит ≈108,5 $M^{-1}c^{-1}$, а концентрация радикалов 10-7±1 М, где М – молекулярная масса. В угле, по данным работы [71], концентрация радикалов при нагревании возрастает до величины ≈10^{-2} М, т.е. реакции присоединения вероятны, если даже одна десятитысячная или стотысячная часть радикалов, фиксируемых приборами ЭПР, обладает энергией бензильного радикала.

Если радикалы этой группы имеют слабые β-связи, то расщепление последних тоже будет определяться тем, образуется ли при этом стабильная структура. Также [48] подсчитал порядки периодов полураспада* (в с) для ряда структур, которые могут быть в ОМУ (при 425 °С):

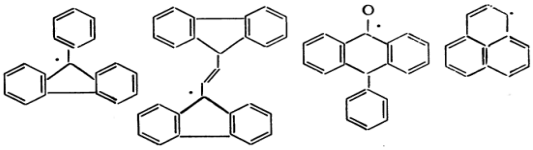


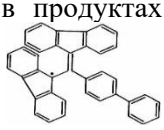
*Знаком «+» показано место разрыва связи

Как видно из приведенных величин, быстро стабилизируются за счет разрыва β-связей радикалы, образующие ароматическую или хиноидную систему.

Кроме охарактеризованных выше двух групп радикалов, в ОМУ могут образоваться и мало реакционноспособные радикалы, а также инертные. Поскольку константы равновесия реакции 2R•RR в этом случае будут меньше или равны единице, они будут накапливаться в угле до значительных концентраций. Действительно, сигналы ЭПР фиксируются в углях даже при комнатной температуре [7].

Такого рода радикалы могут иметь триарилметильную структуру либо обладать другими возможностями значительной делокализации электрона:



Феналенильный радикал  обнаружен в продуктах пиролиза угля при 510 °С [72], а радикал  оказавшийся стабильным, был специально синтезирован [73].

Таким образом, накопленный материал по свойствам радикалов различного строения и соответственно разной реакционной способности дает возможность понять и интерпретировать превращения ОМУ. С этих позиций термические превращения ОМУ рассматриваются как своего рода деполимеризация, сопровождающаяся разложением функциональных групп с образованием продуктов, конкурирующих между собой за атом водорода. Очевидно, что скорости образования продуктов пиролиза – газов, жидких продуктов (смолы), коксового остатка – будут определяться природой «мостиковых» связей. Поскольку последняя зависит от степени метаморфизма, то, следовательно, наиболее быстрые превращения нужно ждать для относительно молодых углей, от бурых до суббитуминозных и битуминозных.

Удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами дает расчет выхода продуктов пиролиза на основе предположения, что структурными элементами угля являются группы —COOH, —OH, —COOR, азотсодержащие фрагменты, алифатический углерод, гидроароматические соединения и нелетучая (высококонденсированная) часть. Начинается процесс с отщепления групп —COOH и —COOR, затем ОМУ переходит в плавкое состояние (мезопласт), в котором проходят радикальные реакции. Этот процесс иллюстрируется [74] для молодого угля схемой, показанной на рисунке 3.13.

В схеме показаны наименее прочные «мостиковые» связи, образование диоксида углерода, воды, метана и водорода с соответствующей ароматизацией жидких и твердых продуктов. Последние (в схеме выделены пунктиром) подвергаются дальнейшим превращениям – элиминированию остаточных функциональных групп и реакциям конденсации – с образованием коксового остатка.

Аналогичным образом на рисунке 3.14 представлен термолиз битуминозного угля, гипотетическая формула которого приводилась ранее. Так же, как и на рисунке 3.13, осколки ОМУ (на схеме места разрывов показаны стрелками), если они не будут стабилизированы, конденсируются и образуют высокоароматизированный кокс. При наличии доноров водорода осколки-радикалы стабилизируются в жидкие продукты. В этом основное химическое отличие термических процессов от процессов ожижения, т.е. гидрогенизации. Но и в процессах гидрогенизации, как известно, всегда есть опасность протекания реакций конденсации (уплотнения).

В свете рассмотренных ранее особенностей химического строения ОМУ образование продуктов конденсации будет иметь место тогда, когда радикалы, возникающие при первичном распаде, будут отнимать водород у самой ОМУ. Эта точка зрения была высказана еще в 1967 г. [75], в настоящее время она практически общепризнана. В упомянутой работе [75] двоякое течение иллюстрируется схемой:

$$M \rightarrow 2R\bullet$$

$$R\bullet + Д \rightarrow R'H + Д–$$

$$R\bullet + Д \rightarrow R'H + Д_2–(–H_2)$$

$$R\bullet M \rightarrow R'H + M-$$
$$R\bullet + M- \rightarrow R'H + M_2-(-H_2)$$

где М – угольная «молекула»; Д – донор; Н – водород; знак R• – означает удаление одного атома водорода; знак $-H_2$ – удаление двух атомов, т.е. дегидрирование и ароматизацию

Очевидно, что для успешного ожижения ОМУ нужно ускорять вторую и третью реакции, сбалансировав их с первой, и предотвращать четвертую и пятую. Далее нужно полагать, что поскольку «мостики» могут варьировать по прочностям связей в широких пределах, ожижение угля будет трудно описать одним кинетическим уравнением. Действительно, в работе [75] лучший результат получен при разделении ОМУ на быстро и медленно превращаемую части, т.е.

$$R(\text{конверсия}) = \gamma Ce^{-k_1 t} + (1 - \gamma)Ce^{-k_2 t}$$

где γ – доля реакционноспособной части; С – доля конвертируемой ОМУ (в данной работе 91 %); k_1 и k_2 соответственно 3,02 и 0,116.

Значительное отличие скоростей ожижения ОМУ в начальный и конечный период процесса, определяемое неоднородностью строения ОМУ (см. выше), отмечалось неоднократно, а в работе [76] предложено использовать эту закономерность для интенсификации процесса ожижения, т.е. если ограничиваться ожижением только быстро реагирующей части ОМУ, можно увеличить в несколько раз объемновременной выход жидких продуктов.

Стабилизация радикалов, образуемых при термолизе ОМУ, является, таким образом, ключевым аспектом обеспечения ожижения угля в ходе гидрогенизации. Эта стабилизация может осуществляться как специально подобранным жидким донором водорода, так и газообразным водородом.

Роль этих двух источников водорода неоднократно обсуждалась [77]. Вероятно, важны оба источника. С одной стороны, на основе рассмотренных выше данных о химических свойствах ОМУ следует ожидать, что радикалы, образованные первичным термолизом, более стабильны и менее реакционноспособны, вследствие чего их стабилизация водородом будет затруднена.

Значит, на ранних стадиях ожижения очень важна донорная функция растворителя. Действительно, во всех разрабатываемых новых технологических процессах ожижения обязательно применяются пастообразователи, обладающие донорной функцией, и большое внимание уделяется оптимизации состава пастообразователя [10]. С другой стороны, давно известно, что ожижение угля протекает тем интенсивнее, чем выше применяемое давление водорода [78]. Следовательно, стабилизация радикалов молекулярным водородом играет также достаточно важную роль.

Рассмотрение химических свойств углей излагалось выше применительно к условиям важнейших процессов их переработки, осуществляемых при высоких температурах. Гораздо менее распространены и перспективны низкотемпературные процессы сульфирования, галогенирования, окисления и др. Сульфированием углей можно получить сульфокатиониты, особенно из бурых углей [15], которые, хотя и уступают по обменной способности синтетическим ионитам, могут представить интерес вследствие низкой стоимости исходного сырья.

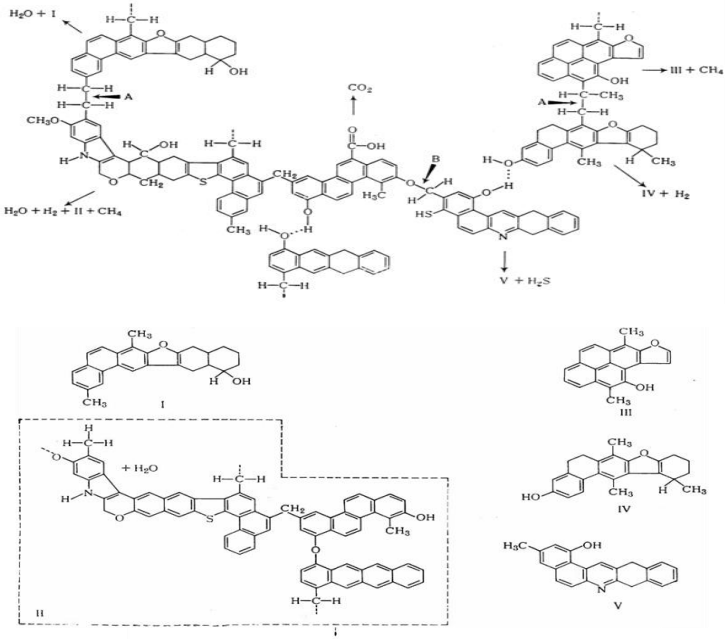


Рисунок 3.13. – Схема пиролиза молодого угля [74]

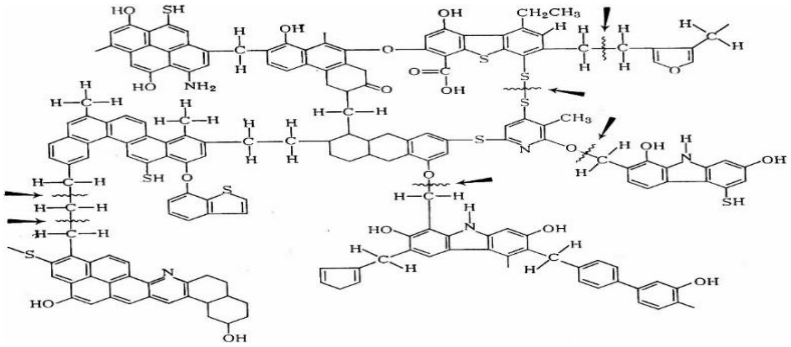
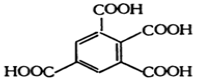
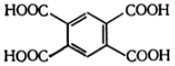
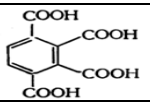
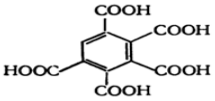
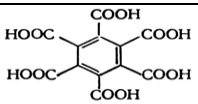


Рисунок 3.14. – Схема пиролиза битуминозного угля [15]

В монографии [15] приведены также работы по получению и применению галоидных производных углей (негорючие масла и теплоносители) и продуктов окисления – карбоновых кислот, образующихся в количестве от 7,7 до 61,7 г на 100 г ОМУ. Их количество возрастает со степенью углефикации от торфа до антрацита. При этом увеличивается в основном выход многоосновных кислот:

Кислота	**Химическая формула**	**Выход, % (или г/100 г ОМУ)**
Меллобановая		от 0,55 до 1,65 (до 3,5 % для тощих углей)
Пиромеллитовая		от 0,50 до 4,85 (до 5,7 % для коксовых углей)
Пренитовая		от 0,60 до 9,65
Бензолпентакарбоновая		от 2,35 до 13,4
Меллитовая		от 2,25 до 17,35

Увеличение выхода поликарбоновых кислот с ростом степени углефикации иллюстрирует закономерность увеличения доли ароматизированных структур. Таким образом, изучение состава продуктов окисления также является одним из методов определения химической структуры ОМУ. В работе [79] окисление угля трифторнадуксусной кислотой было использовано для изучения структуры полиметиленовых «мостиков»: по выходам уксусной, малоновой, янтарной, 1,2,3-пропантрикарбоновой и 1,2,3-бутантрикарбоновой кислот судили о соотношении «мостиков» с 1,2,3- и 4-метиленовыми группами в асфальтенах. Окисление углей дорогими окислителями типа азотной кислоты или надкислотами, естественно, может применяться лишь в научных целях. Если удастся осуществить мягкое окисление доступными окислителями, то такие процессы могут иметь и промышленное значение [79].

3.4. Надмолекулярная и молекулярная структура углей

Для суждения о физической и молекулярной структуре ОМУ многое дает изучение структуры асфальтенов – высокомолекулярных продуктов деструкции угля, нерастворимых в алифатических растворителях, но растворимых в ароматических – бензоле и толуоле.

В отличие от легких, маслообразных продуктов деструкции, асфальтены в гораздо большей степени сохраняют первоначальную структуру ОМУ. Именно поэтому изучение асфальтенов, содержащихся в продуктах ожижения или термического разложения угля, привлекает внимание исследователей.

Асфальтены сохраняют частично и физическую структуру, могут содержать два или несколько кольчатых фрагмента, ориентированных друг относительно друга и связанных несколькими, в том числе перекрещивающимися связями [29,80]. Эта особенность строения, очевидно, может быть перенесена и на ОМУ.

В обзоре [80] сопоставляются сходство и различие угольных и нефтяных асфальтенов. Как те, так и другие представляются плоскими структурными единицами, содержащими ароматические и алициклические кольца, имеющие заместители.

Эти структурные единицы ассоциируют в частицы таким образом, что плоскости, образованные ароматическими атомами углерода, подходят друг к другу на расстояние (0,35-0,37) мкм, в то время как алифатические цепи отстоят друг от друга на 0,55-0,6 мкм. Такие частицы, имеющие, следовательно, в небольшой степени кристаллический характер, в свою очередь ассоциируют, образуя коллоидную мицеллу. Основные различия между нефтяными и угольными асфальтенами определяются элементным составом и содержанием металлов [80]:

Показатель	**Угольные**	**Нефтяные**
Углерод, %	86,9	81,7
Водород, %	6,8	7,6
Кислород, %	3,8	1,7
Сера, %	1,1	7,7
Азот, %	1,36	1.2
Содержание ванадия, ppm	9	1200
Содержание никеля, ppm	3	390
H/C	0,93	1,1
O/S	6,9	0,44

Как видно из приведенных выше данных, угольные асфальтены отличаются от нефтяных большей обуглероженностью, основным гетероатомом в них является кислород, тогда как в нефтяных – сера, в них существенно меньше металлов. Поэтому угольные асфальтены с технологической точки зрения опасны образованием углистых продуктов уплотнения, а нефтяные – отложением металлов (на катализаторе).

Угольные асфальтены действительно отражают в своей структуре свойства угля: полученные из менее метаморфизованных углей гидрогенизаты содержат менее ароматизированные асфальтены, чем таковые в гидрогенизатах более метаморфизованных углей.

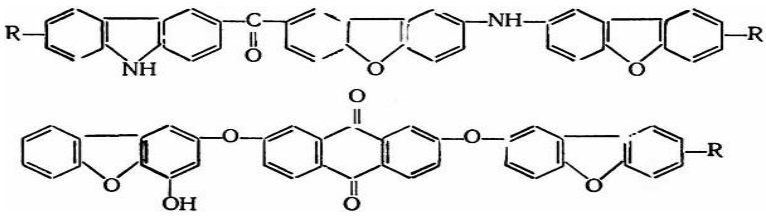
Применение современных методов физико-химических исследований, особенно данных ЯМР-спектроскопии, позволяет с большой долей достоверности иллюстрировать химические свойства асфальтенов гипотетическими структурными формулами.

Так, в обзоре [81] изменение свойств асфальтенов со степенью метаморфизма угля характеризуется большей степенью цикличности и ароматизации циклов (табл. 3.6).

Как видно из данных таблицы 3.6, буроугольные асфальтены имеют больше как алифатических заместителей, в том числе с длинной цепью, так и насыщенных циклов. В асфальтенах из битуминозного угля А циклы в основном ароматические, заместителей меньше и они короткоцепные (C_1—C_2), в асфальтенах из битуминозного угля В появляются структуры пирена и флуорантена.

Аналогичные результаты получены [82] при изучении структуры асфальтенов полукоксовой смолы кузнецкого угля марки Г6 (выход летучих веществ 37,9 %).

Асфальтены были разделены путем элюэнтной хроматографии на ацетоновый и бензольный элюаты и нерастворимые. На основе элементного и функционального анализа ИК-, УФ- и хроматомасс-спектрометрии определены вероятные структурные формулы. Приводим наиболее сложные из них:



Нужно, однако, учитывать, что структура исходного угля в асфальтенах может в большей или меньшей степени измениться в зависимости от условий их отщепления от ОМУ. Эта разница видна уже в структуре асфальтенов из битуминозного угля А, выделенных разными методами (табл. 3.6); экстракция гидродонорными растворителями в более жестких условиях обусловила более глубокую деструкцию и ароматизацию исходного материала.

В работе [83] детально охарактеризованы асфальтены, выделенные из продуктов переработки битуминозного угля В и суббитуминозного угля процессами FMC–COED и SRC соответственно. Хотя первый уголь (С – 70,0 %, Н – 4,7 %, О – 8,9

%) более метаморфизован, чем второй (С – 67,8 %, Н – 4,8 %, О – 17,9 %), асфальтены из продукта процесса FMC–COED оказались менее ароматизированными, чем асфальтены из гидрогенизата процесса SRC (табл. 3.7). Это объясняется, видимо, тем, что в процессе FMC——COED гидрировали полукоксовую смолу, образовавшуюся из наиболее насыщенных водородом фрагментов ОМУ, а в процессе SRC гидрированию подвергали весь уголь.

Как видно из данных таблицы 3.7, совпадение экспериментально определенных показателей и показателей, вычисленных из усредненных гипотетических формул, очень хорошее. Это можно считать критерием достоверности сведений о химическом строении таких сложных смесей, какими являются асфальтены.

В таблице 3.8 приведена характеристика асфальтенов, выделенных из гидрогенизатов различных процессов гидрогенизации углей, разработанных в США [84].

Из данных таблицы 3.8 следует, что асфальтены всех гидрогенизатов весьма ароматизированы, имеют сложное химическое строение, образуют полукристаллическую – полуколлоидную структуру.

Нужно отметить, что такой, например, показатель, как число ароматических углеродных атомов в молекуле может быть определен и по данным ЯМР-спектроскопии, и по данным рентгеноструктурного анализа, причем эти данные хорошо совпадают: $CA \approx N \cdot CAr$

По данным таблицы 3.8 предложена гипотетическая формула асфальтенов гидрогенизатов [84], учитывающая в основном особенности их химического строения:

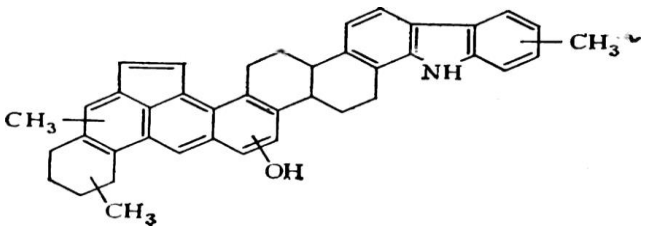


Таблица 3.6

Молекулярные массы и усредненные гипотетические формулы асфальтенов, выделенных из углей различной степени метаморфизма [81]

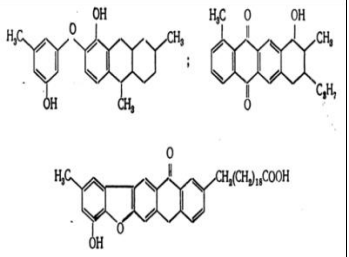
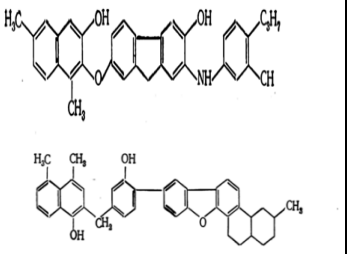
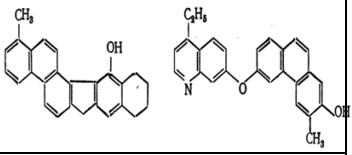
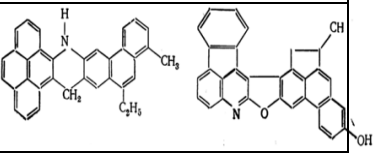
Уголь	Условия выделения	M	Формула
Бурый (лингит С)	Суперкритическая экстракция газом	450	
Битуминозный А	Суперкритическая экстракция газом	630	
Битуминозный А	Экстракция гидродонорным и экрагентами	370	
Битуминозный В	Экстракция антраценовых маслом	530	

Таблица 3.7

Сопоставление элементного состава и характеристик асфальтенов, экспериментально определенных и вычисленных по усредненным формулам

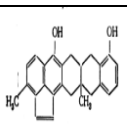
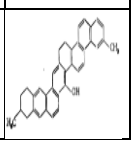
Характеристика	Асфальтенты FMC - COED		Асфальтены SRG	
	эксп	вычисл.	эксп.	вычисл.
Формула	$C_{25,8}H_{24,3}O_{1,5}S_{0,3}$	$C_{26}H_{24}O_2$	$C_{36,6}H_{27,6}O_{1,9}S_{0,02}$	$C_{36}H_{28}$
Молекулярная масса	375	368	483	476
Водород у ароматических атомовуглерода	0,29	0,29	0,50	0,50
Доля ароматических атомов углерода	0,67-0,70	0,69	0,80	0,83
Общее число ароматических атомов углерода	17,3	18	29,4	30
Число ароматических колец	3,1	4,0	5,7	6
Доля четв-аромати-ческих атомов С	0,57	0,61	0,53	0,51
Доля трет-ароматических атомов С	0,43	0,39	0,47	0,49
Доля перв- и четв-алифатических атомов С	0,43	0,38	0,33	0,30
Доля втор- и трет – алифатических атомов С	0,56	0,62	0,67	0,70
Формула				

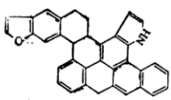
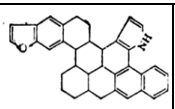
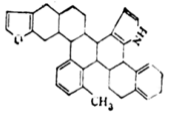
Таблица 3.8

Характеристика асфальтенов гидрогенизатов углей [84]

Показатель	**Процессы**				
	Sinthoil	**H-coal**	**FMCD-COED**	**SRC-I**	**SRC-II**
Молекулярная масса	561	492	382	502	486
Среднее число атомов для данной молекулярной массы: углерода водорода кислорода азота серы	 40,9 38,1 1,36 0,7 0,07	 35,6 28,8 1,53 0,86 0,10	 26,1 24,1 2,2 0,33 0,10	 36,4 30,1 1,47 0,36 0,10	 35,6 28,2 1,39 0,48 0,02
По данным ЯМР-спектроскопии					
Водород при ароматическом атоме углерода (Hap), %	30,5	43	32	39	44,3
H в α-положении к ароматическому атому C (Hα), %	42	36	40	38	36
H не в α-положении к ароматическому атому C (H0), %	25	18	21	20	16
Доля ароматических атомов C fα	0,71	0,78	0,72	0,76	0,79
Доля ароматических атомов, способных иметь заместители Hap/Cap	0,67	0,69	0,79	0,68	0,67
Часть этих атомов, имеющая заместители σ	0,45	0,35	0,48	0,38	0,34
Общее число ароматических атомов CA в том числе замещенных RS	29,2 8,8	27,8 6,7	18,7 7,0	27,7 7,2	28,3 6,5
Число ароматических колец RA	5,9	5,3	3,0	5,4	5,7
Число углеродных атомов алифатического заместителя n	1,6	1,5	1,5	1,5	1,4
По данным рентгеноструктурного анализа					

Показатель	Процессы				
	Sinthoil	**H-coal**	**FMCD-COED**	**SRC-I**	**SRC-II**
Диаметр ароматических фрагметнов, мкм (включая α-углеродные атомы)	1,03	0,82	0,80	1,0	0,94
Расстояние между слоями в пачке ароматичесских плоскостей, мкм	0,37	0,36	0,36	0,36	0,36
Расстояние между алифатическими цепями, мкм	0,54	0,44	0,49	0,51	0,52
Число слоев в пачке	4,3	4,8	3,9	4,3	3,9
Число ароматических единиц в молекуле N	2,0	2,2	1,6	1,9	2,0
Среднее число атомов С в единице CAr	14,9	12,7	11,5	14,9	14,4

В работе [85] были сопоставлены характеристики гетероциклических высокомолекулярных соединений, выделенных из фракций гидрогенизатов одного и того же угля, ьыкипающик выше 427 °С. Гидрогенизаты получены в условиях, определивших разную степень насыщения водородом: 1) без катализатора и без донорного компонента в пастообразователе, 2) то же, но с донором (тетралином) и 3) с активным катализатором и донором. Соединения имели близкие молекулярные массы и сходную характеристику по долям гетероатомов, что позволило приписать им сходные структурные формулы:

Гипотетическая формула			
Молекулярная масса	473	483	487
Ar	86	63	57
H_{Ar}	65	39	32

Сопоставление приведенных формул свидетельствует в пользу представления о том, что даже при глубоком, но мягком гидрировании высокомолекулярные фрагменты сохраняют свою структуру и, весьма вероятно, структуру ОМУ.

Приведенные данные по химической и физической характеристике высокомолекулярных продуктов превращения углей, равно как и данные о структурах индивидуальных соединений, выделенных из продуктов деструкции, а также данные о функциональных группах и структурных элементах ОМУ, рассмотренные ранее, приводят к современным представлениям о молекулярной структуре ОМУ в целом.

Подобно асфальтенам, макроструктура ОМУ, по данным физических методов исследования, особенно рентгеноструктурного анализа, характеризуется наличием в ней как аморфных, так и кристаллических составляющих [7,14,15]. Доля последних растет в ходе метаморфизма, их образование с позиций представления о микроструктуре связывают с ростом плоских ароматизированных фрагментов (ламелей) за счет дегидрирования алициклических колец, дегидроциклизации алифатических «мостиков» и реакций конденсации с постепенным взаимным ориентированием этих фрагментов, образующих пачки из нескольких параллельных углеродных слоев. В обзоре [86] этот процесс иллюстрируется графически (рис. 3.15).

По характеру кривых на рисунке 3.15 можно заключить, что малометаморфизованные угли с содержанием углерода менее 80-85 % в большей степени характеризуются коллоидным, а не кристаллическим характером. Такие угли набухают при действии органических растворителей, а путем экстракции растворителями выделяется некоторое количество органического вещества, так называемого битума.

Коллоидные свойства ОМУ, во многом аналогичные свойствам полимеров, позволяют сделать вывод, что основная часть органического вещества угля представляет собой полимер нерегулярного строения. В таком полимере ароматизированные фрагменты (кластеры), включающие в свою структуру частично насыщенные и гетероциклические кольца, соединяются между собой «мостиками» из алифатических атомов углерода, кислородно-метиленовыми «мостиками», эфирными,

тиоэфирными и, возможно, иминовыми «мостиками». углерода в ламели (N), «аморфной» доли углерода (С, %) и средней длины С–С-связей от содержания углерода в углях [86].

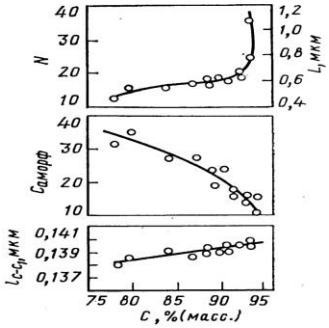


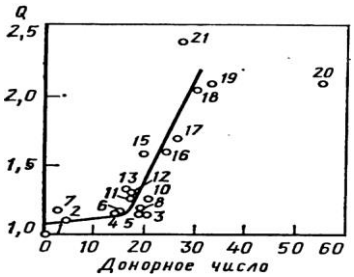
Рисунок 3.15. – Зависимость среднего диаметра ламелей (L), среднего числа атомов

Поскольку ароматизированные фрагменты имеют возможность взаимно ориентироваться, можно считать, что на ранних ступенях углефикации «мостики» достаточно длинны и допускают такую ориентацию. Сами фрагменты очень разнообразны, и для одного и того же угля в таком полимерном каркасе могут содержаться кольчатые включения с большим и малым числом циклов, с большим и меньшим числом алициклических колец, с включением гетероциклических колец или без них. Нерегулярность строения ОМУ и разнообразие кольчатых фрагментов доказывается обилием структур соединений, выделенных из продуктов деструкции ОМУ.

По мере углефикации, за счет реакций дегидрирования, дегидроциклизации и конденсации увеличивается, как указывалось выше, доля углерода ароматического характера, растет число ароматических колец в кольчатых кластерах. Одновременно меняется и надмолекулярная структура, идет ее постепенное упорядочение: атомы полимерного каркаса, имеющие избыточные положительные и отрицательные заряды, взаимодействуют друг с другом, образуя донорно-акцепторные связи (cross-linking), которые взаимно ориентируют кольчатые фрагменты и увеличивают жесткость полимерного каркаса. Так, постепенно

образуются ламели и пачки ламелей, диаметр которых увеличивается особенно быстро на последних стадиях углефикации, когда содержание углерода становится более 90 % (рис. 3.15). При этом «мостики» укорачиваются и становятся все более прочными, а функциональные группы элиминируются, остается лишь все уменьшающееся число наиболее стабильных гидроксидных (фенольного характера) и метальных заместителей.

Возвращаясь к коллоидным свойствам относительно малометаморфизованных углей, содержащих менее 80-85 % углерода, нужно отметить, что и набухание угля и количество битума, выделяемого при экстракции, сильно зависят от природы растворителей и тем выше, чем выше донорные или акцепторные числа этих растворителей [87,88], но не зависят от их растворяющей способности. На рисунке 3.16 показана зависимость интенсивности набухания битуминозного угля (С – 80,7 %; Н – 5,6 %; N – 1,9 %; S – 0,9 % выход летучих веществ – 39,5 %) от донорного числа растворителей [88].



1 – бензол; 2 – нитробензол; 3 – изопропиловый спирт; 4 – ацетонитрил; 5 – диэтиловый эфир; 6 – диоксан; 7 – нитрометан; 8 – метиловый спирт; 9 – н-пропиловый спирт; 10 – этиловый спирт; 11 – этилацетат; 12 – ацетон; 13 – метилацетат; 14 – метилэтнл- кетон; 15 – тетрогидрофуран; 16 – 1,2-диметоксиэтан; 17 – диметилформамид; 18 – диметил-сульфоксид; 19 – пиридин; 20 – этилендиамин; 21 – 1-метил-пирролидон (точки, соответствующие растворителям 9 и 14 отсутствуют; так как не определены донорные числа; Q = 10,2 для 9 и 9,45 для 14)

Рисунок 3.16. – Зависимость интенсивности набухания угля (отношение уровней слоя угля после и до набухания Q = h2/h1) от донорных чисел растворителей

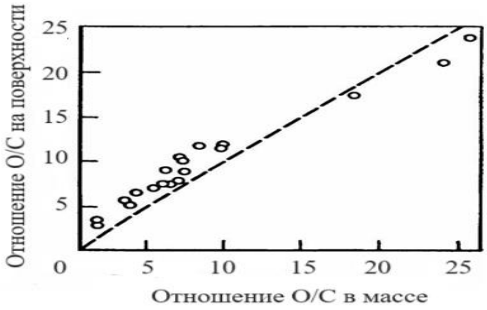


Рисунок 3.17. – Атомные отношения O:C в массе и на поверхности [95]

Как видно из графика рисунка 3.16, интенсивное набухание ОМУ имеет место в случае применения растворителей с донорным числом 16 и более. Это позволило выдвинуть гипотезу, что ОМУ помимо макромолекулярного каркаса содержит некоторое количество относительно низкомолекулярных веществ, не входящих в полимер. Именно они и дают вещество битума при экстракции. Поскольку битум экстрагируется в очень мягких условиях, лишь при температуре кипения растворителя, предполагать деструкцию связей C—O, C—N, а тем более C—C было бы неоправдано.

Польскими учеными [89] была выдвинута гипотеза, что мономолекулярные вещества, образующие битум, либо непрочно «прикреплены» к полимерному каркасу донорно-акцепторными связями, либо иммобилизованы в порах. Эта гипотеза объясняет зависимость выхода битума от донорных и акцепторных чисел экстрагента. Кроме того, набухание ОМУ тем более сильное, чем более активен растворитель, вызывает раскрытие пор и освобождает вещество битума, увеличивая его выход.

Но может быть и иной вариант: слишком полярный растворитель, хотя и раскрывает поры, но блокирует их, ассоциируясь с полимерным каркасом донорно-акцепторным взаимодействием [90,91]. Эти представления были подтверждены экспериментально: количество битума, выделяемого из набухшего угля (после набухания в течение 3 мес. привесы составили в случае пиридина – 58 %, тетрагидрофурана – 60 %, диметилформамида – 38 %), по сравнению с количеством битума из свежего образца

того же угля были меньше, если применялся полярный экстрагент, но больше в случае неполярного экстрагента, так как поры были доступные (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Взаимосвязь набухания и экстракции угля (выход летучих веществ 39,5 %) [91]

Растворитель		Температура экстракции, °С	Выход экстракта из угля,%		Отношение выхода экстрактов наб/св
набухания	экстракции		Набухшего	Свежего	
Придин	Тетрагидрофуран Диметилформамид	120 70	2,0 4,6	5,1 7,3	0,39 0,63
Диметилформамид	Тетрагидрофуран Пиридин	120 70	1,7 7,0	5,2 7,5	0,33 0,93
Тетрагидрофуран	Бензол	40	1,05	0,14	7,5
Пиридин	Эфир	25 25	0,95 1,00	0,13 0,7	7,3 14,3
Диметилформамид	Бензол	70	1,00	0,15	7,3

Таким образом, в надмолекулярной структуре ОМУ нужно различать неподвижную фазу – полимерный каркас и подвижную – битум, ассоциированный с первым или иммобилизованный в порах. Соотношение между ними, очевидно, зависит от степени метаморфизма. В работе [92] приведены данные, позволяющие по крайней мере полуколичественно разграничить эти фазы. С одной стороны, были использованы спектры ЯМР ^1H, обработка которых по методикам [93,94] дает это разграничение, с другой стороны, угли обрабатывались дейтерированным пиридином C_5H_5N—d5 и D_2SO_4, чтобы определить долю дейтерия в водороде битума. Спектральные данные показали, что в суббитуминозных углях в подвижную фазу входит от 18 до 25 % всего водорода ОМУ. Водород битума содержал от 31 % до 71 % дейтерия, но очень важно, что дейтерия было тем больше, чем больше водорода входило в подвижную фазу.

В битуминозном угле доля водорода в подвижной фазе составила только 10 %.

Представление о содержании в ОМУ подвижной фазы может быть дополнено сопоставлением свойств всей ОМУ и ее поверхностной части. Применение сканирующей рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяет охарактеризовать отношение количеств разных элементов к количеству углерода на поверхности и в массе. В работе [95] были сопоставлены 19 образцов углей от бурых до антрацита. Оказалось, что при высоких значениях отношения о/с на поверхности лежат ниже усредняющей линии (рис. 3.17), а при малых о/с (сильно метаморфизованные угли) – выше.

Данные рисунка 3.17 можно интерпретировать так, что в молодых углях несколько больше кислорода в массе, а в метаморфизованных – больше на поверхности. Это хорошо корреспондируется с изложенными выше данными, что последним элиминируется фенольный кислород.

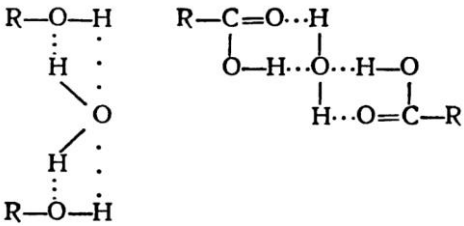
Аналогичные сопоставления свойств всей и поверхностной части ОМУ дают представление о распределении других гетероатомов и неорганических компонентов [95]: сера и азот в основном входят в массу (гетероатомы), хотя в двух углях больше серы на поверхности (молодые угли, группы —SH), алюминий и кремний концентрируются на поверхности, а железо – в массе. Это можно объяснить связыванием железа в основном с помощью карбоксильных групп, а алюмосиликатов – путем донорного взаимодействия с гидроксидными группами. Так как карбоксильные группы элиминируются легче всего, железо диспергируется во всей массе, частично превращаясь в FeS.

Алюмосиликаты, напротив, чаще выносятся на поверхность, так как фенольные гидроксиды устойчивы. Хлориды тоже концентрируются на поверхности, причем независимо от степени углефикации [95]. Это свидетельствует о том, что хлор вносится подземными засоленными водами уже после того, как процесс углефикации закончен [96]. Действительно, известно много месторождений так называемых засоленных углей, которые освобождаются от хлора промывкой водой или нагревом [96], т.е. хлор не связан с ОМУ прочно.

В Германии разработан процесс гидротермической обработки засоленных бурых углей [97]. позволяющий освободиться от хлора и одновременно осуществить искусственную углефикацию, т.е. элиминировать частично кислородсодержащие функциональные группы; процесс ведут при 32,5 МПа и 450 °С [97].

Вообще роль влаги (воды) в углях не ограничивается физической пропиткой ОМУ. Вода, как полярное соединение, может участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях. Это особенно характерно для углей ранних ступеней метаморфизма. Именно этим объясняется то, что бурые угли, как правило, содержат много воды.

В работе [98] сопоставлена влагоемкость бурых углей с содержанием в них карбоксильных и гидроксидных групп и показано, что данные коррелируют наилучшим образом при отношениях H_2O:HOOC = 2:1 и H_2O:OH = 1:1. Это указывает на участие воды в донорно-акцепторных взаимодействиях за счет образования водородных связей, например:



Участие воды в образовании донорно-акцепторных связей, в свою очередь, указывает на ее роль в ускорении процесса упорядочения ОМУ, т.е. в дальнейшей ее углефикации [98].

3.5. Общие сведения об ископаемых углях и методах их переработки

Ископаемые угли представляют собой природные полимеры, состав и структура которых меняется в зависимости от возраста угля. Высокомолекулярная структура угля состоит из ароматических, гидроароматических, гетероциклических и алифатических фрагментов, различных функциональных групп. Эти фрагменты связаны между собой разнообразными способами, в том числе посредством алифатических связей углерод—углерод, углерод—кислород, углерод—азот, углерод—сера. Для более молодых бурых углей характерно более высокое содержание гетероатомов (прежде всего кислорода) по сравнению с каменными углями, в составе которых преобладают конденсированные полиароматические фрагменты. Макромолекулы угольной структуры могут соединяться между собой с помощью электроно-донорно-акцепторных взаимодействий. Одна из возможных структур угля приведена на рисунка 3.18.

Из функциональных групп в угле обычно превалируют кислородсодержащие группы, входящие в состав фенолов, карбоновых кислот, спиртов, эфиров и карбонильных соединений.

Наряду с органической массой в ископаемом угле присутствует минеральная часть, представленная такими элементами, как кремний, алюминий, кальций, железо и другие. В целом состав ископаемых углей более сложен, чем нефти, и может существенно различаться даже в пределах одного угольного месторождения.

Целью большинства процессов химической переработки угля (за исключением получения углеродных материалов) является его преобразование в низкомолекулярные органические продукты, по возможности достаточно однородного состава. Превращения угля в более привычные для химика органические соединения достигается при термокаталитической обработке и воздействии различных реагентов.

В процессе нагревания в первую очередь разрываются наиболее слабые алифатические цепочки, которыми связаны

конденсированные ароматические структуры. Определяющий вклад в процесс деполимеризации бурых углей вносит разрыв связей углерод—кислород.

3.6. Физико-химические свойства и состав углей

Все угли состоят из органической массы и минеральной составляющей [99]. Органическая масса включает соединения углерода, водорода, кислорода, серы и азота. Негорючая часть угля состоит из влаги и минеральных веществ. Последние включают карбонаты, силикаты, фосфаты, сульфаты, сульфиды металлов (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Na^{+} и др.). Согласно квалификации, принятой в СНГ [100], угли делятся на три класса: бурые, каменные и антрацит. Известно [101], что химическая структура углей состоит из поликонденсированных ароматических колец, соединенных различными связями. В процессе карбонизации углей содержание ароматических колец увеличивается. С повышением степени метаморфизма угля более активно протекают процессы поликонденсации и уголь теряет основные характеристики, важные для процесса переработки: пластичность, растворимость и т.д. Химический состав ОМУ, содержание серы, влаги и золы в углях приведены в таблице 3.10.

Как следует из таблицы 3.10, в ряду: бурый уголь, каменный уголь, антрацит содержание углерода возрастает от 65 до 97 масс. %, а содержание кислорода уменьшается от 40 до 1 масс. %. Водород в угле связан с углеродом, кислородом, серой и азотом. Кислород входит в состав карбоксильных, гидроксильных, карбонильных, эфирных групп. Число карбоксильных групп уменьшается в зависимости от степени метаморфизма угля и практически отсутствует в каменном угле. Выход летучих веществ в расчете на горючую массу уменьшается от бурого угля к антрацитам. Содержание серы в углях колеблется в пределах 0,4-7,0 масс. %. В углях различают следующие формы серы: сульфатную, пиритную, органическую и элементную. Элементная сера в составе угля находится как в органической, так и в неорганической его части.

Таблица 3.10

Элементный состав и выход летучих веществ из твердых горючих ископаемых различной стадии метаморфизма[102]

Ископаемое	**Содержание, масс. % от ОМУ**					**Летучие вещества, масс. % от ОМУ не более**
	C	**H**	**N**	**S**	**O**	
Торфы	50,0-62,5	5,2-6,4	0,6-4,0	0,09-0,34	29,9-40,0	70,0
Бурые угли	65,0-79,4	4,5-6,6	1,3-1,9	0,4-3,5	11,2-29,1	50,0
Каменные угли (Донбасс)	76,0-95,0	3,4-5,7	0,8-1,6	1,0-2,5	1,5-17	8,0-42,0
Антрациты	91,0-97,0	1,3-3,0	0,1-1,3	0,8-1,5	1,0-2,0	8,0
Сапропели	49,0-60,0	60,0-9,0	2,0-5,7	0,3-3,0	25,0-41,0	60,0-85,0
Балхашит	69,0-76,0	10,0-11,0	0,6-1,0	0,6-1,0	12,0-21,0	
Богхеды (подмосковные)	72,0-79,0	9,0-10,0	0,8-1,0	2,9-3,0	8,0-16,0	48,0
Липтобиолиты: Подмосковные Ткибульские	 72,0-73,0 79,0-82,0	 6,0-7,0 7,0-10,0	 0,7-1,0 1,5-2,3	 2,0-3,0 1,5-2,3	 9,0-16,0 6,0-10,0	57,0
Горючие сланцы: Волжские Эстонские	 64,0-70,0 76,5-79,0	 7,0-8,0 9,0-11,0	 0,6-1,3 0,2-0,6	 2,0-7,0 0,5-2,0	 19,0-25,0 11,0-13,0	84,0-87,0

Различие элементного и группового состава органической массы и неорганических компонентов углей в значительной степени влияет на его физико-химические свойства. В соответствии с этим изучение элементного состава углей и выявление связи с их свойствами является важной практической задачей, решение которой позволяет выбрать наиболее рациональный технологический метод переработки углей с

целью получения синтетических жидких продуктов и сырья для химической промышленности.

Для выбора направлений эффективной переработки углей необходимо исходить из молекулярной структуры и надмолекулярного строения органической массы угля, а также химического состава его минеральной составляющей. Органическая масса угля является термодинамически неустойчивым природным веществом полимерного характера, нерегулярного пространственного строения, структурные единицы которого представлены в основном комплексами самоассоциированных образований (мультимеры) [103]. Ароматические структуры присущи ОМУ, но степень их конденсации невысока, а количество ограничено.

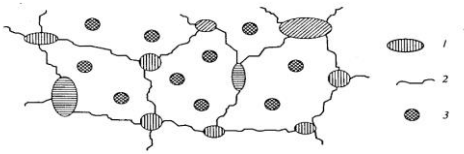
Следует помнить, что свойства углей, в конечном счете, целиком и полностью определяются их физической и химической структурой. Физическая структура отражает порядок построения сложных больших молекул. Все физические свойства и их изменения при нагревании, а также поведение угля в различных процессах обусловлены физической структурой угля.

Химическая структура углей даже одной степени углефикации показывает больше различий, чем сходства. Физическая же структура угля, наоборот, показывает больше сходства, чем различий, и закономерно изменяется со степенью углефикации. Большинство физических параметров показывают экстремальное значение содержания углерода при 85-90 масс.% [104], т.е. вблизи перехода от каменных углей к антрацитам. Измерение многих физических параметров угля проводилось с практической точки зрения. Так, в практике измельчения угля важны твердость, хрупкость, истираемость и сопротивление удару. Также всем углям в той или иной мере присуща пористость. Свободный объем и строение пор оказывают огромное влияние на поведение угля в различных процессах.

Химическое строение угля является объектом исследований более 100 лет. Использование множества физико-химических методов позволило получить обширную качественную и количественную информацию о природе структурных фрагментов органической массы угля.

Для оценки углей в качестве сырья для различных технологических процессов важно учитывать структуру и химические свойства их органической массы, так как именно этими факторами определяется реакционная способность углей.

В работе [105] строение ОМУ предлагается изображать в виде модели «гость–хозяин» (рис. 3.18), согласно которой угольные фрагменты представляют собой трехмерный полимер нерегулярного строения и образуют пространственный каркас – «хозяин». Внутри каркаса за счет межмолекулярных взаимодействий (в основном донорно-акцепторных) содержатся низкомолекулярные соединения – «гость». При экстракции в мягких условиях (до температуры кипения растворителя) извлекаются именно эти соединения («гость»). Процесс идет в основном без разрыва химических связей, причем, подбирая соответствующие растворители, удается извлечь до 70 масс. % таких органических веществ.



1 – ароматические и гидроароматические молекулы; 2 – алифатические и эфирные связи; 3 – малые молекулы.

Рисунок 3.18. – Модель строения угля

Процессы глубокой переработки ОМУ со степенью превращения до 95 масс. % требуют более жестких условий. Для моделирования этих процессов разработана модель среднестатистической структурной единицы ОМУ (рисунок 3.19), которая состоит из пяти основных фрагментов [106]:

Ar – ароматические конденсированные кольца (число колец колеблется в среднем от 1 до 5);

CA – циклоалкановые фрагменты;

X – функциональные группы (—OH, —COOH, —NH_2, —SH);

R – алкильные заместители (C_1–C_n);

M – мостиковые группы (—$(CH_2)_n$—, —O—, —O—CH_2—, —NH—, —S—).

В ряду метаморфизма соотношения структурных фрагментов меняются. Например, количество конденсированных колец Ar увеличивается, а M, R, X и CA – уменьшается.

Заслуживает внимание работа [107], в которой отмечена роль невалентных взаимодействии в строении ОМУ В качестве мостичных связей между кольчатыми фрагментами органического вещества углей рассматриваются эфирные —О— или кислород–метиленовые цепочки.

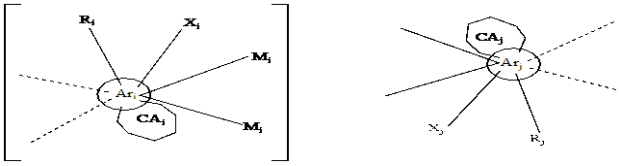


Рисунок 3.19. – Обобщенная модель органической массы угля

Состав минеральной части углей как внешней, так и внутренней сильно изменяется во времени за счет выщелачивания водой. Анализ золы Борзасского и Черемховского месторождений угля показал, что основную часть составляют SiO_2 – 60-65, Al_2O_3 – 16-23, Fe_2O_3 – 7-11, CaO – 2-4, MgO – 1,5-2,0, SO_3 – 1-4 масс. %. В угольной золе присутствуют также редкие элементы (германий от 0,01 до 0,5 масс. %), которые являются катализаторами при гидрогенизации, а также бор, кобальт (0,1-0,2), галлий (0,5), бериллий (0,1 масс. %). Возможно также наличие Ag, Au, Pt, Mo, Sn, Zr. Из 90 элементов, присутствующих в земной коре, 60 элементов встречаются в каменных углях. При гидрогенизации углей соли щелочных и щелочноземельных металлов являются ядами, а соединения Mo, Sn, Zr, Fe, Co, Ni – катализаторами [108].

В работе [109] изучена роль минеральных веществ угля при их гидрогенизации. Обнаружено активирующее действие минеральных веществ, особенно пирита как гетерогенного катализатора и как вещества, способствующего увеличению выхода сероводорода, который может действовать как гомогенный катализатор.

Таким образом, зная химический состав минеральной части углей, в некоторых случаях, гидрогенизацию можно осуществлять без дополнительного введения катализатора.

Более широко, в географическом смысле, химический состав углей приведен в таблице 3.11.

Как следует из таблицы 3.11, содержание углерода изменяется от 57,4 до 75,0 масс. %, водорода от 4,1 масс. % (Киякты, РК) до 5,6 масс. % (Ишикари, Япония). Содержание азота и серы во всех углях примерно одного состава, а для кислорода изменяется от 3,1 (Eucosow , США) до 34,6 масс. % (Ишикари, Япония). Широко варьируется содержание минеральной составляющей углей – от 3,6 до 15,2 масс. %. Содержание летучих для всех углей изменяется незначительно. Выход СЖП на ОМУ составил от 60,0 до 80,0 масс. % в зависимости от условий гидрогенизации.

Таблица 3.11

Химический состав углей различных месторождений

Страна	Месторождение	Химический состав, масс. %					Ad, масс. %	Wt, масс. %	Vdaf, масс. %	H/C масс. %	Лит-ра
		C	H	N	O	S					
Япния	Ишикари	57,4	5,6	2,1	34,	0,3	-	-	-	1,2	[196[
	Яллоури	67,2	4,3	1,0	27,3	0,24	-	-	-	0,8	[196]
	Тайхеио	76,9	6,4	1,3	-	0,3	14,8	-	-	-	[197]
США	Sainte-Fortaine	83,9	5,7	1,0	ΣO_2+S=7,8		2,4	-	37,5	-	[197]
	Faulguemont	79,2	5,3	1,1	ΣO_2+S=11,4		1,6	-	-	1,0	[198]
	Битоминозный (Eucasaw)	71	5,2	1,6	3,1	7,1	-	-	-	1,0	[199]
Россия	КАБ, Ирша-Бородинское месторождение	72	4,9	0,9	-	0,3	7,8	-	48,5	0,8	[200]
Казахстан	Экибастуз	76,84	5,0-6,0	-	2,2	0,5-0,8	34,0-47,0	5,0-11,0	26,0-27,0	-	[201]
	Шубаркуль	73	4,9	0,7	-	0,4	8,8	8,8	36,1	0,8	[201]
	Киякты	74	4,7	0,8	19,3	0,9	11,1	9,5	41,2	0,6	[202]
	Мамыт	73	4,7	-	-	0,3	10,3	9,0	34,8	0,8	[203]

Таким образом, химический состав, зольность, влажность и содержание летучих веществ зависит от месторождения угля. Эти факторы оказывают влияние на условия гидрогенизации углей и степень конверсии органической массы. Органическая масса углей, как было установлено при исследовании их структуры различными физико-химическими методами, неоднородна [111,112]. Предложена номенклатура гумусовых углей, состоящая из четырех макроскопических различающихся типов: витрен и кларен для блестящего угля, дюрен для матового угля и фюзен для мягких включений.

Согласно номенклатуре, принятой в СНГ для гумусовых углей [112], микрокомпоненты, каждый из которых морфологически сравнительно однороден, делятся на группы: витринита, фюзинита и лейптинита.

Витринит – блестящий уголь, однородная бесструктурная масса и теллинит (структурный витрен) с четкой структурой древесной ткани. Фюзинит – микрокомпонент, входящий в мягкие прослойки угля и характеризуемый клетчатой структурой с пустыми или заполненными минеральной частью обугленными клетками. Лейптинит – экзинит (споры), кутинит (кутикула), телинит (пыльца), резинит (смоляные тельца), суберинит (кутинизированные волокна). Микрокомпоненты группы лейптинита отличаются от витринита повышенным содержанием водорода и алифатического углерода по сравнению с ароматическим.

Как отмечается в [111], чем больше в угле витринита, тем больше процент ожижения ОМУ. Кроме того, наиболее благоприятным является соотношение С/Н в сырье от 8 до 16. Анализ литературных данных о пригодности углей различных месторождений для процесса гидрогенизации приведен в [112].

Заслуживает внимание работа [113], в которой показано, что основными показателями пригодности угля для гидрогенизации является степень метаморфизма (угли с отражательной способностью R0 от 0,30 до 0,85 масс. %, содержащие суммарный состав лейптинита не менее 80 масс.%, при атомном соотношении Н/С не более 0,6). Зольность угля должна составлять не более 12 масс.%. Эти угли содержат 65-85 масс. %

углерода и 6 масс. % водорода при выходе летучих веществ более 35 масс. %.

Выполнено специальное исследование по влиянию петрографического состава углей на выход продуктов гидрогенизации. Опыты проведены в 18 дм^3 автоклаве, частицы угля (1 кг) смешивались со стеклянной ватой, катализатор MoS_2 (1% от веса угля), давление водорода 2,0 МПа, максимальная температура 693 К. Результаты приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12

Влияние петрографического состава на выход продуктов гидрогенизации углей

Месторождение угля	Петрографический состав			Зола, масс. %	Летучие на ОМУ, масс. %	Химический состав, масс. %					Выход продуктов гидрогенизации, масс. %			
	Витринит	Экзинит	Инертенит			C	H	N	O	S	Жидкий гидрогенизат	Газообразные УВ	Органический остаток	Вода+H_2S+потери
Sainte-Fortaine	84	12	4	2,4	37,5	83,9	5,7	7,8	1,0	-	75	< 0,3	3,1	27,6
	53	41	6	1,3	53,7	84,4	7,2	6,7	-	-	74	< 0,3	4,6	27,1
	88	6	6	2,8	34,8	83,9	5,4	7,7	0,1	0,7	69	< 0,3	2,5	22,2
Faulguemont	74	18	8	1,6	39,6	79,2	5,3	11,4	1,1	-	56	< 0,3	9,0	35,0

Из анализа данных, приведенных в таблице 3.12, следует, что изменение состава витринита от 53 до 84 масс.% и экзинита от 12 до 41 масс. % первого месторождения практически не оказывает влияния на выход жидких продуктов гидрогенизации. Умень-

шение содержания витринита в угле второго месторождения приводит к уменьшению выхода жидких продуктов до 56 масс. %. Характерно также, что увеличение концентрации экзинита от 18 до 41 масс. % увеличивает выход летучих от 40 до 54 масс. %. В работе [114] приведены литературные данные о роли алкильных мостиковых связей в структуре углей при деполимеризации их в масла. С помощью реакции переалкилирования в структуре угля Канско-Ачинского месторождения определены алкильные мостиковые связи.

Обнаружена зависимость между активностью углей к переалкилированию и выходом жидких продуктов при гидрогенизации угля, что позволяет рассматривать эти связи, наряду с вышеуказанными характеристиками, как структурно-химический параметр оценки пригодности угля для гидрогенизации.

Петрографический состав углей – одна из основных характеристик, которая учитывается при создании сырьевой базы химической переработки угля. Характер зависимости параметров процесса гидрогенизации от петрографического состава углей ряда месторождений Канско-Ачинского бассейна изучен в работе [115]. Исследуемый уголь в смеси с катализатором и нефтяным остатком готовили в виде пасты и загружали в автоклав объемом 0,5 дм^3. Опыты проводили при температуре 698 К и начальном давлении 5 МПа. Катализаторы в виде водных растворов солей железа и молибдена были нанесены на сухой уголь методом пропитки. Результаты гидрогенизации приведены в таблице 3.13.

Из анализа данных, приведенных в таблице 3.13, следует, что результаты гидрогенизации изменяются в широком интервале значении: выход жидких продуктов изменяется от 63,5 до 89,6 масс. %, газообразных – от 5,0 до 19,3 масс. % в расчете на ОМП. Гидрогенизация угля Березовского месторождения с высоким содержанием микрокомпонентов группы витринита (94,0 масс. %) показала довольно высокий выход жидких продуктов (81,2 масс. %) и газа (9,3 масс. %). Угли с высоким содержанием микрокомпонентов группы инертинита (64,0 масс. %) (Абанское месторождение) показали сравнительно низкую степень превращения при гидрогенизации (68,1 масс. %) при высоком газообразовании (13,5 масс. %). При ожижении углей Донецкого

бассейна с высоким содержанием микрокомпонентов группы липтинита (76,0 масс. %) выход жидких продуктов составляет 89,6 масс. % при низком газообразовании 5,0 масс. %. По склонности к реакциям гидрогенизации в условиях рассматриваемого процесса петрографические компоненты можно расположить в следующей последовательности в порядке убывания: липтинит → витринит → инертинит, что подтверждается литературными данными [115,116].

Таблица 3.13.

Влияние петрографического состава на выход жидких продуктов при гидрогенизации углей

Месторождение угля	**Петрографический состав,масс. %**			**Выход продуктов, масс. % на ОМП**		
	Витринит,V	**Инертинит,I**	**Липтинит,L**	**Жидкие продукты**	**Вода**	**Газ**
пл. Надбайкальский	78,0	13,0	5,0	74,1	2,5	7,4
пл. Журинский	75,0	18,0	2,0	69,8	5,2	11,7
пл.Сычевский	66,0	30,0	2,0	63,5	3,0	19,3
Ирша-Бородинское	92,0	8,0	доли	73,7	4,9	13,8
Березовское	94,0	2,0	3,0	81,2	3,1	9,3
Итатское	70,0	27,0	2,0	71,5	5,8	15,4
Абанское	31,0	64,0	4,0	68,1	2,6	13,5
Донецкий	9,0	15,0	76,0	89,6	5,6	5,0

Из вышесказанного следует, что петрографический состав углей оказывает большое влияние на выход жидких продуктов при гидрогенизации углей. Однако, если принять во внимание, что даже в углях одного месторождения изменяется содержание влаги, минеральной составляющей, витринита, то трудно представить, чтобы выход жидких продуктов гидрогенизации был одним и тем же. Важно знать особенности химического строения, элементного состава, качественный состав

минеральной составляющей, что дает возможность определить реакционную способность углей в процессе ожижения.

Таким образом, петрографический состав углей оказывает сильное влияние на процессы гидрогенизации угля и, следовательно, на выход жидких продуктов и газообразование. Однако к настоящему времени вопрос взаимосвязи вещественного состава и структуры бурых углей с превращением их при ожижении остается недостаточно изученным. Поэтому при оценке пригодности бурых углей для процесса гидрогенизации важно знать особенности их структуры и структурные параметры, определяющие реакционную способность этих углей. Это такие параметры, как общее количественное содержание метиновых и метиленовых групп, СН-ароматических групп, содержание фенольных и карбоксильных групп, кислорода в неучтенной форме и углерода в конденсированной ароматической форме. Эти параметры оказывают влияние на степень превращения угля при гидрогенизации. Содержание углерода в CH_2— и СН–группах отражает содержание углерода в форме алкильных мостиковых и других алифатических и алициклических структурах, неучтенная форма кислорода включает кислород в сложных эфирных группировках и других мостиковых и циклических структурах. Эти структуры подвергаются деструкции в процессе гидрогенизации. Углерод в конденсированной форме при деструктивной гидрогенизации вступает во взаимодействие с водородом с образованием алифатических, алициклических и гидроароматических структур. Фенольные гидроксилы и карбоксильные группы приводят к образованию воды и диоксида углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ouchi K., Imata K., JamashitaJ. // Fuel. 1965. -Vol. 44.- P. 29.
2. Franz J.A., MorreyJ. R., Tingey G.L. et al. // Fuel. 1977. -Vol. 56.- P. 366.
3. Григорьева Е.А., Жарова М.Н., Зимина Е.С. и др. // Химия твердого топлива. 1983. -№ 1. -С. 114.
4. Nieman K., Richter U.B., Haenel M.W. // Erdö1 und Kohle-Erdgas-Petrochemie, 1981.-Bd. 34. -P. 307.
5. Nieman K., Richter U.B. // Fuel. 1982. -Vol. 61. -P. 423.
6. Kuhlman E., Boerwinkle E., Orchin M. // Fuel. 1981. -Vol. 60.- P. 1002.
7. Yoshida T., Nakata Y., Yoshida R. et al.//Fuel. 1982. -Vol. 61. -P. 824.
8. King H.H., Stock L.M. // Fuel. 1982. -Vol. 61. -P. 1172.
9. Benjamin B.M., Raaen V.F., Maupin P.H. et al. // Fuel. 1978. -Vol. 57. -P. 269.
10. King H.H., Stock L.M. // Fuel. 1984. -Vol. 63. -P. 810.
11. Stein S.E. Chemistry of Coal Conversion // Ed. P. H. Schlosberg. N.-Y.: Plenum Press, -1985. -P. 13.
12. Cassidy P.J., Jackson W.R., Larkins F.P. // Fuel. 1983. -Vol. 62. -P. 1404.
13. Калечиц И.В., Коробков В.Ю., Григорьева Е.Н. и др. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. -Т. 32.-№ 1. -С. 113.
14. Коробков В.Ю., Григорьева Е.И., Быков В.И., Калечиц И.В. // Химия твердого топлива. 1987. -№ 5 и 6.
15. Furimsky E. // Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie. 1983. -Bd. 36. -P. 518.
16. Attar A., Messenger L.R. // Chem. Eng. Commun. 1983. -Vol. 20. -P. 53.
17. Gertenbach D.D., Baldwin R.M., Bain R.L. et al. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel. 1979. -Vol. 18. -P. 102.
18. Sondreal E.A., Wilson W.G., Stenberg V.I. // Fuel. 1982. -Vol. 61. -P. 925.
19. Cronauer D.C., Jewell D.M., Shah Y.T. et al. // Ind. End. Chem. Fund. 1979. -Vol. 18. -P. 153.
20. Allen D.T., Gavalas G.R. // Fuel. 1984. -Vol. 63. -P. 586.
21. Virk P.S. // Fuel. 1979. -Vol. 58.- P. 149.
22. Klein M., VirkP. S. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1983. -Vol. 22. -P. 35.
23. Simmons M.B., Klein M.T. // Ind. Eng. Chem., Fund. 1985. -Vol. 24. -P. 55.
24. Vernon L.W. // Fuel. 1980. -Vol. 59. -P. 102.
25. Stein S.E. // Fuel. 1980. -Vol. 59. -P. 900.
26. Miller R.E., Stein S.E. // J. Phis. Chem. 1981. -Vol. 85. -P. 580.
27. Schlosberg R.H., Ashe T.R., Pancirov R.J. et al. // Fuel. 1981. -Vol. 60. -P. 155.
28. Sato Y., Yamakawa T. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1985. -Vol. 24. -P. 12.
29. McNeil R.I., Young D.C., Cronauer D.C. // Fuel. 1983. -Vol. 62. -P. 806.
30. Franz J.A., Camaioni D.M. // Fuel. 1980. -Vol. 59. -P. 804.
31. Poutsma M. L. // Fuel. 1980. -Vol. 59. -P. 335.
32. Collins C.J., Roark W.H., Raaen V.F. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. -Vol. 101. -P. 1877.
33. Гоникберг М.Г. Химическое равновесие. Скорость реакций при высоких давлениях. М.: Химия, 1969. -С. 370-378.

34.Petrakis L., Grandy D.W., Jones G.L. // Fuel. 1982. -Vol. 61. -P. 21.
35.Kim S.S., Jarand M.L., Durai-Swamy K. // Fuel. 1982. -Vol. 61. -P. 1124.
36.Kuhn R., Neugebauer W. // Monatsh. Chem. 1963. -Bd. 94. -P. 16.
37.Solomon P.R., Hambler D.C. Chemistry of Coal Conversion // Ed. R. H. Schlosberg. N.-Y.: Plenum Press. 1985. -P. 121.
38.Curran G.P., Struck R.T., Gorin E. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel. 1967. -Vol. 6. -P. 166.
39.КалечицИ.В., ШейндлинА.Е., ШпильрайнЭ.Э. идр.Proceedings of the XI World Petr. Cong. N.-Y.: J. Wiley and Son. 1984. -Vol. 4. -P. 275.
40.Vernon L. // Fuel. 1982. -Vol. 61. -P. 1020.
41.Рапопорт И.Б. Искусственное жидкое топливо. М.: Гостоптехиздат, 1955. -248 с.
42.Shadle L.J., Given P.H. // Fuel. 1982. -Vol. 61. -P. 972.
43.Thyrion F.C. // Bull. Soc. Chim. France. 1981. -P 2 -No 9-10.- P. 393.
44.Bar tie K.D., ZanderM. // Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, 1983. -Bd. 36. -P. 15.
45.Платонов В.В., Клявина О.А., Прокофьев Е.Е. и др. // Химия твердого топлива. 1983. -№ 6. -С. 75.
46.WeinbergV.A., YenT.F., DuBoisMurphyP., GersteinB.C. // Carbon. 1981. -Vol. 21. -No2. -P. 149.
47.Schwager I., Farmanian P.A., Kwan J.T. et al. // Anal. Chem. 1983. -Vol. 55. -P. 42.
48.Whitehurst D.D., Butrill S.E., Derbyshire F.J. et al. // Fuel. 1982. -Vol. 61. -P. 994.
49.Маринов С., Лазаров Л. // Проблемы изучения химической структуры углей. М.: НИИТЭХИМ. 1983. -35 с.
50.Marzec A., Sabkowiak M. // Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie. 1981. -Bd. 34. -P. 38.
51.Szeliga J., Marzec A. // Fuel. 1983. -Vol. 62. -P. 1229.
52.Jurkiewicz A., Marzec A., Idziak S. // Fuel. 1981. -Vol. 60. -P. 167.
53.Marzec A., Kisielow W. // Fuel. 1983. -Vol. 62. -P. 977.
54.Pajak J., Marzec A. // Fuel. 1983. -Vol. 62. -P. 979.
55.Marzec A., Jurkiewicz A., Pislewski N. // Fuel. 1983. -Vol. 62. -P. 996.
56.Yokono T., Sanada Y. // Fuel. 1978. -Vol. 57. -P. 334.
57.Webster D.S. // Fuel. 1979. -Vol. 58. -P. 295.
58.Perry D.L., Grint A. // Fuel. 1983. -Vol. 62. -P. 1024.
59.Hodges N.J., Ladner W.R., Martin T.G. // J. of the Inst. of Energy. 1983. -Vol. 56. –No 428. --P. 158.
60.Schumann B., Müller W., TagungI. Karbochemie. Kurzrefate, 24-28.02.1986. P.17. Berlin. Inst. Für. chem. Techn. 1986.
61.Святец И.Е., Агроскин А.А. // Химия твердого топлива. 1983. -№ 5. -С. 16.
62.Мухленов И.П. Основы химической технологии. – М.: Наука, 1991. – 463 с.
63.Уайтхерст Д.Д., Митчелл Т.О., Фаркаши М. Ожижение угля. – М.: Химия, 1986. – 254 с.

64.Пэрэушану В., Коробя М., Муска Г. Производство и использование углеводородов. – М.: Химия, 1987. – 288 с.

65.Платонов В.В., Савченко В.Е., Лисуренко А.В., Проскуряков А.В. Химический состав органической массы бурого угля Перяславского месторождения Канско-Ачинского бассейна // Химия твердого топлива. – 2000. – №2. – С. 13-23.

66.Кричко А.А., Галкина А.А., Титова Т.А., Пчелина Д.П. Гидрогенизация угля – состояние и перспективы // Химия твердого топлива. – 1978. – №4. – С. 53-63.

67.Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. – М., 1990. – 288 с.

68.Haenel M.W., Golin G., Zander M. Erdol, Erdgas, Kohle // Bd. – 1989. – S. 71-131.

69.Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Обобщенная модель структуры органической массы угля // Химия твердого топлива. – 1994. – № 4. – С. 14-27.

70.Гагарин С.Г. Роль невалентных взаимодействий в надмолекулярной структуре ископаемых углей // Кокс и химия. – 1998. – № 1. – С. 24-31.

71.Петровская Л.К., Гюльмалиев А.М., Головин Г.С. Зависимость глубины превращения органической массы угля от содержания микроэлементов // Химия твердого топлива. – 1994. – № 6. – С. 105-109.

72.Ривера-Утрелья Ж., Малдонадо-Одар Ф. Ж., Морено-Кастилья К. и др. Влияние пористой структуры и минеральных веществ на показатели гидрогенизации углей // Химия твердого топлива. – 1999. – № 1. – С. 45-59.

73.Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. – М.: Недра, 1975. – С.159.

74.Еремин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А. Петрография и физические свойства углей. – М.: Недра, 1980. – С. 263.

75.Амосов И.И., Тан Сю-и. Стадия изменения углей и парагенетические отношения горючих ископаемых // Изв. АН СССР. – 1961. №2. - С.118.

76.Ермагамбетов Б.Т., ЛапидусА.Л. Ожижение угля связанным водородом. – Алматы: Баспа, 1990. – С. 89.

77.Цикарев Д.А., Шулековская Л.В., ЕреминИ.В. Петролого-генетические признаки пригодности углей для получения синтетического жидкого топлива // Химия твердого топлива. – 1989. – № 2. – С. 3-8.

78.Григорьева Е.А., Лесникова Е.Б. и др. Структурно-химический показатель оценки пригодности угля к гидрогенизации // Химия твердого топлива. – 1989. – № 3. – С. 7-11.

79.Артемова Н.И., Касаточкина Л.И., Чижевская В.Р. и др. О влиянии петрографического состава углей на их гидрогенизацию // Химия твердого топлива. – 1989. – № 4. – С. 75-79.

80.Stuver W., Wagner R. New Catalyst Resins and their applications // eds A.G. Bayer. – Heverkusen, 1988. – P. 3-5.

81.Inada A., Miki K., Sato Y., Yamakana T. Ожижение углей Тайхео в трубчатом реакторе при небольшом времени пребывания // J. Soc. Jap. – 1984. – Vol.12. – P. 781-789.

82.Гагарин С.Г., Скрипченко Г.Д. Современные представления о химической структуре углей // Химия твердого топлива. – 1986. – № 3. – С. 3-14.

83.Kuhlmann Erv. J., Jung Disk Y. Coal league faction using a hydrogenated creosot oilsolvent. H-atom transferfrom hydrogen donor components inthe solvent // Fuel. – 1985. – Vol. 13, № 11. – P.1552-1557.

84.Цодиков М.В., Передерий О.В., Грожан М.М. Исследование формирования никельсодержащего катализатора гидрогенизации бурого угля // Химия твердого топлива. – 1989. – № 5. – С. 35-38.

85.Сертификат лабораторного топлива КазНИИЭ (центральная лаборатория «Центркazгеология»). – Караганда, 1999. – 199 с.

86.Мусаева А.Ж., Ешова Ж.Т., Каирбеков Ж.К. Физико-химические свойства и гидрогенизационная способность угля Кияктинского месторождения Центрального Казахстана // Вестник КазГУ. Серия химическая. – 2001. – № 2(22). – С. 22-24.

87.Каирбеков Ж.К., Зорикова Н.В., Якупова Э.Н., Ахметтаев К.Д., Оразбаев М.Е. Исследование физико-химических свойств Мамытского угля // Тезисы Межд. конф. по аналитической химии. - Алматы, 2001. – С.22.

88.Ж.К.Каирбеков. Технология нового поколения производства жидких продуктов из угля (обзор) // Вестник КазНУ. Посвящается 100-летию выдающегося ученого – основателя каталитической химии в Казахстане, Героя Социалистического Труда, академика Сокольского Дмитрия ВладимировичСа, Алматы, 2010, -№2 (58). -С. 40-45.

89.В.А.Ковтунец, А.И. Купчишин, Ж.Т. Ешова, Ю.А. Рябикин, О.В. Зашквара.Радиационные процессы в бурых Казахстанских углях // Радиационные процессы. Межвузовский сборник научных трудов. – Алматы, 2002. – С. 103-106

90.Н. Жалгасулы, В.И. Галиц, Е.А. Аубакиров, Ж.А. Алдангаров. Повышение эффективности и использования бурых углей // Сб.науч.трудов ИГД им. Д.А.Кунаева под общей ред.д.т.н., проф.С.Ж.Галиева. – Т.63. – Алматы, 2002. – С.213-219

91.В.А Ковтунец, А.И. Купчишин. Физико-химические исследования облученных углей. Организация структур в открытых системах. // Тезисы докладов 6-ой Международной конференции. – Алматы. – 21-24 октября. – 2002. –С. 83-84

92.Е.А. Аубакиров, В.А. Ковтунец, А.И. Купчишин, А. Аблайхан. Процессы гидрогенизации угля при помощи радиационного излучения для повышения выхода жидких продуктов // Изв. Нац. Академии наук РК. 2003 г. №2. – С. 57-64

93.К.А.Жубанов, В.А. Ковтунец, А.И. Купчишин. Физико-химические исследования облученных бурых Казахстанских углей // Проблемы эволюции открытых систем. 2003 г. Вып.5. т.2. С. 144-148

94.Е.А.Аубакиров, Мылтықбаева Ж.К. Көмірді каталитикалық гидрогендеу процесіне озонның әсері // Органикалық синтез, электрохимия және катализдің қазіргі мәселелері атты халықаралық ғылыми-практикалық конференция.– Қарағанды, 2006. – 272-275 бб.

95.Ж.К. Каирбеков., Е.А. Аубакиров., Б.С. Сманова., В.А. Голодов. Влияние предварительной химической обработки на гидрогенизацию угля куньминского месторождения // Вестник КазНУ. Сер. хим. №5.,- 2006

96.Ж.К. Каирбеков., Е.А. Аубакиров., Б.С. Сманова., В.А. Голодов. Влияние механохимической обработки на выход моторного топлива из угля куньминского месторождения // Вестник КазНУ. Сер. хим. №5., -2006

97.Ж.К. Каирбеков, Е.А. Аубакиров, Ж.К. Мылтыкбаева, Б. Муканов. Озонолиз в переработке угля // Вестник КазНУ. Сер. хим. №5., -2006

98.Ж.Т.Ешова., Ж.К.Каирбеков., К.Б.Мусабеков // Влияние методов активации на выход жидких продуктов из бурого угля // Вестник КазНУ. Сер. хим. №5., -2006

99.А.И.Купчишин., Ж.Т.Ешова, Ж.К.Каирбеков., Ю.А.Рябикин. Влияние электронного облучения на процессы гидрогенизации угля // Вестник КазНУ. Сер. хим. №5., -2006

100. Каирбеков Ж.К., Сманова Б.С., Мылтыкбаева Ж.К., Есеналиева М.З. Влияние озонолиза на процесс гидрогенизации угля // Международная конференция «Глубокая переработка углеводородного сырья, экологическая проблема». Вестник КазНУ. Сер. хим–№3. -С. 38-41.

101. Ж.Т. Ешова, Ж.К.Каирбеков. Исследование влияния механохимической обработки на процесс гидрогенизации угля // Вестник КазНУ. Посвящается 100-летию выдающегося ученого – основателя каталитической химии в Казахстане, Героя Социалистического Труда, академика Сокольского Дмитрия Владимировича, Алматы, 2010.-№2 (58). -С. 71-76.

102. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. I. – С.-Пб.: АНО НПО «Мир и семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – С. 498-500.

103. Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., М. Ордаханова. Комплексная переработка угля. Международная конференция «VI Нефть и газ» – 2009, 18-22 апрель. С. 86.

104. Каирбеков Ж.К., Джелдыбаева И.М., Суймбаева С., Мылтыкбаева Ж.К. Получения моторных топлив из угля // Международная конференция «VI Нефть и газ» – 2009, 18-22 апрель. -С. 89.

105. Зайденварг В.Е. Производство и использование водоугольного топлива. М.: Изд-во Акад. горн.наук, 2001. -173 с.

106. Трубецкой К.Н. Проблемы внедрения водоугольного топлива в России // Уголь. 2004. -№ 9.- С. 41-46.

107. Трубецкой К.Н. Стратегия развития угольных энергоресурсов России и экологически чистых технологий их освоения // Экономическая стратегия. 2002. -№ 3. -С. 23-28.

108. Горлов Е.Г. Повышение качества водоугольных суспензий из углей Канско-Ачинского бассейна баротермической обработкой // Химия твердого топлива. 1996. -№ 2. -С. 42-47.

109. Химические вещества из угля. // Под ред. Ю. Фальбе. М.: Химия, 1980. -619 с.

110. Probstein R.F., Hicks R.F. Synthetic fuels. New York: McGrow-Hill. 1982. -490 P.

111. Baughman G.L. Synthetic Fuels Data Handbook. Denver: Cameron Engineers Inc., 1978.

112. Чуханов З.Ф. Некоторые проблемы топлива и энергетики. М.: Изд-во АН СССР, 1961. -478 с.

113. Чуханов З.Ф., Тер-Оганесян Г.К., Старостина Н.Г. // Доклады АН СССР. 1983. Т. 272. -№ 5. -С. 1186-1189.

114. Дукенбаев К.Д. Энергетика Казахстана и пути ее интеграции в мировую экономику. – Алматы: Наука, 1996. – С.530.

115. Дукенбаев К.Д. Энергетика Казахстана. Движение к рынку. – Алматы, 1998. - 584 с.

116. Платонов В.В., Клявина О.А., Касимцева Т.В. и др. Структура углеводородов первичных смол бурого угля Канско-Ачинского бассейна // Химия твердого топлива. – 1988. – № 2. – С. 43-52.

ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ УГЛЕЙ МАМЫТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

4.1.Определение физико-химических свойств Мамытского угля
4.2.Применение модифицированных железосодержащих катализаторов и предварительного озонирования угля месторождения Мамыт при гидрогенизации
4.3. Влияние механохимической активации и γ-радиации на глубину каталитической гидрогенизации угля
4.4.Углеводородный состав продуктов каталитической гидрогенизации угля
4.5.Кинетика и термодинамика процесса гидрогенизации угля Мамытского месторождения
4.6.Исследование кинетики и термодинамики гидрогенизации угля Мамытского месторождения методом равновесно-кинетического анализа
4.7.Схема маршрута процесса гидрогенизации Мамытского угля
4.8.Определить характеристики исходных и гидроочищенных угольных дистиллятов с т.кип. до 180 °С
4.9. Исследование содержания фракции бензина из угольных дистиллятов методами ЯМР и ИКС
4.10.Определить характеристики исходных и гидроочищенных угольных дистиллятов с т.кип. 180-360 °С
4.11. Кинетика реакций гидроочистка угольных дистиллятов с т.кип. 180-360 °С
4.12.Тепловой эффект реакций гидроочистки угольных дистиллятов с т.кип. 180-360 °С

4.1. Определение физико-химических свойств Мамытского угля

Для оценки углей в качестве сырья для различных технологических процессов важно учитывать физико-химических свойств и структуру их органической массы, так как именно этими факторами определяется реакционная способность углей, в частности в процессе каталитической гидрогенизации с целью получения синтетических жидких топлив.

Физико-химические свойства и химическое строение углей является объектом исследований более 100 лет. Использование множества физико-химических методов позволило получить обширную качественную и количественную информацию о природе структурных фрагментов органической массы угля.

Заслуживает особого внимания изучение угольных месторождений, которые могли бы рассматриваться как перспективные для получения из них синтетического жидкого топлива. Одним из показателей оценки пригодности угля для гидрогенизации является стадия метаморфизма (углефикация) и петрографический состав. В выборе исследования первоочередное значение уделялось углям с невысокой зольностью (13 %), с небольшим содержанием фюзенированных компонентов [1].

На протяжении последних лет в НИИ НХТиМ ведутся исследования по определению физико-химических свойств и структуры углей различных месторождений Республики Казахстан. В настоящей работе впервые изучены физико-химические характеристики и элементный состав угля месторождения «Мамыт» (таб.4.1).

По Рапопорту [2] пригодными для процесса гидрогенизации являются те угли, у которых соотношение C:H колеблется от 8 до 16, а соотношение 100 H:C в пределах 5,4-9,0; выход летучих веществ на горючую массу угля не ниже 35-36 %.

Таким образом, исходя из полученных данных (C:H=15,5; 100H:C=6,45; $V^{Г}$=-35 %), следует, что Мамытский уголь пригоден для процесса ожижения с целью получения синтетических жидких продуктов.

Таблица 4.1

Физико-химические характеристики угля Мамытского месторождения

Характеристики	Показатели
Влага общая, рабочего состояния (W^P, %)	9,00
Влага аналитической пробы (W^A,%)	3,03
Зола сухого состояния (A^C,%)	11,31
Зола рабочая (A^0,%)	10,31
Летучие горючие ($V^Г$, %)	34,82
Углерод общий сухого состояния (C^{daf}, %)	73,06
Водород общий сухого состояния (H^{daf}, %)	4,71
Сера общая сухого состояния (S^d, %)	0,34
Теплота сгорания высшая аналитическая (Q^{AB}, кДж/моль)	29,2
Теплота сгорания высшая рабочая (Q^{PB}, кДж/кг)	28,0
Теплота сгорания низшая рабочая (Q^{PH}, кДж/кг)	26,8
С/Н	15,5
100 Н/С	6,45

Как видно из таблицы 4.1, содержание влаги в Мамытском угле 9 %. Минеральной составляющей – 10-11 %. Эти пределы признано считать оптимальными для ожижения углей. Положительным моментом можно считать невысокое содержание серы – 0,34 %.

Как уже говорилось выше, кроме основных физико-химических свойств и элементного состава угля необходимо исследование термодинамических характеристик исходного сырья.В связи с большим практическим значением темплоемкости твердых горючих ископаемых в последнее время проведены многочисленные исследования, в результате которых получены данные, характеризующие свойства различных ископаемых углей [3,4].

Теплоемкость Мамытского угля исследовали в интервале температур 298,15-423 К на калориметре ИТ-С-400. Термохимические расчеты теплоемкости Мамытского угля проводили для его различных фазовых составляющих: 1) органическая масса (ОМУ) + влага + минеральная часть; 2) ОМУ + влага; 3) ОМУ. Ниже, в таблице 4.2 приведены

экспериментальные температурные зависимости темплоемкостей для различных фазовых частей угля 1 и 2.

В последнее время элементный анализ углей очень часто выражают не в весовых процентах, как это обычно принято а в атомных соотношениях по методу Григорьева [5], а также Д.ван-Кревелена [6]. В работах [7,8] была сделана попытка представить структурные формулы веществ углей разной степени метаморфизма, используя значения элементного состава в атомных соотношениях. Следует сказать, что эти попытки не увенчались успехом, главным образом из-за того, что элементный состав не отражает особенностей молекулярной структуры даже петрографически однородных веществ углей.

На основании элементного состава нами выведена условная формульная единица углеводородной части угля Мамытского месторождения, которое описывается в виде C_6H_5 [9]. Вывод условных формульных единиц необходим для того, чтобы в дальнейшем удельные теплоемкости переводить в условно мольное выраженное. Без того перевода трудно использовать полученные результаты для термодинамического анализа процесса гидрогенизации и других реакций с участием угля.

Таблица 4.2.

Теплоемкость Мамытского угля с учетом влаги и минеральных примесей 1) и без учета минеральных примесей 2)

Т, К	**СР, Дж $К^{-1}$ $г^{-1}$ (1)**	**Ср, Дж $К^{-1}$ $г^{-1}$(2)**
298	0,83±0,04	0,89±0,05
323	1,23±0,04	1,35±0,04
348	1,52±0,06	1,67±0,05
373	1,53±0,02	1,68±0,02
398	1,93±0,03	2,12±0,04
423	2,90±0,04	3,19±0,03

Полученные данные теплоемкости Мамытского угля при 323 К (табл.4.3) очень близки к литературным данным аналогичных углей [10].

Таблица 4.3

Удельная (Ср) и мольная (Ср0) теплоемкость ОМУ Мамытского угля

Т, К	Ср ± δ, Дж $К^{-1}г^{-1}$	Ср0 ± Δ0 , Дж $К^{-1}моль^{-1}$
298	1,10±0,05	84,67±17
323	1,53±0,03	117,67±8
348	1,88±0,05	144,81±10
373	1,90±0,05	146,01±12
398	2,39±0,04	184,01±16
423	3,60±0,05	277,33±10

Из таблицы 4.3. следует, что значения теплоемкости угля увеличиваются в повышением температуры. На основании экспериментальных данных по значениям Ср0 (Дж $К^{-1}$ $моль^{-1}$) вычислены уравнения температурной зависимости теплоемкости Ср≈ f (t) (Дж $К^{-1}$ $моль^{-1}$) для условной формульной единицы углеводородной части угля в интервале 323-423 К в виде полинома $Ср=а+вТ+сТ^{-2}$. Для этого решали систему линейных уравнений в тремя неизвестными:

$$\begin{aligned} Ср(Т_1)&=а+вТ_1+сТ_1^{-2} \\ Ср(Т_2)&=а+вТ_2+сТ_2^{-2} \\ Ср(Т_3)&=а+вТ_3+сТ_3^{-2} \end{aligned} \qquad (4.1)$$

Данное уравнение , называемое уравнением Майера-Келли, лучше, чем другие виды эмпирических зависимостей Ср от Т, работает в области высоких температур. Это связано с тем, что вклад третьего члена в общую сумму уменьшается. При этом исследуемая зависимость становится почти линейной, а при сравнительно низких температурах третье слагаемое согласуется с опытными данными. Это уравнение применимо для описания температурной зависимости твердых тел, т.к. оно отвечает более сложной зависимости Ср (Т), чем линейная.

Рассчитанная температурная зависимость теплоемкости для Мамытского угля имеет вид:

$$Ср=-425,597+1,4665Т+7325*10^{3}Т^{-2}$$

На основании полученной температурной зависимости теплоемкости нами определены температурные зависимости термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, Ф** (Т) в интервале 298-423К.

Известно [11], что зависимость теплового эффекта процесса от температуры описывается уравнением Кирхгоффа:

$$\partial \Delta H = Cp \partial T \quad (4.2)$$

$$\partial \Delta S = \frac{\partial \Delta H}{T} + \frac{Cp \partial T}{T} \quad (4.3)$$

При интегрировании выражения (4.3) получаем:

$$\int_{T1}^{T2} \partial S = \int_{T1}^{T2} \frac{Cp}{T} \quad ST - S^0T = \int_{T1}^{T2} \frac{Cp \partial T}{T} \quad (4.4)$$

Из равенства (4.4):

$$S^0T = St + \int_{T1}^{T2} \frac{Cp \partial T}{T} \quad (4.5)$$

Последнее уравнение можно представить в следующем виде:

$$ST = S^{298} + \int_{298}^{T_2} \frac{a + bT + cT^2}{T} \quad (4.6)$$

S^0 (298) определяли на основе принципа аддитивности термодинамических функций S^0 (298,15) углерода и водорода [12,13].

Интегрируя уравнение (4.6), мы получаем изменение энтальпии:

$$H^0(T) - H^0(298) = \int_{T_1}^{T} Cp(T) \partial T = \int_{298}^{T} (a + bt + cT^{-2}) \partial T \quad (4.7)$$

По выше перечисленным данным вычисляем функцию приведенного термодинамического потенциала Ф** (Т):

$$Ф^{**}(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) + H^0(298,15)}{T} \quad (4.8)$$

Функция Ф**(Т) более соответствует системе современных термодинамических справочников, базовой температурой в которых является температура 298,15 К. Приведенный термодинамический потенциал позволяет рассчитывать изменение свободной энергии Гиббса по формуле:

$$G^0(T)=H^0(298,15)-T\Delta\ Ф^{**}\ (T) \qquad (4.9)$$

В таблице 4.4 приведены результаты термохимических расчетов температурных зависимостей термодинамических функций для условной формульной единицы исследуемого угля.

При термодинамическом анализе большинство практических вопросов решается при ряде упрощающих допущений относительно свойств и структуры этих систем. Такой прием на начальных стадиях исследований общепринят [9,14]. Он продиктован не только стремлением к упрощению, но часто и отсутствием ряда исходных данных на современном уровне знаний.

Таблица 4.4

Термодинамические функции Мамытского угля

Т,К	**ΔS (Т), Дж/моль$^{-1}$К$^{-1}$**	**Н (Т)-Н (298,15), Дж/моль$^{-1}$**	**Ф** (Т), Дж/моль$^{-1}$К$^{-1}$**
323	17	2646	8,8
348	27	5907	10,0
373	39	10178	11,7
398	51	14651	14,2
423	64	20448	15,7

Таким образом, нами впервые определены элементный состав, а также на основания экспериментальных данных теплофизических свойств определены физико-химические свойства и термодинамические показатели угля Мамытского месторождения, что позволило сделать вывод о пригодности исследуемого угля для получения синтетических жидких продуктов.

4.2. Применение модифицированных железосодержащих катализаторов и предварительного озонирования угля месторождения Мамыт при гидрогенизации

Преобладание запасов углей над остальными видами органического сырья позволяет считать их наиболее перспективным источником для производства жидких, газообразных и твердых синтетических топлив, а также – для получения химических веществ. Поскольку запасы нефти и газа, даже с учетом открытия новых месторождений, необратимо истощаются, постоянно возрастает себестоимость их добычи и транспортировки, актуальной становится проблема применения альтернативных видов сырья, к которым относится уголь, для получения синтетического жидкого топлива [15-16].

Особую актуальность приобретают исследования, направленные на разработку научных основ процессов и технологий гидрогенизации третьего поколения, а также установление взаимосвязи между структурой углей и повышением их реакционной способности различными физико-химическими методами в процессах их гидрогеннзацион-ной переработки.

С этой целью предлагаются новые подходы, основанные на использовании предварительной механохимической, радиацион-ной и озонной активации углей [17-20], применении в процессе дешевых и малодефицитных железорудных катализаторов, а также Н-доноров или органического сырья с повышенным содержанием водорода (высококипящие фракции нефти, синтетические полимеры и др.).

В данной работе изучено влияния состава катализаторов, модификации катализаторов элементарной серой, предвари-тельного озонолиза и γ-радиации для повышения реакционной способности угля месторождения Мамыт при процессе гидрогенизации.

В качестве исходного сырья в работе применяли уголь Мамытского месторождения Республики Казахстан со следующими физико-химическими характеристиками: W^a=3,03 %, Wp=9,00 %, Ac=11,31 %, A_0=9,31 %, $V^Г$=34,82 %, C^{daf}=73,06 %, H^{daf}=4,71 %, S^d=0,34 %, Q^{AB}=29,2 кДж/моль, Q^{PB}=28,0 кДж/моль,

Q^{PH}=26,8 кДж/моль.Отражательная способность витринита (Ro) была равна 0,51 %. Незначительное содержание золы (9,31 %) и достаточно высокое содержание водорода (4,71 %) позволяют рассматривать уголь Мамытского месторождения как благоприятное сырье для гидрогенизационной переработки в жидкое топливо.

В химическом составе минеральной части угля установлено содержание (масс.%): SiO_2 59.9; Al_2O_3 18,3; Fe_2O_3 12,3; CaO 0,9; TiO_2 1,0; P_2O_5 0,14; SO_3 1,7; MgO 1,7. При гидрогенизации в качестве пастообразователя применяли высококипящие фракции нефти месторождения Каражамбас с т.кип. выше 500 °С со следующими характеристиками: плотность при 20 °С 943,1 кг/м^3; кинематическая вязкость при 30 °С 5,4 Сст; коксуемость 7,2 %; содержание, масс.%: С 85,20; Н 11,80; S 2,6; N 0,9; асфальтенов 4,9; смол 24,2.

В качестве катализаторов использовали образцы бокситов Тургайского месторождения с различным содержанием Fe_2O_3, модифицированных добавками элементарной серы.

Гидрогенизацию угля проводили на лабораторной установке высокого давления в режиме постоянного перемешивания при температуре 380-440 °С и рабочем давлении водорода 3-5 МПа. В экспериментах применяли электролитический водород (ТУ 6-20-00209585-26-97) чистотой 99,98 об.% (остальное – азот с примесью кислорода и аргона).

Влияние состава катализаторов

Результаты экспериментальных исследований по влиянию содержания Fe_2O_3 в железорудных катализаторах на основные показатели гидрогенизации угля Мамытского месторождения приведены в табл.4.5, из которой следует, что при применении в качестве катализатора образца боксита № 094, содержащего 23,7 % Fe_2O_3, был достигнут более высокий выход жидких продуктов (67,5 %) по сравнению с другими образцами бокситов (61,2-64,3 %). В дальнейшей работе с целью повышения каталитической активности образца катализатора № 094 были проведены исследования по изучению влияния модификации указанного катализатора добавками элементарной серы.

Таблица 4.5

Влияние содержания Fe_2O_3 в железорудных катализаторах на основные показатели гидрогенизации угля Мамытского месторождения (400 °С; 5.0 МПа; уголь:пастообразователь = 1:2; τ = 15 мин)

Катализатор	Структурная формула катализатора	Содержание Fe_2O_3,%	ВЖП*, %	Шлам + газ + вода,%	Потери, %
Без катализатора	–	–	58,7	38,5	2,8
Образцы проб природных бокситов Тургайского месторождения					
№ 094	Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3	23,7	62,5	29,2	3,3
№ 706	Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-TiO_2	12,5	59,1	35,4	5,5
№ 729	Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3	19,7	59,9	33,3	6,8
№ 239	Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3	20,0	60,3	34,9	4,8
№ 710	Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3	14,7	59,5	36,0	4,5
№ 704	Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3	20,2	61,2	33,9	4,9

*ВЖП – выход суммарных жидких продуктов;

Влияние модификации катализаторов элементарной серой

При добавлении в реакционную смесь элементарной серы в количестве от 0,5 до 2,0 % в расчете на массу катализатора (табл.4.6) выход жидких продуктов увеличивался с 62,5 % (без добавок серы) до 69,6 % (максимально) при содержании серы 1,25 %.

Как видно из рисунка 4.1, выход суммарных жидких продуктов (ВЖП) в зависимости от содержания серы до концентрации 1,25 % от массы катализатора возрастает линейно. Дальнейшее увеличение содержания серы до 1,5-2,0 % приводит к снижению ВЖП до 62,9-52,0 % соответственно.

Таблица 4.6

Результаты гидрогенизации угля Мамытского месторождения в присутствии природного боксита №094, модифицированного добавками элементарной серы (400 °С; уголь :пастообразователь = 1:2; τ = 15 мин)

Добавка серы,% от массы катали-затора	Рраб., МПа	Выход угольных дистиллятов с т.кип. °С, %			Выход суммарных жидких продуктов, %	Шлам + газ+вода, %	Потери, %
		до 180	180-250	250-320			
-	18	13,0	19,3	30,2	62,5	35,8	1,7
0,5	2,3	12,1	16.2	26,5	59,0	37,7	3,3
0,75	2,7	14.3	19.9	28,6	62,8	35,2	2,0
1,0	3,1	14.9	20.2	30,4	65,5	32,0	2,5
1,25	3,5	15,2	20,8	33,6	69,6	27,1	3,3
1,5	3,6	13,7	19,3	29,9	62,9	30,5	6,6
2,0	3,9	11,2	15,0	25,8	52,0	39,5	8,5

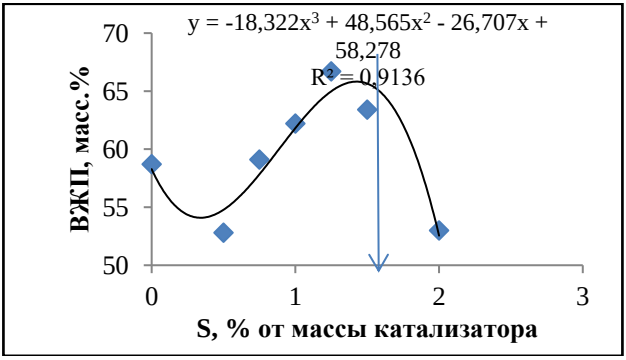


Рисунок 4.1. – Влияние добавок серы на превращение угля Мамытского месторождения при гидрогенизации в присутствии железорудных катализаторов

Одной из причин увеличения каталитической активности железосодержащих катализаторов при модификации их

элементарной серой является превращение оксидов железа в мелкодисперсный пирротин в процессе гидрогенизации угля. По данным РФА состав основной кристаллической фазы катализатора, после его использования в процессе гидрогенизации угля с добавками серы, содержит пирротин. Кроме того, наличие соединений серы в реакционной среде в присутствии водорода увеличивает глубину превращения органической массы угля (ОМУ), образующийся при этом H_2S с одной стороны является переносчиком водорода (в присутствии молекулярного водорода), а с другой – существенно влияет на активность исходных соединений, применяемых в качестве катализаторов [21].

По данным таблицы 4.6, методом нелинейной регрессии была установлена зависимость выхода жидких продуктов при гидрогенизации угля от содержания элементарной серы S и давления процесса P:

$$ВЖП\ (x,y) = -41.66565*x + 34.72902y + 0.0057*x*y \qquad (4.10)$$

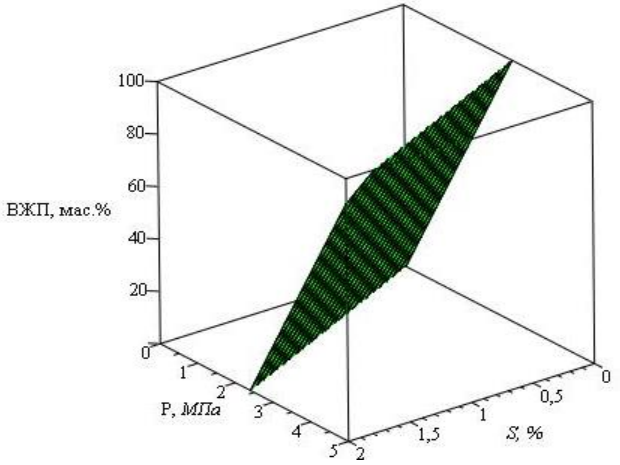


Рисунок 4.2. – Влияние количества добавок серы и давлении на выход жидких продуктов гидрогенизации

Было показано (рис.4.2), что зависимость ВЖП от давления имеет экстремальный характер, а данные таблицы 4.7

свидетельствуют о том, что функция ВЖП (x,y) удовлетворительно воспроизводит экспериментальные данные.

Таблица 4.7

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по выходу жидких продуктов в зависимости от добавок серы и давления гидрогенизации (400 °С; уголь:пастообразователь = 1:2; τ = 15 мин; природный боксит № 094)

Добавка серы, % от массы катализатора	Рраб., МПа	Выход суммарных жидких продуктов,%		Δ = (эксп. – расч.)	100·Δ/эксп., %
		эксперимент	расчет		
–	1,8	62,5	62,5122	-0,0122	-0,0196
0,50	2,3	59,0	59,0505	-0,0505	-0,0855
0,75	2,7	62,8	62,5306	0,2694	0,4289
1,00	3,1	65,5	66,0119	-0,5119	-0,7816
1,25	3,5	69,6	69,4944	0,1056	0,1518
1,50	3,6	62,9	62,5566	0,3434	0,5459
2,00	3,9	52,0	52,1561	-0,1561	-0,3003

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о достаточно высокой активности железорудных катализаторов в процессе гидрогенизации угля Мамытского месторождения, причем их активность зависит от содержания Fe_2O_3. Модифицирование катализаторов добавками элементарной серой (0,75-1,25 %) позволяет увеличить выход жидких продуктов на 62,8-69,6 % по сравнению с осуществлением процесса в присутствии немодифицированных катализаторов.

Влияние предварительного озонолиза угля

Определение влияния озонолиза угля на выход жидких продуктов при гидрогенизации проводили на озонаторе марки ОГВК-01В. Было установлено, что на выход жидких продуктов влияют скорость подачи озона и время контакта угля с озоном (табл.4.8).

Таблица 4.8

Влияние предварительного озонирования угля на основные показатели гидрогенизации

Время озонирования, мин	Рраб, МПа	Выход угольных дистиллятов с т.кип. °С, %			Выход суммарных жидких продуктов, %	Шлам+газ+вода, %	Потери, %	СРС*, $N \cdot 10^{17}$ спин/г
		до 180	180-250	250-320				
Без озонирования	2,8	10,0	18,8	33,7	62,5	33,7	7,6	2,5
15	3,2	9,1	17,9	35,8	64,5	33,1	4,1	2,6
30	3,4	13,1	17,9	34,2	67,2	27,7	7,1	2,7
60	3,5	13,7	18,8	37,6	70,1	28,1	1,8	2,9
90	3,7	12,6	18,2	35,7	66,5	30,5	3,0	2,3

*СРС – концентрация свободных радикалов.

По сравнению с исходным углем при обработке угля 0,5 л/мин озоном в течение 60 мин выход жидких продуктов увеличивался на 7,6 %. При возрастании скорости подачи озона и времени взаимодействия озона с углем до 90 мин было отмечено снижение выхода жидких продуктов (66,5 %).

При озонировании углеводородов возможны два механизма химических превращений: присоединение озона по π- связям в молекулах непредельных и ароматических (с раскрытием цикла) соединений и окислительные реакции радикального типа с образованием широкого спектра кислородсодержащих продуктов (карбоновых кислот, спиртов,альдегидов и др.).

Анализ экспериментальных данных показывает, что в результате озонирования угля наблюдается увеличение концентрации свободных радикалов (СРС) в зависимости от времени активации O_3 (рис.4.3). В угле, обработанном озоном в течение 90 мин, было отмечено снижение концентрации СРС по сравнению с углем, обработанным в течении 30-40 мин. Это свидетельствует о том, что при более продолжительной обработке угля озоно-воздушной смесью происходит рекомбинация образующихся свободных радикалов.

По данным таблицы 4.9 построен график зависимости выхода дистиллятных фракций от времени обработки угля озоном

(рис.4.3). Установлено, что между выходом дистиллятных фракций и времени существует нелинейная зависимость.

Согласно таблице 4.9 выход суммарных жидких продуктов можно представить как функцию G (x,y) от двух переменных: времени обработки угля озоном (x) и концентрации свободных радикалов (y). В результате математической обработки данных таблицы 4.9 методом нелинейной регрессии была получена следующая зависимость x от y:

$$G(x,y) = 0{,}63004*x + 24{,}8*y - 0{,}22847*x*y \qquad (4.11)$$

В таблице 4.9 приведены результаты, показывающие удовлетворительную воспроизводимость функции G (x,y) от экспериментальных данных.

Показано на рисунке 4.4. влияние времени озонирования угля и концентрации свободных радикалов на выход жидких продуктов гидрогенизации.

Таблица 4.9

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по выходу жидких продуктов в зависимости от времени обработки угля озоном

Время озонирования, мин	**Выход суммарных жидких продуктов, %**		**Δ = (эксп.– расч.)**	**100·Δ/эксп., %**
	эксперимент	**расчет**		
Без озонирования	62,5	62,000	0,500	0,8000
15	64,5	65,021	-0,521	-0,80775
30	67,2	67,355	-0,155	-0,23065
60	70,1	69,966	0,134	0,19116
90	66,5	66,447	0,053	0,079699

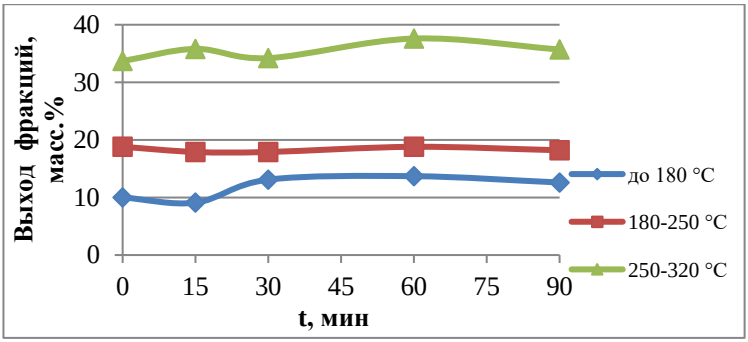


Рисунок 4.3. – Влияние времени обработки угля озоном на выход угольных дистиллятов

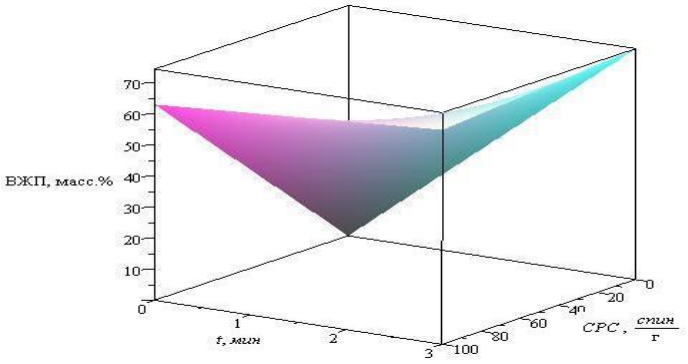


Рисунок 4.4. – Влияние времени озонирования угля и концентрации свободных радикалов на выход жидких продуктов гидрогенизации

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена, положительная роль предварительного озонирования угля, которое позволяет при гидрогенизации увеличить выход суммарных жидких продуктов на 7,6 % по сравнению с выходом жидких продуктов при использовании необработанного озоном угля. По-видимому, озонолиз исходного угля изменяет его парамагнитные характеристики, способствует росту концентрации СРС и приводит к увеличению ВЖП при гидрогенизации [22].

4.3. Влияние механохимической активации и γ-радиации на глубину каталитической гидрогенизации угля

Механохимическая активация веществ приводит к интенсивному диспергированию обрабатываемого материала. При этом наблюдается, как его диспергирование, так и накопление энергии деформации (активация). При механохимической активации угольного вещества, которая наиболее эффективно начинает проявляться при диспергировании частиц до размеров в несколько десятков микрометров, наряду с увеличением удельной поверхности имеют место значительные структурные изменения соединений, входящих в состав ОМУ, а также существенно изменяются физико-химические свойства угольного вещества в целом. Процесс механохимической активации углей можно рассматривать как измельчение, приводящее к увеличению удельной поверхности за счет уменьшения геометрических размеров частиц и вскрытия недоступных ранее пор. Необходимо также учитывать, что при интенсивном механическом воздействии на угли наряду с диспергированием происходит их активация, сопровождающая значительными структурными изменениями органической массы угля [17,23].

В последние годы возросло внимание исследователей к изучению γ-радиационного воздействия на интенсификацию химико-технологических процессов. Работы по радиолизу углей проводились для исследования влияния различных видов и доз ионизирующего облучения на изменение физических и химических свойств природных углей практически всего метаморфического ряда [24-31].

При исследовании влияния γ-облучения на бурые и газовые угли и их смеси с тяжелыми нефтяными остатками [24-26] установлено, что при низких дозах радиации при термообработке указанного сырья преобладают деструктивные процессы; при более высоких дозах усиливается роль поликонденсационных процессов. Отмечается, что радиационное облучение влияет на устойчивость бурых углей к термическому воздействию и на природу парамагнитных центров (ПМЦ). В [24] приведены данные по

изучению процессов образования ПМЦ в углях при их облучении медленными и быстрыми нейтронами, γ-квантами и электронами

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что при воздействии ионизирующего облучения на гумусовые угли наблюдается смещение области максимального разложения углей в сторону более низких температур, увеличение доли летучих веществ, выделившихся до температуры максимума основного разложения, а также повышение реакционной способности облученных образцов по сравнению с исходным углем [23,24,26].

В дальнейшем исследованы влияния механохимической активации и γ-радиации для повышения реакционной способности угля месторождения Мамыт при процессе гидрогенизации.

Механохимическая активация угля

Микронный помол угля (без катализатора) проводилив лабораторной ударной мельнице Polymix PX-MFC 90 показал, что с увеличением времени измельчения от 15 до 60 минут уголь на 71-73 % состоит из фракций ≤ 15 мкм. Это обеспечивает получение стабильной угленефтяной пасты и, как это будет видно далее, – глубокое превращение угля при гидрогенизации.

Тонкое измельчение углей на воздухе в мельнице ударного типа Polymix PX-MFC 90 сопровождается преобразованием их исходной структуры: разрушаются макропоры, увеличивается объем микро- и переходных пор, возрастает удельная поверхность. Увеличение объема микропор происходит, вероятно, за счет раскрытия ранее недоступных пор и образования новых микротрещин. Так объем микропор для исходного угля составлял 0,01 $см^3/г$, а после 30-минутного измельчения – 0,08 $см^3/г$, т.е. возрастал более, чем в 8 раз. Удельная поверхность при этом увеличивалась с 5,7 до 30,6 $м^2/г$.

Результаты проведенных исследований показывают (табл.4.10, рис.4.5), что при гидрогенизации диспергированных углей возрастает выход как суммарных жидких продуктов, так и угольных дистиллятов различного фракционного состава. Максимальный выход жидких продуктов (от 62,5 до 69,2 масс. %), а именно бензиновой (от 10,0 до 13,9 масс. %) и

дизельной (от 17,8 до 18,7 масс. %) фракций был отмечен при гидрогенизации угля, измельченного в течение 30 минут.

Дальнейшее увеличение времени диспергирования угля до 45-60 минут приводит к снижению выхода жидких продуктов до 63,8 и 61,9 масс. %, соответственно. По-видимому, при длительном механическом воздействии на уголь устанавливается динамическое равновесие: скорость образования свободных радикалов за счет механодеструкции становится соизмеримой со скоростями их рекомбинации. Об этом свидетельствует данные исследования методом электронного парамагнитного резонанса парамагнитных свойств исходного и диспергированного углей (табл. 4.10).

Таблица 4.10

Влияние механической обработки угля Мамытского месторождения на основные показатели гидрогенизации (400 °С; уголь:пастообразователь = 1:1,5; τ = 15 мин; катализатор природный боксит)

Время измельчения угля, мин	Рраб, МПа	Выход угольных дистиллятов с т.кип. °С, %			Выход суммарных жидких про-дуктов, %	Шлам +газ +вода,%	Потери, %	СРС*, $N \cdot 10^{17}$ спин/г
		до 180	180-250	250-320				
0	2,8	10,0	17,8	34,7	62,5	33,7	3,8	2,5
15	3,0	12,2	17,2	35,5	64,9	33,0	2,1	2,7
30	3,2	13,9	18,7	36,6	69,2	29,1	1,7	3,4
45	3,3	10,3	17,9	35,6	63,8	33,6	2,6	3,1
60	3,4	9,8	16,4	35,7	61,9	33,7	4,4	2,9
*СРС –концентрация свободных радикалов.								

Так как при проведении опытов рабочее давление гидрогенизации изменялось незначительно (от 2,8 МПа до 3,4 МПа, табл.4.10), то выход суммарных жидких продуктов в процессе ожижения угля можно представить как функцию ВЖП (t,n) от

двух переменных: времени механохимической обработки угля(t)и СРС (n). В результате математической обработки данных таблицы 4.10 методом нелинейной регрессии была получена следующая зависимость t от n:

$$ВЖП\ (t, n) = 1{,}542*t + 24{,}071*n - 0{,}57641*t*n; \quad (4.12)$$

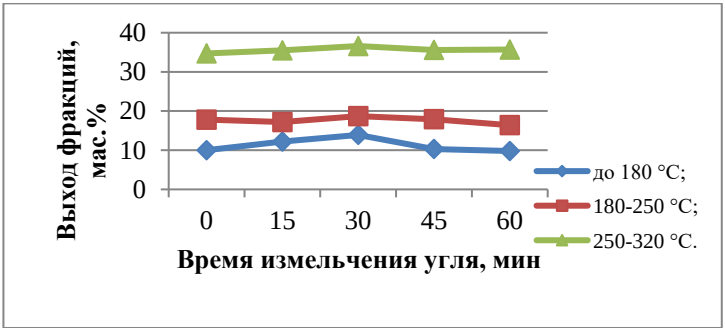


Рисунок 4.5. – Влияние времени измельчения угля на выход угольных дистиллятов.

В таблице 4.11 и рисунке 4.6 приведены данные, показывающие удовлетворительную воспроизводимость функции ВЖП (t, n) от экспериментальных данных, а на рисунке 2 представлен ее график, отражающий изменение выхода суммарных жидких продуктов при гидрогенизации механоактивированного угля от времени обработки и концентрации свободных радикалов.

Таблица 4.11

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по выходу жидких продуктов в зависимости от времени измельчения угля

Время измельчения угля, мин	Выход суммарных жидких продуктов, %		Δ = (эксп. – расч.)	100·Δ/эксп., %
	эксперимент	расчет		
0	62,5	62,585	-0,085	-0,13600
15	64,9	64,777	0,123	0,18952
30	69,2	69,306	-0,106	-0,15318
45	63,8	36,601	0,199	0,31191
60	61,9	62,03	-0,13	-0,21002

Таким образом, полученные данные позволяют рекомендовать для практического использования при подготовке угля Мамытского месторождения к гидрогенизации ударно-измельчающие аппараты. Приготовление угленефтяной пасты целесообразно совмещать с операцией тонкого измельчения угля и его механохимической активацией. Повторная обработка пасты в аппаратах ударного типа не целесообразна, так как не приводит к улучшению основных показателей гидрогенизации.

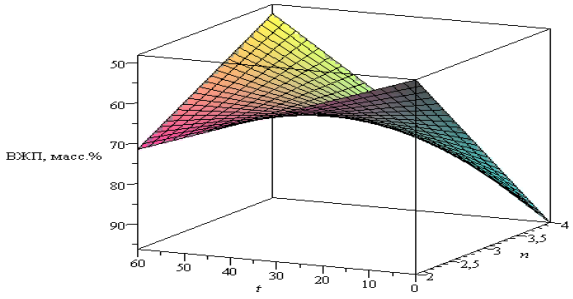


Рисунок 4.6. – Влияние времени измельчения угля (t) и концентрации свободных радикалов (СРС) на выход жидких продуктов гидрогенизации

Влияние радиационного облучения

С целью повышения реакционной способности угля Мамытского месторождения в процессе гидрогенизации под невысоким давлением водорода были проведены исследования по облучению угля и железосодержащего катализатора потоком электронов на ускорителе электронов ЛУ-6. Плотность потока электронов была равна 2 мкА/см^2, доза варьировалась от 50 до 500 кГр.

Установлено (табл. 4.12), что при увеличении дозы облучения угля от 50 до 150 кГр выход жидких продуктов гидрогенизации увеличивается с 62,5 до 71,1 мас. %, что на 12,4 % выше по сравнению с необлученным углем и на 1,9 % выше значения максимального выхода жидких продуктов, полученного при гидрогенизации угля механообработанного в течение 30 минут.

Таблица 4.12

Влияние радиационного облучения на основные показатели гидрогенизации угля Мамытского месторождения (T=400°C, mкт=0,67 г, τ=15 мин, Кт-боксит 094, соотношение уголь:пастообразователь=1:2)

Доза облучения угля, кГр	Pmax, МПа	Выход ЖП,%				Выход газа+ шлама, %	Потери, %	СРС, $N \cdot 10^{17}$ спин/г
		до 180°C	180-250°C	250-320°C	Σ фр.			
0	2,8	10,0	17,8	34,7	62,5	33,7	3,8	2,5
50	3,1	11,2	17,9	36,0	63,5	32,6	3,9	2,6
100	3,2	13,9	18,3	34,7	66,9	25,7	7,4	2,7
150	3,5	14,5	19,4	37,8	71,7	27,0	1,3	2,9
300	3,6	12,6	18,7	35,8	67,1	27,3	5,6	2,6
500	3,7	12,1	16,5	35,7	64,3	26,9	8,8	2,2

Дальнейшее повышение дозы облучения угля до 500 кГр не оказывает существенного влияния на процесс ожижения угля. При дозах радиации выше 150 кГр усиливается разрыв сопряженных связей в угле, что ведет к значительному уменьшению концентрации парамагнитных центров (ПМЦ). По-видимому, максимальный разрыв химических связей в боковых цепях угля при дозе облучения 150 кГр приводит к увеличению выхода керосино-гайзолевой фракции топлива на 3-4 % (рис.4.7).

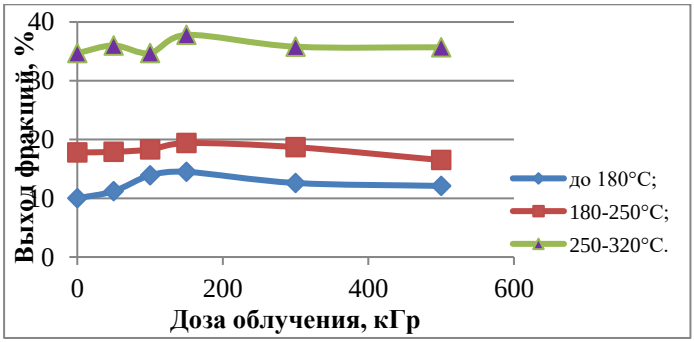


Рисунок 4.7. – Влияние дозы облучения угля на выход угольных дистиллятов

Кроме того, при дозе облучения угля 150 кГр концентрация свободных радикалов наибольшая и составляет $2{,}9 \cdot 10^{17}$ спин/г (табл. 4.12). Функция, описывающаязависимость выхода суммарных жидких продуктов ВЖП (x, y) от дозы облучения угля(x) и от концентрации свободных радикалов (y), имеет следующий вид:

$$G(x, y) = 0{,}09479*x + 24{,}91*y - 0{,}03418*x*y; \qquad (4.13)$$

Воспроизводимость функции приведена в таблице 4.13, а ее график в трехмерной системе координат на рисунке 4.8.

Таблица 4.13

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по выходу жидких продуктов в зависимости от дозы излучения угля

Время измельчения угля, мин	**Выход суммарных жидких продуктов, %**		**Δ = (эксп. – расч.)**	**100·Δ/эксп., %**
	эксперимент	**расчет**		
0	62,5	62,28	0,22	0,3520
50	65,1	65,07	0,03	0,04608
100	66,9	67,51	-0,61	-0,9118
150	71,7	71,59	0,11	0,1534
300	67,1	66,55	0,55	0,8197
500	64,3	64,60	-0,30	-0,4666

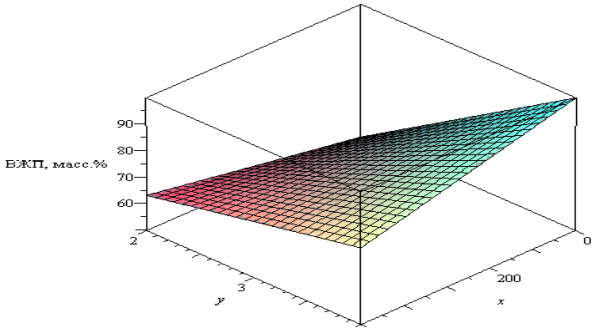


Рисунок 4.8. – Влияние дозы облучения угля (x) и концентрации свободных радикалов (y) на выход жидких продуктов гидрогенизации

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод о том, что механохимическая активация и радиационное облучение угля электронным пучком приводит к повышению реакционной способности угля в процессе гидрогенизации, а также способствует образованию свободных радикалов и изменению соединений железа, входящих в состав катализатора гидрогенизации угля на основе природного боксита Тургайского месторождения. Что в свою очередь приводит к увеличению выхода жидких продуктов в обеих случаях. В случае механической активации угля в течение 30 минут приводит к увеличению ВЖП на 6,7 %, вернее с 62,5 до 69,2 масс.%, а при радиационном облучении угля дозой 150 кГр можно достичь еще больше выхода жидких продуктов до 71,7 масс.%. А также методом нелинейной регрессии были установлены функции зависимости выхода жидких продуктов от времени механоактивации и дозы облучения от концентраций свободных радикалов. Рассчитаны воспроизводимости функции и построены ее графики в трехмерной системе координат.

4.4. Углеводородный состав продуктов каталитической гидрогенизации угля

Гидрогенизаты, полученные при ожижении угля, являются сложной смесью углеводородов. Информация об индивидуальном и групповом углеводородном составе получаемых продуктов может дать дополнительные сведения к пониманию структуры угля в процессе каталитической гидрогенизации. Групповой углеводородный состав бензиновой фракции. Полученной из угля Мамытского месторождения после дистилляции, приведен в таблице 4.14.

В таблице 4.14 приведены результаты исследования индивидуального углеводородного состава распределения ароматических углеводородов во фракции с температурой кипения 353-453 К.

Данные таблицы 4.14 говорят о высоком содержании ароматических углеводородов, что, как известно. Положительно влияет на качество бензина.

Таблица 4.14

Гидрогенизации угля Мамытского месторождения (Т=673 К)

Показатели	Групповой углеводородный состав, %
Нормальные углеводороды	28,09
Изопарафины	28,61
Арены	21,36
Нафтены	13,43
Олефины	6,38
Диеновые углеводороды	0,03
Циклоолефины	2,01

В таблице 4.15 представлен индивидуальный углеводородный состав бензиновой фракции синтетической нефти, полученной из угля Мамытского месторождения, на рисунке 4.9 представлена хроматограмма бензина.

Таблица 4.15

Распределение ароматических углеводородов во фракции с $T_{кип}$<453 К

Углеводороды	Содержание, масс.%	
	ТНО	Уголь:ТНО=1:2
Толуол	2,32	1,29
Этилбензол	1,00	3,28
Ксилол (п+м+о)	3,67	5,88
Стирол	-	2,50
1-метил-3-этилбензол	Σ=0,97	3,48
1-метил-4-этилбензол		2,41
1-метил-2-этилбензол		1,63
1,3,5-триметилбензол	0,50	0,90

Таблица 4.16

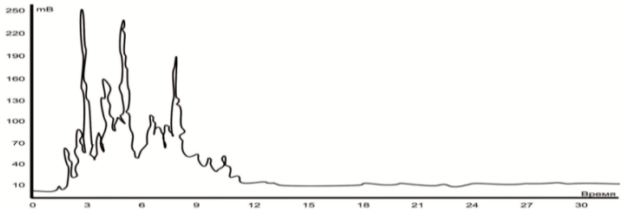
Индивидуальный углеводородный состав бензиновой фракции

Наименование углеводородов	**Содержа-ние,об.%**	**Наименование углеводородов**	**Содержа-ние, об.%**
Н-гексан	0,01	1-метил-4-этилбензол	2,41
Н-гептан	1,14	1-метил-2-этилбензол	1,63
Н-октан	7,15	1,3,5-триметилбензол	0,90
Н-нонан	11,2	1,3-диметилциклопентан	0,20
Н-декан	8,6	Винилциклопента	0,12
3-метилгексан	0,12	1,1,3-триметилциклопентан	0,33
3,3-диметилгексан	0,32	Метиленциклогексан	0,07
2,3,4-триметилпентан	0,05	1,2,4-триметилциклопентан	0,20
2,3-диметилгексан	0,43	1,2,3-триметилциклопентан	0,15
2-метилгептан	1,33	Циклогептан	0,34
4-метилгептан	0,44	1,3-этилметилциклопентан	0,79
2,2,4,4-тетраметилпентан	0,49	1,2,3-триметилциклопентан	0,85
3-этилгексан	0,24	1,1-метилэтилциклопентан	1,02
2,3,5-триметилгексан	0,07	Бис-1,4-циклогексан	0,51
2,2,3-триметилгексан	0,12	пропилциклопентан	0,19
2,2,3,4-тетраметилпентан	0,34	1-метил-2-н-пропилциклопентан	0,18
2,4,4-триметилгексан	1,23	1-метил-3-н-пропилциклопентан	1,53
3,5-диметилгептан	0,92	Циклооктан	0,46
3-метил-3-этилгексан	1,56	1-н-бутилциклопентан	3,69
3,3,4-триметилгексан	0,74	1-метил-3-изопропилциклогексан	1,18
3,4-диметилгептан	0,44	1-метил-1-н-бутилциклопентан	0,79
3-метил-4-этилгексан	0,59	1-метил-3-н-бутилциклопентан	0,56
2,3,3,4-тетраметилпентан	1,07	1-циклопентенил-3-метилбутан	0,25
2,3-диметилгептан	1,4	Гептен-3	0,11
2,4-диметилгептан	0,48	3-метилгексен-3	0,09
4-метилоктан	1,89	3-метилгексен-2	0,18
2-метилоктан	2,74	3,4-диметилгексен-3	1,63

Наименование углеводородов	Содержа-ние,об.%	Наименование углеводородов	Содержа-ние, об.%
2,3-диметил-3-этилпентан	0,24	4,2-метилпропилпентен-1	1,06
4-н-пропилгептан	0,71	Нонен-4	0,98
2,4,5-триметилгептан	0,50	Нонен-2	0,74
2,2-диметилоктан	0,59	Децен-5	1,41
2,3,4,5-тетраметилгексан	1,01	децен-4	0,07
3,4,4-триметилгептан	0,47	Децен-2	0,40
4-метил-4-этилгептан	0,77	Гептадиен-1,6	0,03
5-метилнонан	0,12	3-этилциклопентен	0,07
4-метилнонан	0,18	4-метилциклогексен	0,26
3-метилнонан	0,24	1,2-диметилциклопентен	0,28
2-метилнонан	1,36	4-винилциклопентен	0,48
Триметил-3-этилпентан	0,16	Циклооктен	0,31
Триметил-2-этилпентан	0,23	1-этилциклогексен	0,15
2,3,4-триметил-3-этилпентан	6,02	1-метил-2-н-пропилциклопентен	0,39
Толуол	1,29	4-метилциклооктен	0,14
Этилбензол	3,28	О-ксилол	0,33
П-ксилол	1,01	Стирол	2,50
М-ксилол	4,53	1-метил-3-этилбензол	3,47

Таким образом, хроматографическим методом анализа в бензиновой фракции синтетической нефти, полученной при ожижении Мамытского угля идентифицировано 15 непредельных углеводородов, 39 изопарафиновых, 8 циклоолефиновых, 25 нафтеновых и 10 ароматических. Нормальные углеводороды представлены пентаном, гексаном, октаном. Содержание в бензине большого количества разветвленных алканов, циклоолефинов и ароматики свидетельствует о высоком октановом числе (72-73).

На основании полученных результатов была составлена схема превращения органической пасты Мамытского угля в процессе гидрогенизации.



Хроматограмма бензиновой фракции

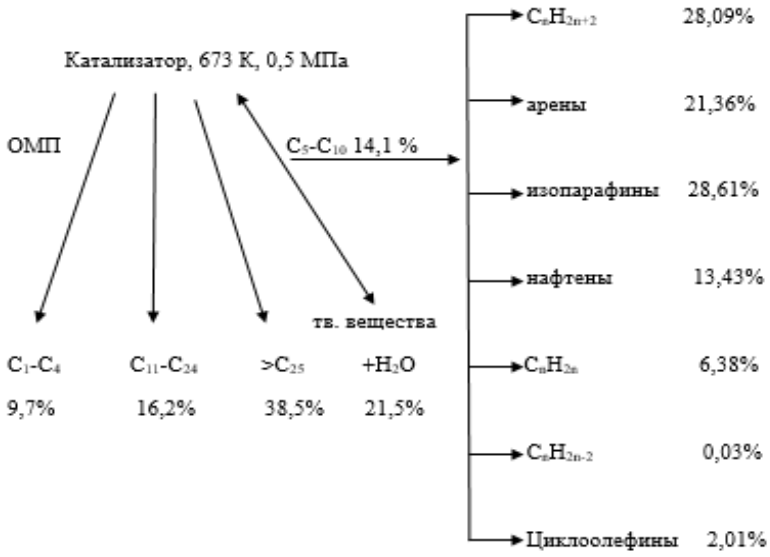


Рисунок 4.9. – Схема превращения органической массы пасты Мамытского угля

Ценную информацию о строении фрагментов и мостиков связей ОМУ и продуктов гидрогенизации угля можно получить, используя спектральные методы исследования (спектры поглощения в инфракрасной ИК- (0,8-100 мкм), видимой-(400-700 нм) и ультрафиолетоворй (УФ) областях (100-100 нм). Особое место в спектральных характеристиках углей занимают исследование ИК-спектров поглощения, дающие сведения об атомных группировках в веществе, водородных связях и др.

[32,33]. Впервые этот метод исследования структуры углей в бывшем СССР был применен в 50-е годы в Институте горючих ископаемых (ИГИ), г.Москва [34].

В таблице 4.17 приведены оптические свойства углей, полученные методом ИК-спектроскопии в последние годы, и результаты по исследованию казахстанских углей, в т.ч. исследуемого [35].

Таблица 4.17

Оптические свойства углей различных месторождений

Марка угля, его месторождения	**Частота колебания функциональных групп, $см^{-1}$**				
	Н-связь, ОН-С-фенольная	**>С=С< аром. >С=О хиноид. СН-мостик.**	**СНх-алифат.**	**С-О-С, -ОН, >С-О-**	**СН-аромат.**
Витринит марки ОС	3400	1600	2920, 1300-1400	1200-1000	3030,800
Бурые угли	-	-	2920	-	3030, 860-740
Витреновые каменные угли	-	1600	2920, 2850, 1380-1450	-	900-700
Шунгит I	-	1670-1540	1440	1030	385-810
Донецкий Кузнецкий Карагандинский	3400	-	2920-2850	-	-
Пакистанские угли	-	1710, 1615	-	1050	-
Асфальтены и преасфальтены из бурых углей	3420, 3390	1701, 1690, 1600, 1445	2960, 2920, 2860	1300-1150	3050, 700-900
Кендерлыкский	3400 (слабая)	1670-1540	2800,1440	1000 (слабая)	3100, 800-700
Тургайский	-	1600-1500	-	1000 (слабая)	850-700
Мамытский	3350	1600	2800	1000	3100,690

Согласно [36], изменение содержания ароматических и алифатических групп в структуре углей можно определить по соотношению оптических плотностей полос поглощения 2920 $см^{-1}$ для алифатических и 3030 $см^{-1}$ для ароматических групп. Эти результаты совпадают с данными приведенными в [37].

Кроме того, по поглощению полос поглощения в ИК-спектре можно получить информацию о взаимосвязи различных структурных групп. В частности, замещение водорода ароматических структурах боковыми радикалами характеризуют по полосе поглощения в области частот 740-860 $см^{-1}$.

Установлено, что при разных степенях метаморфизма углей наблюдается смещение ряда полос поглощения.

В [9] приводятся спектральные данные витреновых каменных углей ряда метаморфизма. Об ароматической природе ОМУ этих углей однозначно свидетельствуют полосы поглощения в области 700-900 $см^{-1}$, которые относятся к внешне-плоскостным деформационным колебаниям ароматического водорода, а также λ=3030 $см^{-1}$ и полоса валентных колебаний ароматических CH – связей при 1600 $см^{-1}$. Группы $–CH_2$, и CH_3 алифатической и алициклической природы представлены полосами при 1450 $см^{-1}$ и 1380 $см^{-1}$, полосы валентных колебании CH_2-групп при 2800 $см^{-1}$ и 2920 $см^{-1}$. Полоса при 860-740 $см^{-1}$ отнесена к разным типам замещения водорода в ароматических системах боковыми радикалами.

В работе [39] исследованы структурные особенности 11 образцов углей Донецкого, 19 образцов Кузнецкого и 10 образцов Карагандинского бассейнов методом ИК-спектроскопии и диэлектрических потерь. Образцы углей (0,5 масс. %) таблетировали при 106 Па с КВч. ИК-спектры записаны на спектрометре ИКС-14 А.

К анализу принимали полосы поглощения при 2850-2910 и 3400 $см^{-1}$, характерные для валентных колебании CHx-групп и валентных колебании фенольных гидроксилов, связанных с водородной связью. Показано, что для высокометаморфизированных углей ($89<C^{daf}<95$ %) уменьшается интенсивность обеих полос поглощения, а следовательно, и концентрация CH- и –OH-групп.

Таким образом, анализ литературных данных по исследованию структурных параметров углей методом ИК-спектроскопии позволяет определить наличие и концентрацию функциональных групп, скоррелировать их влияние со степенью превращения ОМУ, суммарным выходом жидких продуктов и распределением их по фракциям.

Впервые в настоящей работе методом ИК-спектроскопии исследована структура углей месторождения «Мамыт».

Для того, чтобы сделать выводы о молекулярной структуре угля, необходимо предварительно выделение отдельных фрагментов угля различными растворителями. В данной же работе проведен сравнительный анализ исходного угля и продуктов его деструктивной гидрогенизации.

На рисунках 4.9, 4.10 приведены ИК-спектры Мамытского угля, трех фракций СЖП и оставшегося твердого шлама после гидрогенизации.

В спектре 1 (исходный уголь) (спектр 1 рис. 4.10) в области 1550-900 $см^{-1}$ наблюдается широкая полоса, характерная для больших сшитых полимеров, что соответствует данным по другим углям.

В спектрах первой, второй и третьей фракций (рис. 4.1) полосы, характерной для полимера, уже нет, что свидетельствует о разрыве мостиковых связей и деструкции органической массы угля. В этих спектрах появляются интенсивные пики в области 1500-1300, 3000-2800 $см^{-1}$. Эти полосы характерны для CH_2-, CH_3-связей.

В спектрах жидких продуктов также появляются интенсивные полосы, характерные для ароматических углеводородов. А также небольшие пики, характерные для непредельной связи.

В спектре, соответствующему твердому остатку после гидрогенизации Мамытского угля (спектр 2 рис.4.10), кА и в ИК-спектре угля, предельных углеводородов практически нет. Есть небольшие полосы, характерные для ароматики.

Так же, как и в спектре исходного угля наблюдается широкая полоса в области, соответствующая полимерному соединению. Можно сделать вывод, что процесс гидрогенизации идет не до конца, т.к. в шламе присутствуют следы непрореагировавшего угля.

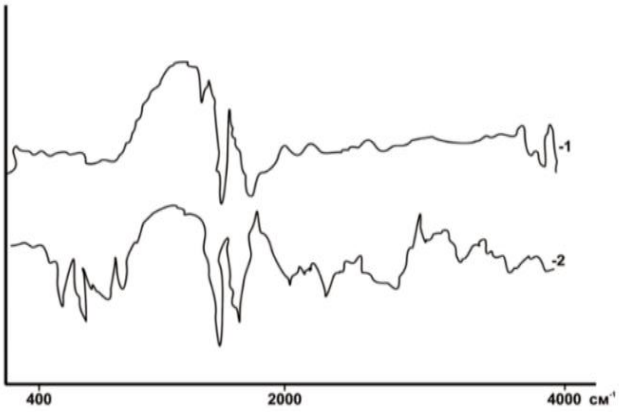
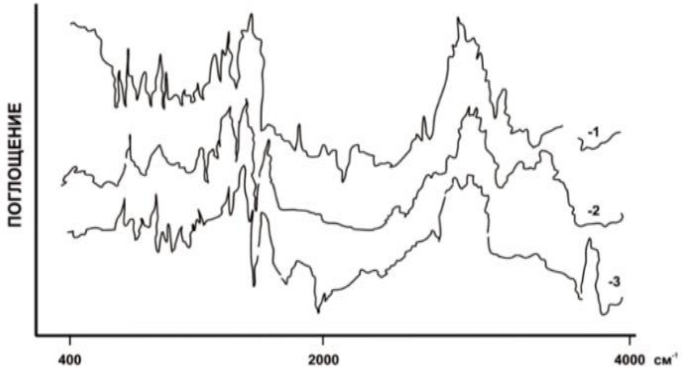


Рисунок 4.10. –ИК-спектры исходного угля и твердого остатка после гидрогенизации



1-фракция до 180 ºС; 2-фракция до 180-250 ºС; 3-фракция 250-320 ºС

Рисунок 4.11. –ИК-спектры жидких продуктов

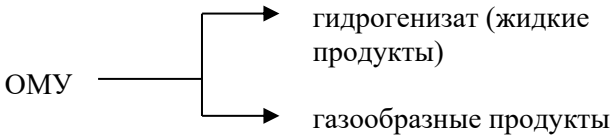
4.5. Кинетика и термодинамика процесса гидрогенизацииугля Мамытского месторождения

Глубокое изучение механизма превращений органической массы угля является необходимым условием для разработки новых высокоэффективных процессов гидрогенизации, выяснения оптимальных технико-экономических условий проведения процессов в зависимости от состава исходного сырья, создания новых видов оборудования и выбора конструкционных материалов.

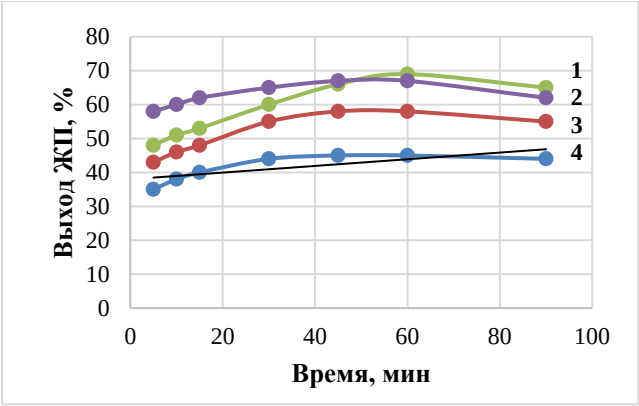
Изучение кинетики и термодинамики процессов гидрогенизационной переработки угля осложняется взаимозависимостью самых разнообразных факторов, в том числе различиями составов и свойств используемого исходного сырья [40].

Из-за сложности химического строения угля, многокомпонентности образующихся жидких продуктов создается большое количество разнообразных кинетических схем процесса гидрогенизации угля, что обуславливает трудность интерпретации результатов и неопределенность расчета кинетических параметров. Число сложных реакций, происходящих в конденсированной фазе, и гетерогенных процессов таково, что описание кинетики каждой индивидуальной реакции невозможно. Поэтому при теоретическом анализа процесса гидрогенизации угля его рассматривают как некоторую единую реакцию первого порядка, и для ее описания используют некоторые усредненные кинетические уравнения зависимости скорости образования жидких и газообразных продуктов от температуры [41-43].

На первом этапе решения кинетических вопросов процесса гидрогенизации была использована следующая схема превращения органической массы угля:

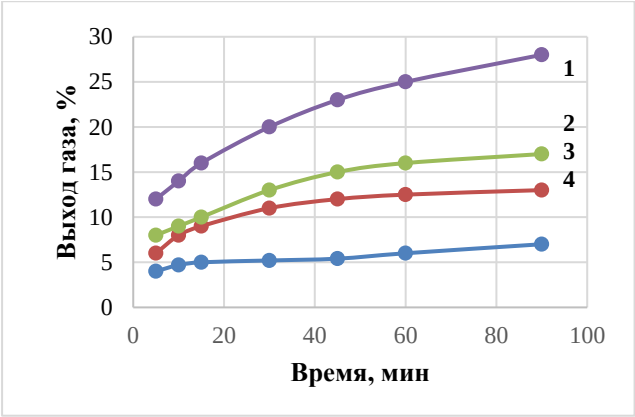


На рисунках 4.12, 4.13 показаны кинетические зависимости конверсии органической массы угля в жидкие и газообразные продукты. Анализ графической зависимости суммарного выхода продуктов гидрогенизации (рис.4.14) показывает, что при увеличении продолжительности опыта и температуры процесса конверсия ОМУ возрастает с 39,2 до 91,7 масс. %. Однако, при температурах выше 673-698 К происходит возрастание выхода газообразных продуктов. Это, по-видимому, объясняется побочными реакциями, в т.ч. крекингом углеводородных радикалов.



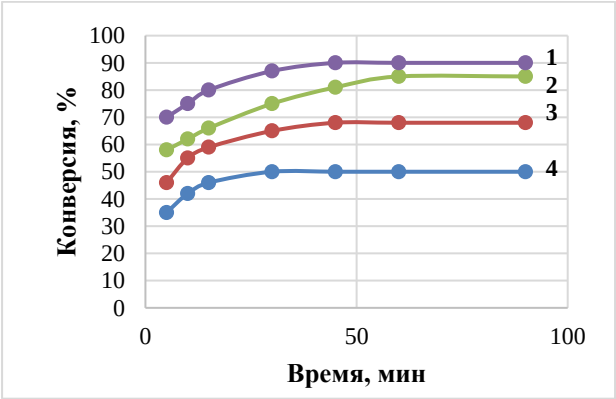
1 – фракция до 653 К; 2 – фракция до 673 К;
3 – фракция до 693 К; 4 – фракция до 713К

Рисунок 4.12. – Кинетические зависимости превращения ОМУ в жидкие продукты



1-фракция до 653К; 2-фракция до 673К;
3-фракция до 693К; 4-фракция до 713К.

Рисунок 4.13. – Кинетические зависимости превращения ОМУ в газообразные продукты



1 – фракция до 653 К; 2 – фракция до 673 К;
2 – фракция до 693 К; 4 – фракция до 713 К.

Рисунок 4.14. – Кинетические зависимости конверсии угля

4.6. Исследование кинетики и термодинамики гидрогенизации угля Мамытского месторождения методом равновесно-кинетического анализа

Гетерогенные процессы являются наиболее трудными для экспериментального определения их кинетических и термодинамических закономерностей. Развивающееся в настоящее время компьютерное моделирование химических равновесий относится к многокомпонентным системам и требует полной и надежной априорной информации по термодинамическим свойствам каждого компонента. Нами анализируется конкретный химический процесс, для которого предварительное знание свойств компонентов необязательно. Вся информация извлекается из единой серии обычных температурно-временных экспериментов без приближения к равновесию и без строгого соблюдения заданной температуры в начале опыта.

В работе впервые исследована кинетика гидрогенизации угля с использованием метода равновесно-кинетического анализа (РКА).

Равновесно-кинетической анализ химических процессов является независимым аналогом известных равновесно-кинетических отображений химических систем и дополняет общий вероятностно-детерминированный подход к их рассмотрению [44]. Можно конструировать модели РКА для самых различных процессов и представлять их в дифференциальной и интегральной формах. РКА может быть источником получения комплексной кинетико-термодинамической информации, а также единой программой обработки результатов эксперимента. Кроме того, равновесно-кинетической анализ позволяет количественно оценивать качество того или иного эксперимента [45].

Анализ литературных данных показывает, что сведения о кинетике гидрогенизации угля, в основном, представлены в среде водорода и катализаторов на основе молибдена и кобальта. Однако, экспериментальные данные показывают, что гидрирование происходит не молекулярным водородом, а путем переноса водорода от молекул промежуточных жидких угольных продуктов к ОМУ, а катализатор, в основном, восстанавливает

утраченные Н-донорные свойства жидких продуктов. Донорских способностей пастообразователя достаточно для гидрогенизации угля (табл.4.18).

Из таблицы видно, что отсутствие молекулярного водорода не сказывается на степени ожижения угля.

Таблица 4.18

Гидрогенизация угля Мамытского месторождения в присутствии газообразного водорода и аргона при начальном давлении 0,5 МПа

Газ	Темп опыта К	Время выдержки, мин	Р,МПа	Выход газа, л	Выход ЖП, %
Водород	673	15	2,1	1,9	58,7
Водород	673	30	2,6	2,8	56,6
Водород	693	15	2,5	2,6	58,4
Аргон	673	15	1,8	1,7	59,3
Аргон	673	30	3,3	3,9	56,1
Аргон	693	15	2,4	2,6	58,6

Поэтому в общей реакции процесса водород, как отдельный компонент, не учитывается, а схема записывается в виде:

Уголь+ПО ЖП

или

$QK + R_{(р)}$ $N_{(р)}$

Предположим, что фиксируемая скорость процесса лимитируется химической (кинетической) стадией и влияние обратной реакции по условиям эксперимента не исключается. Тогда суммарная скорость как разность скоростей прямой и обратной реакции при постоянном температуре, согласно закону действующих масс, будет равна

$$\frac{\partial c_N}{\partial t} = F\{k_1[R] - k_2[N]\} = Fk_2\left\{\frac{k_1}{k_2}[R] - [N]\right\} \quad (4.14)$$

где, F – площадь поверхности реагирования, k_1 и k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакции, $[R]$ и $[N]$ – концентрации

растворителя (пастообразователя) и продукта реакции, $\frac{\partial C_N}{\partial t}$ - суммарная скорость процесса.

Если обозначить начальную концентрацию R как C_0, а текущую концентрацию N – как $C_N[R]=C_0 - C_{Na}$ $C_N= C_0 – C_R$, где C_R– текущая концентрации ПО. Выражение концентрационной константы равновесия реакции (4.14) с учетом принятых обозначений можно записать как

$$K_P = \frac{[N^*]}{[R^*]} = \frac{C_N^*}{C_0 - C_N^*}, \quad (4.15)$$

где, звездочка относится к величинам равновесных концентраций. Используя закон Гульдберга-Вааге

$$K_P = \frac{k_1}{k_2} \quad (4.16)$$

И выражение 4.15, можно преобразовать 4.14

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} = Fk_2 \frac{C_0}{C_0 - C_N^*}(C_N^* - C_N) \quad (4.17)$$

При составлении феноменологической модели указанного процесса нужно оговорить, что конденсированная фаза Q обладает однородными свойствами по всем направлениям, а фронт реакции равномерно перемещается в глубь каждой частицы радиусом r0 поверхность реагирования будет уменьшаться в соответствии с возрастанием концентрации продукта реакции в растворе:

$$F = F_0\left(1 - \frac{M}{m_0} W C_N\right) = \frac{3m_0}{r_0 \wp}\left(1 - \frac{M}{m_0 W C_N}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.18)$$

где, F_0 и m_0 масса и поверхность исходной навески, $\wp$ и M - плотность и молекулярная масса конденсированной фазы, W - объем раствора.

Введя (4.18) и (4.17) и разделив переменные, можно получить окончательное дифференциальное уравнение, включающую

равновесную C_N^* и кинетическую k_2 характеристики данного гетерогенного изотермического процесса

$$\frac{\partial C_N}{\frac{C_0}{C_0-C_0^*}\left(1-\frac{M}{m_0}WC_N\right)^{\frac{2}{3}}(C_N^*-C_N)} = \frac{3m_0}{r_0\wp}k_2\partial t. \quad (4.19)$$

Заменив в окончательном уравнении $\frac{M}{m_0}W$ на a, C_N^* на b_N, а $\frac{3m_0}{r_0\wp}k_2$ на q, получим более компактное выражение:

$$\left(1-\frac{b_N}{C_0}\right)(1-aC_N)^{-\frac{2}{3}}(b_N-C_N)^{-1}\partial C_N = q\partial t \quad (4.20)$$

После интегрирования имеем

$$\left(\frac{b_N}{C_0}-1\right)A^{-\frac{2}{3}}\left[\frac{1}{2}ln\frac{\left(A^{\frac{1}{3}}+X^{\frac{1}{3}}\right)^2}{A^{\frac{2}{3}}-(AX)^{\frac{1}{3}}+X^{\frac{2}{3}}}+\sqrt{3}arctg\frac{X^{\frac{1}{3}}\sqrt{3}}{2A^{\frac{1}{3}}-X^{\frac{1}{3}}}\right]=qt+const, \quad (4.21)$$

где, $A=(ab_N-1)$, $X=(1-aC_N)$.

Обозначив левую часть 4.21 как Z, а константу интегрирования как Z_0 получим уравнение прямой

$$(Z-Z_0)=qt(10) \quad (4.22)$$

Величину Z_0 можно определить из краевых условий проведения эксперимента. Например, при t=0 и C_N=0, откуда

$$Z_0=\left(\frac{b_N}{C_0}-1\right)A^{-\frac{2}{3}}\left[\frac{1}{2}ln\frac{\left(A^{\frac{1}{3}}+1\right)^2}{A^{\frac{2}{3}}-(A)^{\frac{1}{3}}+1}+\sqrt{3}arctg\frac{\sqrt{3}}{2A^{\frac{1}{3}}-1}\right] \quad (4.23)$$

Анализируя строго детерминированное модельное равенство 4.22 можно заметить, что прямая линия в координатах $(Z-Z_0)-t$ должна проходить через начало координат, что,по-видимому, может соблюдаться только в том случае, если условия

проведения эксперимента и характер процесса полностью соответствуют данной равновесно-кинетической модели. Поэтому целесообразно введение свободного члена в прямолинейную зависимость как неизвестной величины

$$(Z - Z_0) = q(t_э + \Delta t), \text{или} (Z - Z_0) = qt + q\Delta t \qquad (4.24)$$

Порядок расчета по этому уравнению состоит в следующем. Каждая изотерма представляется набором экспериментальных массивов $t_э$ и C_N. Для обработки их по методу наименьших квадратов точечные значения продолжительности процесса используются напрямую, а текущая концентрация пересчитывается на $(Z - Z_0)$ по 4.20 и 4.23. Однако при этом возникает необходимость знания точного значения равновесной концентрации C_N^* определение которой представляет практически неразрешимую задачу.

Общие научные концепции равновесно-кинетического анализа, основанные на разумном сочетании детерминированного с вероятностным подходом, позволяют решить эту задачу на основе рядового массива экспериментальных данных вероятностным методом с любой заданной степенью точности. Это достигается подбором такой величины C_N^* которая соответствует максимуму коэффициента корреляции прямой 4.24 с результатами эксперимента. Т.е. полученные $(Z - Z_0)$р сравниваются с $(Z - Z_0)$з по величине коэффициента корреляции, найденного на основе уравнения:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(n-1)\sum_{i=1}^{n}[(Z-Z_0)_э - (Z-Z_0)_P]^2}{(n-k-1)\sum_{i=1}^{n}[(Z-Z_0)_э - (Z-Z_0)_p]^2}} \qquad (4.25)$$

где,n - число экспериментальных точек изотермы в координатах, к – число действующих факторов, $(Z - Z_0)_э$ - среднее значение $(Z - Z_0)_p$ для данной изотермы.

После определения коэффициента корреляции и его значимости расчеты повторяются при новом, более высоком значения равновесной концентрации и т.д вплоть до начала уменьшения коэффициента корреляции. Найденная величина C_N^*

используется для дальнейших расчетов. Таким образом, находится k_2, Kp, k_1 вычисляется по 4.16.

В таблице 4.22 приведены температурно-временные экспериментальные данные (степень конверсии ОМУ), по которым рассчитывалась кинетика процесса гидрогенизации угля Мамытского месторождения с учетом соотношения уголь:пастообразователь (У:ПО)=1:1.

Согласно данным таблицы 4.22 с использованием метода РКА были определены следующие кинетические и термодинамические параметры гидрогенизации угля Мамытского месторождения:

-равновесная степень реагирования при различных температурах,

- скорости прямой и обратной реакции,

-константа равновесия каталитической гидрогенизации угля,

- энергия активации прямой и обратной реакций,

- свободная энергия Гиббса реакции,

-тепловой эффект и энтропия процесса гидрогенизации Мамытского угля.

Таблица 4.19

Выход жидких продуктов из ОМУ Мамытского угля

Время, мин	**Степень конверсии ОМУ при различных изотермических условиях, %**			
	653	**673**	**693**	**713**
5	11,3	14,1	17,0	27,3
10	18,6	22,5	27,5	35,7
15	19,2	24,8	30,1	37,1
30	24,4	31,4	39,1	43,9
45	27,0	36,1	43,2	45,9

Как видно из таблицы, скорость прямой реакции с увеличением температуры растет, тогда как скорость обратной реакции с повышением температуры уменьшается.

Таблица 4.20

Кинетические и термодинамические параметры процесса гидрогенизации угля Мамытского месторождения

Характеристики	Значения характеристик при различных температурах			
	653	**673**	**693**	**713**
C_N^*,%	27,8	37,3	44,1	46,8
k_1, мин$^{-1}$	$9{,}8*10^{-3}$	$1{,}07*10^{-2}$	$1{,}30*10^{-2}$	$1{,}38*10^{-2}$
k_2, мин$^{-1}$	$7{,}8*10^{-3}$	$3{,}6*10^{-3}$	$1{,}7*10^{-3}$	$1{,}08*10^{-3}$
K_p	1,26	2,94	7,54	12,74
E_{a1}, кДж/моль	42-55			
E_{a2}, кДж/моль	(-100)-(-119)			
ΔG, кДж/моль	-1,255	-6,036	-11,644	-15,090
ΔH, кДж/моль	-152,9			
ΔS, Дж/молК	194-230			

Известно, что при низких температурах процесс деструктивной гидрогенизации лимитируется диффузией угольного вещества через границу раздела фаз. Сокольским Д.В. с сотрудниками [46] было доказано, что процессы присоединения водорода в определенных условиях могут протекать в кинетической области.

Экспериментально подобраны условия, при которых процесс протекает в кинетической области. Все кинетические измерения проводились при скорости перемешивания = 420-430 кач./мин.

Как известно [47], в классической химической кинетике распределение частиц по импульсам поступательного движения считают максвелловым, существованием внутренних степеней свободы, как правило, пренебрегают, а молекулярные взаимодействия рассматривают на уровне модели столкновения упругих шаров. При этих допущениях можно показать, что имеет место соотношение Аррениуса:

$$K = A_0 e^{-E/RT} \qquad (4.26)$$

и соответственно в координатах lgK^{-1}/T зависимость линейна. Такая прямолинейная аррениусовская зависимость наблюдается для исследуемого процесса (рис.4.14).

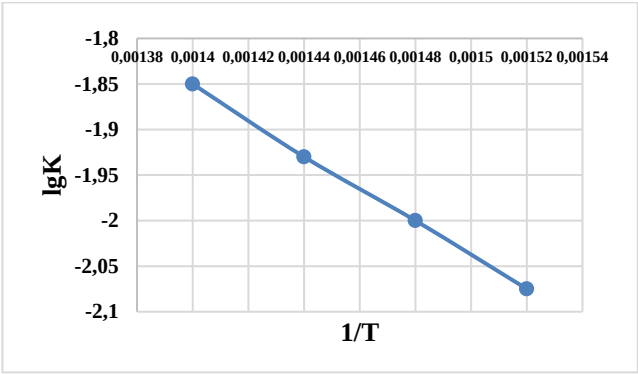
При изучении термических и каталитических реакций превращения углеводородов прежде всего возникает вопрос о

влиянии условий процесса на направление реакции и на степень превращения исходного сырья при достижении равновесия. Иначе говоря, выясняют термодинамическую вероятность той или иной реакции. Термодинамическая вероятность процесса определяется изменением энергии Гиббса системы. В данном случае рассчитывалась по уравнению 4.27:

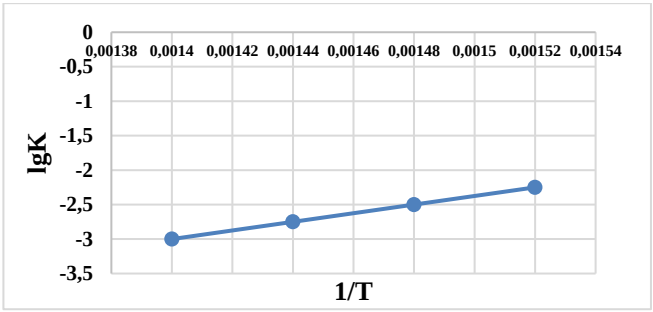
$$-\Delta G = RTlnKp \qquad (4.27)$$

где, R – газовая постоянная, равная 8,317 Дж/моль.

Из таблицы 4.20 видно, что с повышением температуры вероятность ожижения увеличивается.



а)



б)

Рисунок 4.14. – Аррениусовская зависимость для прямой (а) и обратной реакции (б)

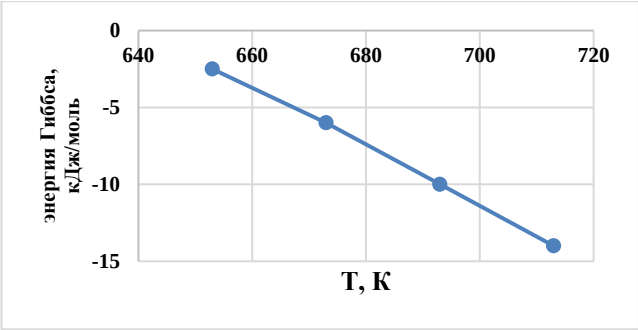


Рисунок 4.15. – Зависимость энергии Гиббса от температуры

Далее из графика в координатах lgK_p-$1/T$ по тангенсу угла наклона прямой (рис. 4.16) вычислено значение теплового эффекта реакции ΔH реакции (ΔH=-152,9 кДж/моль). Затем по уравнению:

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad (4.28)$$

Рассчитано изменение энтропии реакции (ΔS=194-230 Дж/мольK)

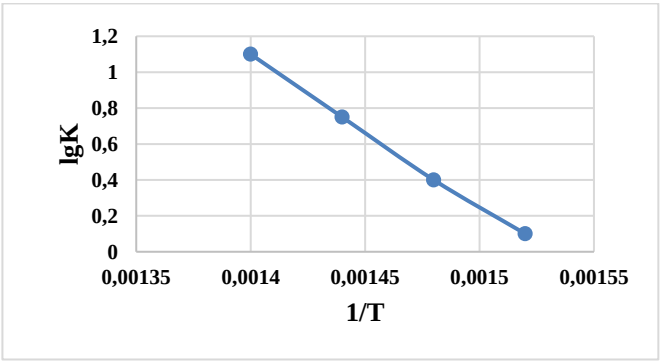


Рисунок 4.16. – Зависомость равновесной константы скорости от обратной температуры

Таким образом, в диапазоне температур 653-713 К и давлении 0,5 МПа впервые определены кинетические характеристики процесса с учетом гетерогенности: константы скорости прямой и обратной реакции, константы равновесия образования жидкого продукта из угля Мамытского месторождения. Кроме того, впервые рассчитаны термодинамические функции для процесса ожижения Мамытского угля.

То есть, метод равновесно-кинетического анализа позволяет получить более комплексную кинетико-термодинамическую информацию по сравнению с известными.

4.7. Схема маршрута процесса гидрогенизации Мамытского угля

Основным недостатком равновесно-кинетического анализа является условная схема реакции. Конечно, в процессе каталитической гидрогенизации получается несколько сотен индивидуальных соединений. Как уже говорилось выше, в этом и заключается сложность расчётов. Для полноты кинетической информации нами на основании исследований группового состава жидких продуктов (табл.4.21) предложена следующая схема маршрута ожижения угля:

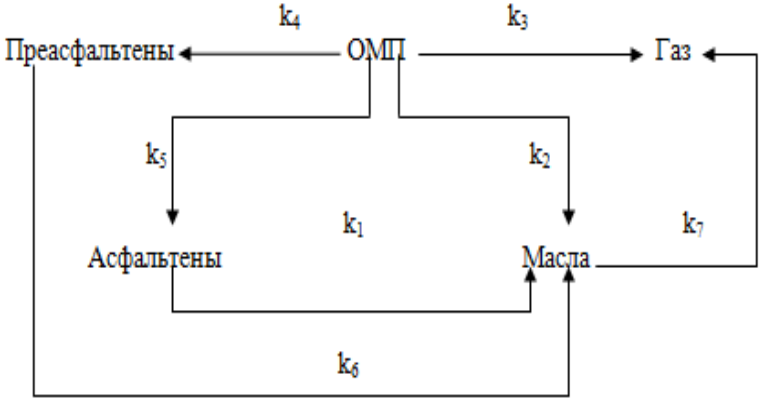


Схема маршрута ожижения угля

Таблица 4.21

Групповой состав продуктов, полученных при гидрогенизации угля Мамытского месторождения

Т, К	t, мин	ОМП, %	Продукты, %			
			Асфальтены	Преасфальтены	Газ	Масло+вода
653	5	60,8	0,94	1,02	3,92	33,32
	10	58,6	0,99	1,08	4,35	34,98
	15	55,0	1,08	1,22	5,35	37,35
	30	50,6	1,23	1,43	6,18	40,56
	45	49,2	1,47	1,57	6,86	40,90
	60	48,8	1,39	1,46	7,15	41,20
	90	48,0	1,25	1,35	8,04	41,36
673	5	52,9	1,41	1,55	6,50	37,64
	10	46,6	1,71	1,87	8,06	41,76
	15	35,7	2,18	2,38	9,64	50,10
	30	31,8	2,45	2,66	11,05	52,04
	45	27,9	2,74	3,03	11,82	54,51
	60	27,0	2,64	2,95	12,07	55,34
	90	24,3	2,48	2,76	14,30	56,16
693	5	47,7	1,94	2,25	7,53	40,58
	10	36,6	2,68	3,25	9,87	47,90
	15	30,1	3,15	4,40	11,74	50,61
	30	23,5	3,83	5,66	13,46	53,55
	45	13,7	4,49	6,90	16,05	58,86
	60	13,4	4,47	6,86	16,51	58,76
	90	12,3	4,29	5,97	19,45	57,99
713	5	33,8	2,71	3,38	10,66	49,45
	10	25,9	3,85	5,11	13,56	51,58
	15	18,6	4,80	6,92	16,44	53,24
	30	13,5	5,54	8,39	19,46	53,11
	45	8,3	6,51	12,10	22,19	50,90
	60	7,0	6,45	12,04	25,33	49,18
	90	6,5	5,89	11,72	28,20	47,69

Как уже было показано в [48], из прямолинейной зависимости графика в координатах lgC-tвидно, что реакция гидрогенизации описывается уравнением первого порядка. Тогда, согласно предложений схеме, процесс может быть описан следующей схемой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)C_1 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = k_2 C_1 - k_6 C_2 \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} = k_4 C_4 - k_5 C_3 \\ \frac{\partial C_4}{\partial t} = k_3 C_1 + k_7 C_5 \\ \frac{\partial C_5}{\partial t} = k_1 C_1 + k_6 C_2 + k_5 C_5 - k_7 C_5 \end{cases} \quad (4.29)$$

где, C_1 –концентрация ОМУ, C_2- концентрация асфальтенов в жидком продукте, C_3-концентрация преасфальтенов в жидком продукте, C_4- концентрация газообразных продуктов, C_5-концентрация рация масел в жидком продукте, k_1- константа скорости реакции превращения ОМУ в масла, k_2 – константа скорости реакции превращения ОМУ в асфальтены, k_3 – константа скорости реакции превращения ОМУ в газообразные продукты, k_4 – константа скорости реакции превращения ОМУ в преасфальтены, k_5 – константа скорости реакции превращения масел в газообразные продукты, k_6 – константа скорости реакции превращения асфальтенов в масла, k_7 – константа скорости реакции превращения преасфальтенов в масла.

Используя программу «ПОИСК» по уравнениям-1 на ЭВМ были рассчитаны все константы скорости по данной схеме. Результаты расчетов представлены в таблице 4.22.

Таблица 4.22

Кинетика процесса гидрогенизации Мамытского угля

Константа скорости, мин$^{-1}$	**Стадия процесса**	**Температура гидрогенизации, К**			
		653	**673**	**693**	**713**
k_1	ОМП→масла	1,556	2,501	3,049	4,600
k_2	ОМП→асфальтены	0,0691	0,1620	0,2370	0,4150
k_3	ОМП→газ	0,229	0,531	0,766	1,354
k_4	ОМП→преасфальтены	0,0779	0,1770	0,2910	0,5860
k_5	преасфальтены→масла	1,24	1,231	$0,635*10^{-3}$	$0,721*10^{-3}$
k_6	асфальтены→масла	1,3870	1,2350	0,4200	0,0012
k_7	масла→газ	$0,339*10^{-}$	$0,507*10^{-}$	$0,504*10^{-4}$	0,107
k_Σ		1,932	3,371	4,343	6,955
F		2,55	1,88	1,63	1,39

F-критерий минимизации:

$$F = \sum_{j=1}^{N} \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{V_{\text{ксп}} - V_{\text{расч}}}{V_{\text{расч}}} \right]^2 \qquad (4.30)$$

где, *N*–число замеров, а опытах, $V_{эксп}$, $V_{расч}$ –экспериментальные и расчетные значения содержания компонентов в гидрогенизате.

Далее была построена аррениусовская зависимость для суммарной константы скорости ($k\sum$) процесса и основных направлений реакции. При этом все точки легли на прямую линию (рис.4.17., 4.18, 4.19, 4.20, 4.21).

Разработанная программа для расчетов констант скоростей позволяет рассчитывать кинетические зависимости при заданных начальных условиях и проводить автоматизированный подбор методом градиента оптимальных значений констант скоростей k_1-k_7. Оптимизация констант скоростей осуществлялась из условия минимума квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными значениями массовых долей продуктов гидрогенизации угля.

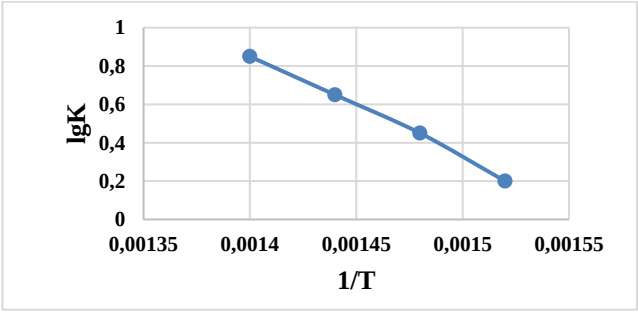


Рисунок 4.17. – Аррениусовская зависимость для суммарной константы скорости

Из анализа результатов констант скоростей, представленных в таблице 4.22, можно сделать вывод о том, что взаимосвязь констант скоростей и выхода продуктов гидрогенизации угля неоднозначно. Так, выход масел, в основном, обусловлен величиной константы скорости k_1, а также k_6 и k_5, причем вероятность последних с увеличением температуры резко уменьшается.

Из таблицы 4.22 видно, что реакция крекинга жидкого продукта до газообразных резко увеличивается при температуре 713 К. Величины константы первых четырех стадий схемы с увеличением температуры повышаются. Самой быстрой стадией является стадия получения целевого продукта (k_1). Суммарная константа процесса гидрогенизации угля $k\sum$ увеличивается с повышением температуры.

Таким образом, полученная нами кинетико-термодинамическая картина процесса гидрогенизации угля Мамытского месторождения позволяет не только приблизиться к знанию механизма процесса, но и дает возможность регулировать скорость и селективность процесса.

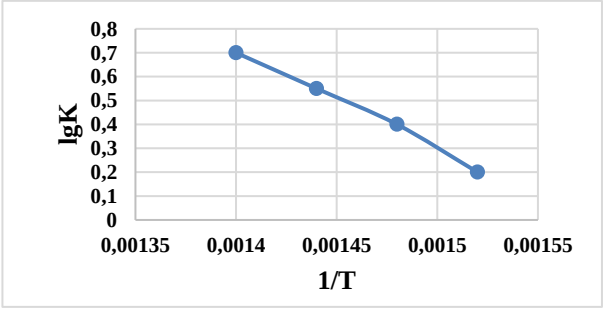


Рисунок 4.18. – Аррениусовская зависимость для реакции превращения ОМУ в масла

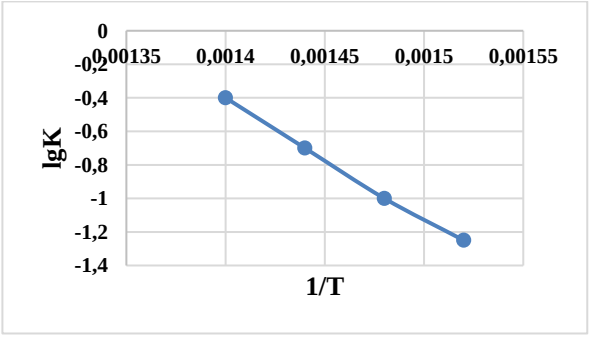


Рисунок 4.19. –Аррениусовская зависимость для реакции превращения ОМУ в асфальтены

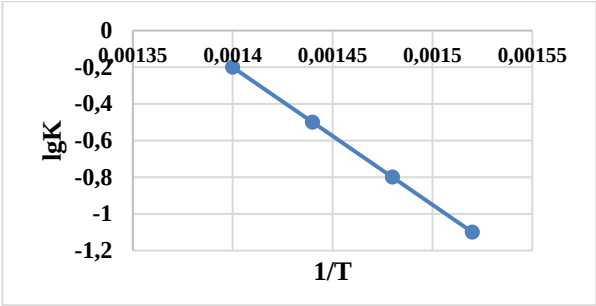


Рисунок 4.20.– Аррениусовская зависимость для реакции превращения ОМУ в преасфальтены

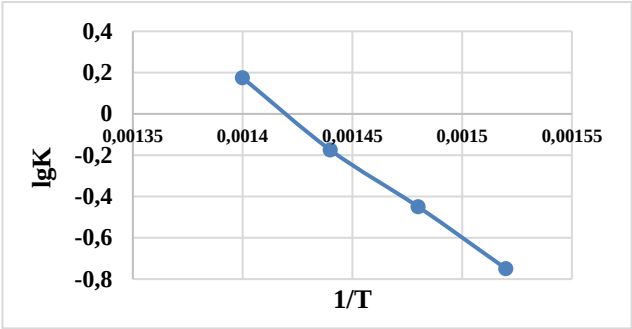


Рисунок 4.21. – Аррениусовская зависимость для реакции превращения ОМУ в газообразные продукты

4.8. Определить характеристики исходных и гидроочищенных угольных дистиллятов с т.кип. до 180 °С

Твердые горючие топлива – основной потенциальный источник сырья для обеспечения народного хозяйства Казахстана органическим топливом и сырьем химической и других отраслей промышленности.

В настоящее время в ряде зарубежных стран созданы опытные и опытно-промышленные установки по получению

синтетического жидкого топлива из углей [49-51]. Значительное внимание уделяется вопросам получения из продуктов ожижения угля компонентов бензина, дизельного топлива [52-54].

В НИИ Новых химических технологий и материалов разработана технология жидкофазной гидрогенизации угля [55-57] в смеси с «собственным» пастообразователем (1:1) в присутствии активных катализаторов, под давлением водорода 6 МПа при 400-420 °С.

В процессе можно получить компонент высокооктанового автомобильного бензина, авиакеросин, дизельное и газотурбинное топлива, а также ценные химические продукты (фенолы C_6-C_8, азотистые основания, непредельные соединения и др.).

Угольные дистилляты с температурой кипения до 400 °С, полученные при жидкофазной гидрогенизации угля, содержат в своем составе значительные количества сернистых (S=0,4-0,8 %), азотистых (N=0,2-0,5 %), кислородных (O=1,5-2 %) и непредельных (20-25 %) соединений.

Дистиллятные фракции жидких продуктов гидрогенизации угля ввиду содержания значительных количеств сернистых, азотистых, кислородных и непредельных соединений не могут быть непосредственно применены в качестве товарных топлив. Для получения малосернистого стабильного моторного горючего с высоким октановым и цетановым числами это сырье необходимо подвергать переработке с применением процессов гидроочистки.

В настоящем разделе приведены результаты гидроочистки фракции жидкофазного гидрогенизата бурого угля Мамытского месторождения с т. кип. до 360 °С с целью получения компонентов автомобильного бензина. В качестве исходного сырья применяли свежи перегонные угольные дистилляты с т. кип. до 360 °С, полученные при гидрогенизации бурого Мамытского угля под давлением 6,0 МПа.

Процесс гидрирования проводили на Мо-содержащих катализаторах, нанесенных на поверхность скелетного никеля (Ni-Ренея). Катализаторы были получены методом пропитки растворами солью молибдена $(NH_4)_6 \cdot Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ поверхности Ni-Ренея. Скелетный никель был получен из Ni-Al (1:1) сплава

путем обработки 20 %-ным раствором NaOH при температуре кипящей водяной бани.

В дальнейшем был проведен процесс гидрирования дистиллятных продуктов, полученных путем ожижения угля на нанесенных Mo/Ni-Re катализаторах в условиях лабораторной проточной установки под давлением водорода. Полученные результаты приведены в таблице 4.23.

Таблица 4.23

Результаты гидроочистки фракций с т. кип. до 360 °С на 3-7 % Mo/Ni-Re катализаторах (Т=400 °С, Р=6,0 МПа)

Показатели	**Исходное сырье (угольный истиллят с т.кип. до 360 °С)**	**Катализаторы**			
		3% Mo/Ni-Re	**5 % Mo/Ni-Re**	**7 % Mo/Ni-Re**	**Промышленный катализ НВС-30**
Плотность, г/см^3	0,8903	0,8597	0,8537	0,8591	0,8418
Показатель преломления, ηD	1,4967	1,4836	1,4793	1,4816	1,4648
Содержание, %:					
Фенольные соединения	6,6	Отсутс.	Отсутс.	Отсутс.	Следы
Азотистые соединения	3,3	0,5	0,5	0,5	То же
Элементный состав, %:					
C	85,53	87,35	87,21	87,12	87,11
H	11,62	12,55	12,71	12,73	12,78
S	0,74	0,08	0,05	0,11	0,08
N	0,47	0,05	0,03	0,04	0,03
O (по разности)	1,98	Отсутс.	Отсутс.	Отсутс.	Отсутс.
Фракционный состав, масс. %:					
до 180 °С	4,9	45,3	53,7	49,5	50,8
180-250 °С	8,1	23,3	29,8	17,9	19,1
250-320 °С	33,2	18,6	16,3	18,5	17,9
320-360 °С	53,8	87,2	95,6	90,1	89,9
Потери	0,5	0,6	0,2	0,3	0,3

В таблице 4.23 показано, что сырье содержало (%): фенолы-6,6; азот основания-3,3; сера-0,74.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что катализатор Mo/Ni-Re активирует реакции гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений при 400 °С , 6,0 МПа. При этом содержание фенолов уменьшается с 6,6 % до нуля. Содержание (%) азотистых оснований в гидрогенизате по сравнению с сырьем уменьшается с 3,3 до 0,5, а содержание серы уменьшается с 0,74 до 0,05 %, азота с 0,47 до 0,03 %.

Наибольшая гидроочистка угольного дистиллята идет на 5 % Mo/Ni-Re катализаторе. В присутствии промышленного катализатора НВС-30 после гидрогенизации остается следы фенольных и азотистых соединений.

Активность катализатора определяли по выходу жидких продуктов. В присутствии 5 % Mo/Ni-Re катализатора выход бензиновой фракции - 53,7 %, дизельной фракции-29,8 %.

Таким образом, в результате показана принципиальная возможность гидрогенизации фракции с т. кип. до 360 °С, полученной из дистиллятов Мамытского угля в мягких условиях на Mo катализаторе, нанесённом на скелетный никель.

Хроматографическим методом был исследован индивидуальный и групповой углеводородный состав бензиновой фракции (рис. 4.22). В таблице 4.24 представлен индивидуальный углеводородный состав бензиновой фракции, полученной из угля Мамытского месторождения.

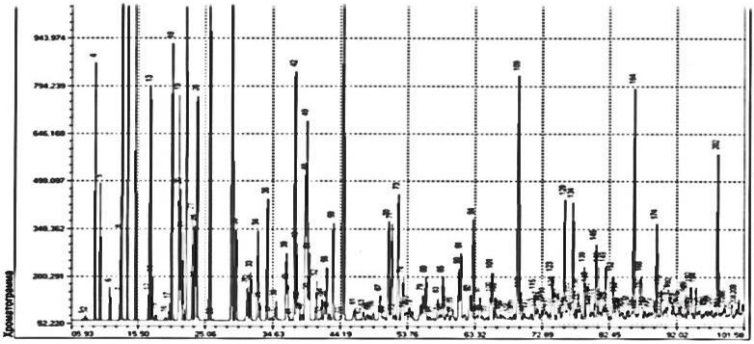


Рисунок 4.22.– Хроматограмма бензиновой факции

Таблица 4.24

Индивидуальный углеводородный состав бензиновой фракции

Наименование углеводородов	Содержание, об. %	
	Сырье	5 % Mo/Ni-Re
Н-гексан	0,01	0,01
Н-гептан	1,14	1,01
Н-октан	7,15	6,85
Н-нонан	11,2	10,5
Н-декан	8,6	7,9
3-метилгексан	0,12	0,69
3,3-диметилгексан	0,32	0,78
2,3,4-диметилгексан	0,05	0,25
2,3-диметилгексан	0,43	0,52
2-метилгептан	1,33	1,65
4-метилгептан	0,44	0,90
2,2,4,4-тетраметилпентан	0,49	0,56
3-этилгексан	0,24	0,45
2,3,5-триметилгексан	0,07	0,35
2,2,3-триметилгексан	0,12	0,41
2,2,3,4-тетраметилпентан	0,34	0,52
2,4,4-триметилгексан	1,23	1,27
3,5-диметилгептан	0,92	1,25
3-метил-3-этилгексан	1,56	1,78
3,3,4-триметилгексан	0,74	0,97
3,4-диметилгептан	0,44	0,65
3-метил-4-этилгексан	0,59	0,72
2,3,3,4-тетраметилпентан	1,07	1,15
1-метил-4-этилбензол	2,41	2,33
1-метил-2-этилбензол	1,63	1,35
1,3,5-триметилбензол	0,90	0,75
1,3-диметилциклопентан	0,20	0,35
Винилциклопентан	0,12	0,17
1,1,3-триметилциклопентан	0,33	0,42
Метиленциклогексан	0,07	0,23
1,2,4-триметилциклопентан	0,20	0,34
1,2,3-триметилциклопентан	0,15	0,28
Циклогептан	0,34	0,39
1,3-этилметилциклопентан	0,79	0,82
1,2,3-триметилциклопентан	0,85	0,87
1,1-метилэтилциклопентан	1,02	1,07
Бис-1,4-циклогексан	0,51	0,63
Пропилциклопентан	0,19	0,31
1-метил-2-н-пропилциклопентан	0,18	0,22

Наименование углеводородов	Содержание, об. %	
	Сырье	5 % Mo/Ni-Re
1-метил-3-н-пропилциклопентан	1,53	1,54
Циклооктан	0,46	0,62
1-н-бутилциклопентан	3,69	3,78
1-метил-3-изопропилциклогексан	1,18	1,25
1-метил-1-н-бутилциклопентан	0,79	0,81
1-метил-3-н-бутилциклопентан	0,56	0,63
1-циклопентенил-3-метилбутан	0,25	0,32
2,3-диметилгептан	1,40	1,45
2,4-диметилгептан	0,48	0,56
4-метилоктан	1,89	1,93
2-метилоктан	2,74	2,85
2,3-диметил-3-этилпентан	0,24	0,32
4-н-пропилгептан	0,71	0,84
2,4,5-триметилгептан	0,50	0,67
2,2-диметилоктан	0,59	0,63
2,3,4,5-тетраметилгексан	1,01	1,05
3,4,4-триметилгептан	0,47	0,51
4-метил-4-этилгептан	0,77	0,78
5-метилнонан	0,12	0,36
4-метилнонан	0,18	0,27
3-метилнонан	0,24	0,28
2-метилнонан	1,36	1,41
Триметил-3-этилпентан	0,16	0,21
Триметил-2-этилпентан	0,23	0,29
2,3,4-триметил-3-этилпентан	6,02	6,07
Толуол	1,29	0,91
Этилбензол	3,28	2,50
п-ксилол	1,01	0,81
м-ксилол	4,53	2,89
Гептен-3	0,11	0,02
3-метилгексен-3	0,09	0,01
3-метилгексен-2	0,18	0,09
3,4-диметилгексен-3	1,63	0,96
4,2-метилпропилпентен-1	1,06	0,87
Нонен-4	0,98	0,75
Нонен-2	0,74	0,36
Децен-5	1,41	0,91
Децен-4	0,07	0,03
Децен-2	0,40	0,11
Гептадиен-1,6	0,00	0,3
3-этилциклопентен	0,07	0,28
4-метилциклогексен	0,26	0,31

Наименование углеводородов	Содержание, об. %	
	Сырье	5 % Mo/Ni-Re
1,2-диметилциклопентен	0,28	0,33
4-винилциклопентен	0,48	0,67
Циклооктен	0,31	0,58
1-этилциклогексен	0,15	0,36
1-метил-2-н-пропилциклопентен	0,39	0,45
4-метилциклооктен	0,14	0,69
о-ксилол	0,33	0,12
Стирол	2,50	1,05
Бензол	0,49	0,25
1-метил-3-этилбензол	3,47	1,56

По данным газохроматографического анализа в бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией угольных дистиллятов на 5 % Mo/Ni-Re катализаторе, отмечены очень сильные изменения состава по сравнению с бензиновой фракцией, полученный ожижением угля на боксите.

При расшифровке хроматограммы бензиновой фракции обнаружены 5 парафиновых, 36 изопарафиновых, 11 ароматических, 18 нафтеновых, 45 олефиновых и 8 циклоолефиных углеводородов. Следует отметить уменьшение количества гептана (от 1,14 до 1,01 %), октана (от 7,15 до 6,85 %), нонана (от 11,2 до 10,5 %), декана (от 8,60 до 7,9 %).

В гидрированном бензиновой фракции были отмечены значительные изменения количества изопарафиновых углеводородов. Если в составе бензиновой фракции, полученной ожижением угля на катализаторе боксит, было 16,5 % изопарафиновых углеводородов, то в гидрированном бензине оно составило 30,1 %.

В соответствии с полученными результатами (табл. 4.25) доли парафиновых углеводородов снижаются от 35,8 % до 20,7 %. Содержание некоторых изопарафиновых углеводородов увеличилось в 2-5 раза.

Количество 2,4-диметилпентана в присутствии Mo/Ni-Re катализатора составляет 1,65 %, в исходном бензине – 0,027 %, содержание 3-метилпентана после гидрирования составило 2,78 %, а в исходном бензине лишь 0,76.

Если в составе бензина, полученного ожижением угля, содержание ароматических углеводородов составило 25,0 %, то на 5 % Mo /Ni-Re катализаторе оно уменьшилось до 21,8 %.

Содержание бензола на нанесенном катализаторе уменьшалось. В составе бензиновой фракции, полученной гидрогенизацией угля, его было 0,49 %, а на нанесенном Mo/Ni-Re катализаторе его содержание составило 0,25 %. Полученные данные удовлетворяют современным требованиям к качеству моторных топлив. В гидрированном бензине также обнаружены олефиновые, циклоолефиновые и диеновые углеводороды. Количество олефиновых углеводородов уменьшилось от 8,3 до 4,3 %. По сравнению с октановым числом исходного бензина (69,4) октановое число гидрированного на 5 % Mo/Ni-Re катализаторе бензина увеличилось до 72,7.

Полученные данные удовлетворяет требованиям к современному качеству моторных топлив.

Таблица 4.25

Групповой углеводородный состав дистиллятных фракций с т.кип. до 180 °С

Углеводороды	**Катализатор**	
	Сырье	**5 % Mo/Ni-Re**
Парафины	35,8	22,7
Изопарафины	16,5	30,1
Ароматические	25,0	21,8
Нафтены	13,9	15,9
Олефины	8,3	4,3
Циклоолефины	0,5	4,9
Диены	-	0,3
Октановое число	69,4	72,7

На основании полученных результатов (табл. 4.24, 4.25) была составлена схема превращения органической массы пасты угля в процессе гидрогенизации (рис. 4.23) и принципиальная схема получения компонентов моторных топлив гидрогенизацией угольных дистиллятов (рис.4.24).

Наибольшая гидроочистка угольного дистиллята идет на 5 % Mo/Ni-Re катализаторе. Составлена схема превращения

органической массы пасты и предложена принципиальная схема получения компонентов моторных топлив путем гидрогенизации продуктов ожижения Мамытского угля.

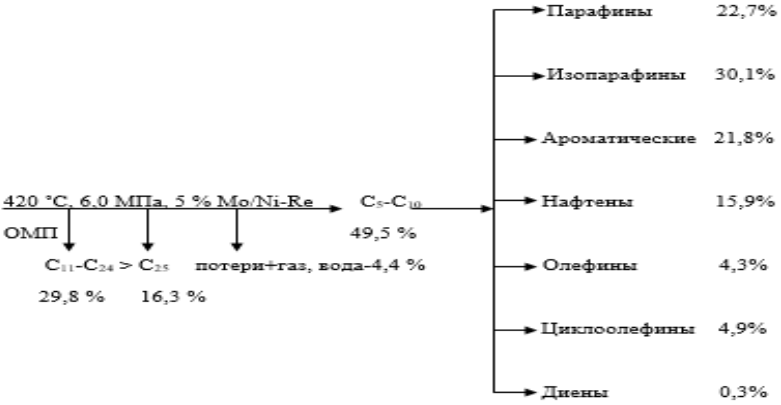


Рисунок 4.23. – Схема превращения органической массы пасты при гидрогенизации дистиллятных продуктов ожижения угля

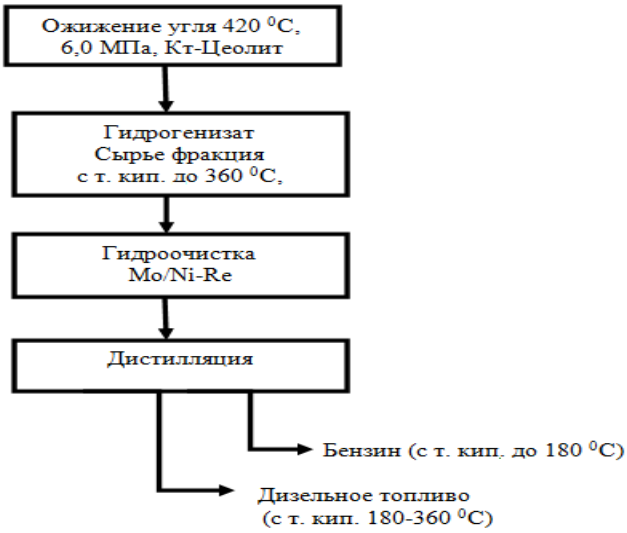


Рисунок 4.24. – Принципиальная схема получения компонентов моторных топлив гидрогенизацией угольных дистиллятов

4.9. Исследование содержания фракции бензина из угольных дистиллятов методомаи ЯМР и ИКС

Уголь Мамытского месторождения и получаемые из него синтетические продукты имеют свои особенности по химическому составу и свойствам. Поэтому в процессе производства, переработки и использования вызывает ряд трудностей. Такие свойства синтетических продуктов, полученных из угля месторождения Мамыт, отличаются разнообразием содержания сернистых органических соединений, особенно высоким содержанием меркаптанов и дисульфидов. Такие особенности состава требуют не только изучения группового состава сернистых соединений, с целью дать физико-химическую и технологическую характеристику угольных дистиллятов, извлеченных из угля Мамытского месторождения, но и глубокого изучения строения компонентов нефти.

Составы фракции бензина из угольных дистиллятов и бензина, используемого в качестве товарного топлива, различаются, так как до предоставления к использованию в качестве товарного бензина топливо подвергается различным химическим изменениям [58].

Характеристика продуктов с температурой кипения до 180 °С, получаемых гидрогенизацией фракции с температурой кипения 180-360 °С, приведена в таблице 4.26. Данный продукт по своим характеристикам может использоваться в качестве компонента высокооктанового бензина.

В результате исследования физико-химических свойств фракции бензина из угольных дистиллятов: на плотность 754,0 кг/м^3, показатель лома 1,4339, йодное число 90,00 г I_2 / 100 г топлива; фракционный состав: начало кипения 61 °С , в 50 %-х 153 °С , конец кипения 182 °С , содержание серы 0,08, углерод-81,19, водород – 14,54, азот – 0,45, кислород – 3,74 масс. % и детонационная устойчивость, т. е. октановое число по методу исследования было равно 72,7, по моторному-69,4.

Таблица 4.26

Характеристика угольных дистиллятов с т.кип. до 180 °С

Характеристики	Гидроочищенная бензиновая фракция
Плотность при +20 °С, г/см^3	0,7540
Показатель преломления, ηD	1,4339
Иодное число, г йод/100г	90
Фракционный состав, %:	
Начало кипения	61
10 %	102
50 %	153
90 %	180
Конец кипения	182
Элементный состав, мас. %:	
C	81,19
H	14,54
S	0,08
N	0,45
O	3,74
Групповой состав углдеводородов, мас.%:	
ароматические	21,8
Парафиновые+нафтеновые	78,2
Октановое число:	
Моторный метод	69,4
Исследовательский метод	72,7

Согласно литературным данным [59, 60], октановое число бензина, полученного из угольных дистиллятов, находится в пределах 60-70 по моторному методу. А октановое количество бензина, полученного из вышеперечисленных угольных дистиллятов, соответствует этому показателю.

Методом инфракрасного спектрального анализа изучена фракция бензина, полученная гидрогенизацией угольных дистиллятов в присутствии катализатора в Мамытском месторождении (табл. 4.27, рис. 4.25).

Как видно из таблицы 4.27, в спектре первичных бензиновых фракций 2962-2955, 93 см$^{-1}$ в полосе поглощения (νas CH_3) наблюдаются алканы внутренней связи, 2880-2871 см$^{-1}$ в полосах поглощения ((ν^{δ} CH_3) в кольце бензола – полосы, характерные для алканов CH_3, 2860-2856 см$^{-1}$ во внешней связи между полосами

поглощения ((ν^{δ} CH_2) [61].А для спирта, фенола и кислот характерны полосы поглощения 1420-1377, 98 $см^{-1}$ (δон), для эфиров 1150-1068 $см^{-1}$(ν^{as} сос) во внутренних связях полосы поглощения. При появлении полос поглощения (δ=сн) между 750-500 $см^{-1}$ наблюдается наличие диенов.

Таблица 4.27

Основные ИК-спектры бензиновой фракции

Природа колебаний	**Интенсивность**	**Типы соединения**	**Колебаний, $см^{-1}$**
δ CH_3	сильный	Алканы	2955,93
δ CH_3	средний., слабый	Алканы,в кольце бензола–CH_3	2871,76
δ CH_2	средний	Алканы	2856,24
δ OH	средний	Спирт, фенол, кислоты	1458,53
δ CH_3	слабый	Алканы	1377,98
δ COC	сильный	Эфиры	–
δ C-O	Сильный, средний	Спиры	1023,50
δ =CH	средний	цис-Диены	724,06

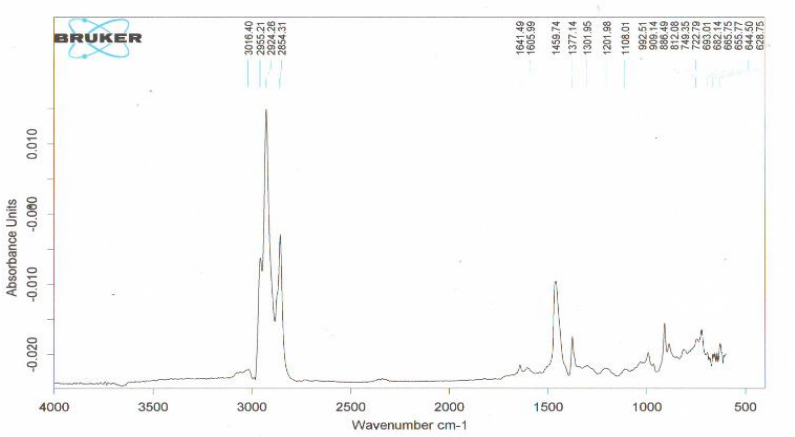


Рисунок 4.25. – ИК-спекты в бензиновой фракции

Далее в данной работе ^{13}C и ^{1}H ЯМР проведен анализ составу бензиновой фракции, полученной из дистиллятов угля методом спектроскопии.

Химическое смещение измерено относительными сигналами атомов углерода от остаточных протонов или дейтеризированного хлороформа. Протонные спектры бензиновой фракции включают сигналы парафиновых, нафтеновых и ароматических соединений, являющиеся основными компонентами смеси. Диапазон алифатных атомов водорода (0,5-4,5 миллионная доля (м д.). Принято 3 основных зонирования (таб.4.28). Химическое смещение до 1 м.д., в основном, принадлежит протонам метильной группы насыщенных углеводородов и длинным алкильным заместителям ароматической системы [62]. Кроме того, предполагается резонировать CH - и CH_2-группы некоторых нафтеновых фрагментов в части данного спектра [63].

В парафиновых цепях показывают высокие интенсивные сигналы при значительном количестве метиленовых групп 1,04 и 1,44 м.д. Кроме того, диапазон от 1 до 2 м.д. характеризуется резонансными линиями β-метильной и метиленовой групп относительно ароматического ядра [64].

Характерно резонирование протонов CH-групп цикличных и ациклических фрагментов, насыщенных регионами 2,0-2,25 м.д. Сигналы метильных заместителей ароматических систем показывают на частоте 2,43 м.д. В ароматической системе не наблюдалось сигналов протонов CH_2-и CH - групп в α-положении (2,7–4,5 м.д.) и протонов олефиновых фрагментов (4,5–6,0 м.д.). Сигналы на слабой площадке (6,90–7,37 м.д.) принадлежат моноароматическим соединениям и конденсированным ядро протонам [62].

Сигналы, подтверждающие наличие поли- и гетероциклических ароматических колец, не регистрировались.

В углеродном спектре исследуемой фракции бензина определены последние метильные группы в длинной алкиловой цепи (14,14 м.д.), а также метильные радикалы в карбонильных, карбоксильных или ароматических фрагментах (19,25–20,37 м.д.). Метиленовые и метиновые группы алкильных заместителей резонируются на основе 22,93-39,72 м.д.

Атомы углерода (δ = 105-120 м.д.) для олефинов (δ = 108-118 м.д.) и гетероядров O, N не определены. 126,14–130,51м.д. сигнал с химическими смещенными сигналами можно отнести к внутренним ароматическим углеродным атомам [62-64].

Шкала химического смещения протонного и углеродного спектров можно разделить на несколько особо важных диапазонов (табл. 4.28 и 4.29).

Таблица 4.28

^{1}H диапазон химического сдвига бензиновой фракции, получаемой гидрированием из угольных дистиллятов

δ(^{1}H), м. д.	**Маркировка атомов**	**Функционалные группы**
0,5–1,0	Hγ	CH_3-группы непредельных соединений. CH_3-группы в ароматических кольцах γ- и других условиях.
1,0–2,0	Hβ	CH_2- и CH- группы непредельных соединений. Протоны β-метильных, β-идругих метиленных и метиновых групп в ароматических кольцах.
2,0–4,0	Hα	Протоны гетероатомных, карбонильныхи ароматических углеводородных групп в α-условиях группы
4,5–6,0	Нол	Олефиновые группы
6,0–9,0	Нар	Фенольные гидроксилы, атомы водорода в ароматических ядрах.

Таблица 4.29

^{13}C диапазон химического сдвигабензиновой фракции

δ(^{13}C), м. д.	**Маркировка атомов**	**Функциональные группы**
7–17	Сп,н	Первичные углеродные атомы метиленовых групп
17–25	Сп,и	Первичные углеродные атомы связанных с ароматическим ядром или CH-группой.
17–50	Св+ч	Вторичные и четвертичные С атомы насыщенных соединений.
25–65	Ст	Алифатические CH-группы.

δ(^{13}C), м. д.	Маркировка атомов	Функциональные группы
25–50	Сч	четвертичные С атомы насыщенных соединений
108–118	Сол	Олефиновые фрагменты
110–135	Сат	Третичные С атомы ароматических систем.
130–137	Сач, м	Метилзамещенный ароматические углеродные атомы
137–148	Сач,ал	Алкил- и нафтил замещенные углеродные атомы ароматических ядров
148-170	Сач,О	Фенольные или эфирные группы замещенные ароматические углеродные атомы
170-200	Ск	Карбонильные атомы углерода

Можно вычислить долю каждого компонента в смеси с помощью следующего уравнения (рис. 4.26, 4.27) с интеграцией зон указанных спектров в ядрах ^{1}H и ^{13}C:

$$Н_{общий} = Н_{ар} + Н_{ол} + Н_{\alpha} + Н_{\beta} + Н_{\gamma} \quad (4.31)$$

(общий интегральный интенсивность ^{1}H сигналов)

$$Н_{ар} = Н_{ар} / Н_{общий} \cdot 100\ \% \quad (4.32)$$

(процентная доля ароматических протонов)

$$Н_{ал} = (Н_{\alpha} + Н_{\beta} + Н_{\gamma}) / Н_{общий} \cdot 100\ \% \quad (4.33)$$

(процентная доля алифатических протонов)

$$Н_{\alpha} = Н_{\alpha} / Н_{общий} \cdot 100\ \% \quad (4.34)$$

$$Н_{\beta} = Н_{\beta} / Н_{общий} \cdot 100\ \% \quad (4.35)$$

$$Н_{\gamma} = Н_{\gamma} / Н_{общий} \cdot 100\ \% \quad (4.36)$$

(процентная доля протоновв условиях α-, β- и γ-)

$$nH = (Н_{\alpha} + Н_{\beta} + Н_{\gamma}) / Н_{\alpha} \quad (4.37)$$

(длина углеродной цепм по спектрам ^{1}H ЯМР)

Сар= Сар / (Сар + Сал) · 100 % (4.38)
(процентная доля ароматическихуглеродных протонов)

Сал= Сал / (Сар + Сал) · 100 % (4.39)
(процентная доля алифатических углеродных протонов)

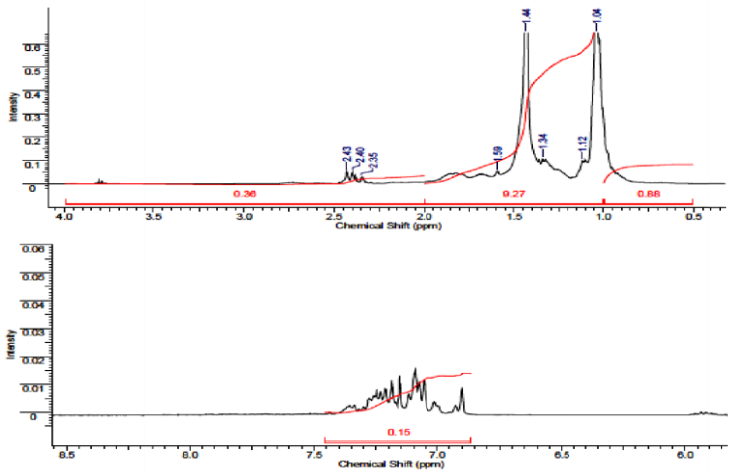


Рисунок 4.26. – Интегрированные области бензиновой фракции в спектре ^{1}H ЯМР

Результаты выраженных уравнений приведены в таблице 4.30.

Таблица 4.30

Фрагментный состав бензиновой фракции

№	Виды атомов	Размер, %	№	Виды атомов	Размер, %
1	Нар	1,41	5	Нβ	86,96
2	Нол	0	6	Нγ	8,26
3	Нал	98,59	7	Сар	1,80
4	Нα	3,38	8	Сал	98,20

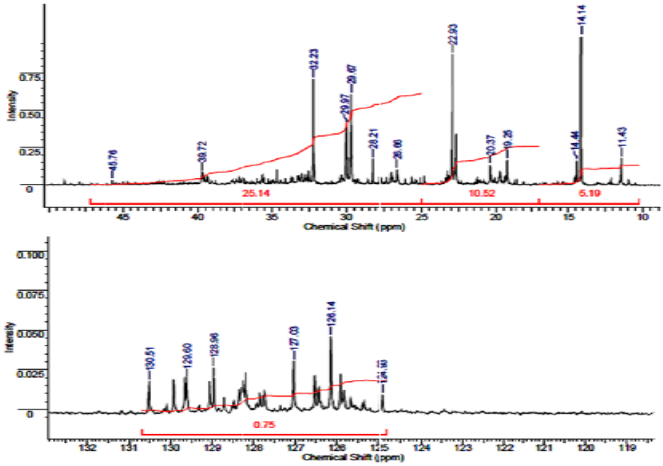


Рисунок 4.27. – Интегрированные области бензиновой фракции в спектре ^{13}C ЯМР

Г.А.Калабин и другие ученые с учетом сигналов других групп атомов С [62-64] рекомендуют следующие формулы для определения фрагментного состава нефти и углеродных продукто:

$$C_{ач} = \frac{1{,}02I_{ач} - 0{,}04I_{ам}}{I_{ач} + I_{ам}} C_{ар}; \quad (4.40)$$

$$C_{ам} = \frac{1{,}04I_{ач} - 0{,}02I_{ам}}{I_{ач} + I_{ам}} C_{ар}; \quad (4.41)$$

$$C_{м} = \frac{1{,}04I_{м} - 0{,}034I_{в+ч}}{I_{м} + I_{н} + I_{в+ч}} (1 - C_{ар}); \quad (4.42)$$

$$C_{а} = \frac{1{,}02I_{н} - 0{,}006I_{в+ч}}{I_{м} + I_{н} + I_{в+ч}} (1 - C_{ар}); \quad (4.43)$$

$$C_{в+ч} = \frac{1{,}04I_{в+ч} - 0{,}04I_{м} - 0.02I_{н}}{I_{м} + I_{н} + I_{в+ч}} (1 - C_{ар}); \quad (4.44)$$

$$C_ч = \frac{1{,}02I_ч(1-C_{ар})}{I_{ал}} - 0{,}015C_{в+ч} \quad (4.45)$$

где, $I_{ач}$, $I_{ат}$, $I_т$, $I_п$, $I_{в+ч}$ и $I_ч$ – соответствующие интегральные интенсивности в углеродном спектре

Для расчета погрешности, определяющей состав фрагментов, используем следующие формулы:

$$\varepsilon(\mathrm{C_{ач}}) = \varepsilon(\mathrm{C}_{ат}) = 0{,}02C_{ар}; \quad (4.46)$$

$$\varepsilon(C_т) = 0{,}02C_т + 0{,}016C_{\mathrm{в+ч}}; \quad (4.47)$$

$$\varepsilon(C_п) = 0{,}02C_т + 0{,}004 \quad (4.48)$$

$$\varepsilon(C_{\mathrm{в+ч}}) = 0{,}02(1 - \mathrm{C_{ар}}); \quad (4.49)$$

$$\varepsilon(C_{\mathrm{ч}}) = 0{,}01\mathrm{C_{в+ч}}(4.47)$$

Результаты расчетов из сведений ^{13}C ЯМР спектров показаны в таблице 4.31.

Таблица 4.31

Фрагментный состав образца по отдельным фракциям и их комбинациям

№	Типы атомов	Молярная доля	№	Типы атомов	Молярная доля
1	Сач	0,0088	4	Сп	0,2029
	ε(Сач)	0,0004		ε(Сп)	0,0082
2	Сат	0,0092	5	Св+ч	0,4591
	ε(Сат)	0,0004		ε(Св+ч)	0,0196
3	Ст	0,3200	6	Сч	0,0815
	ε(Ст)	0,0137		ε(Сч)	0,0046

Таким образом, проведено исследование состава фракции бензина из угольных дистиллятов Мамытского месторождения современными физико-химическими методами.

4.10. Определить характеристики исходных и гидроочищенных угольных дистиллятов с т.кип. 180-360 °С

Жидкие продукты гидрогенизации угля содержат в своем составе помимо гетероциклических и непредельных соединений значительное количество ароматических углеводородов. Применение широкопористых Al-Ni-Mo или Al-Co-Mo катализаторов позволяет осуществить глубокое удаление гетероатомных и непредельных соединений по сравнению с промышленными Al-Co-Mo и Al-Ni-Mo катализаторами [65]. По-видимому, включение в структуру катализаторов широкопористой зоны (радиус пор > 100 нм) уменьшает диффузионные ограничения и способствует проникновению высокомолекулярного угольного сырья к внутренней поверхности катализаторов и, следовательно, более полному ее использованию.

Проведенные в ФГУП ИГИ экспериментальные исследования [66] по гидроочистке угольных фракций с т. кип. 180-360 °С в присутствии широкопористого Al-Ni-Mo катализатора АС-24 Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН под давлением водорода 10 МПа, температуре 400 °С и объемной скорости 1,0 $ч^{-1}$ показали, что в его присутствии происходит глубокая очистка сырья от примесей S-, N-, O-содержащих соединения и непредельных углеводородов.

Наиболее трудно удаляются азотсодержащие соединения, которые тормозят процесс гидроочистки. Это наглядно видно при сравнении величин кажущейся энергии активации для различных гетероатомных соединений (кДж/моль): для N-содержащих эта величина составляет 115; ненасыщенных соединений – 54,7; ароматических углеводородов – 27,2; S-содержащих – 24,1; O-содержащих – 7,1.

С целью повышения эффективности указанной каталитической системы в процессе получения дизельного топлива с низким содержанием серы в ее состав был введен алюмоникель-молибденовый катализатор РК-438. Это позволило без ужесточения температурного режима процесса из аналогичного сырья получить продукт с низким содержанием серы и

предельной температурой фильтруемости не выше -38°С, что соответствует требованиям стандарта ЕН 590 для зимних видов дизельного топлива. Конверсия азотсодержащих соединений при этом составила 70 % [67].

Активность соединений никеля достаточно хорошо исследована в процессах гидрирования индивидуальных органических веществ. Высокий эффект достигается при использовании никеля в виде высокодисперсного металла с развитой поверхностью (Ni-Ренея). Известны примеры гидрирования бензола, выделенного из каменноугольной смолы, в присутствии никеля в форме NiS [68].

В качестве сырья для исследования активности катализатора 5 % Mo/Ni-Re применяли угольные дистилляты с температурой кипения 180-360 °С, полученные при гидрогенизациии угля Мамытского месторождения (табл.4.32). Сырье содержало (%): фенолов 8,0; азотистых оснований 1,2; серы 0,65; непредельных углеводородов 7,6; ароматических 36,6.

Фенолы в исходном сырье и гидрогенизатах определяли в обезвоженном продукте экстракцией 10 %-ным раствором едкого натра, азотистые основания-из предварительно обесфенольного продукта экстракцией 20 %-ным раствором серной кислоты.

Активность катализаторов оценивали по степени удаления серо-, азот-, кислосодержащих и непредельных соединений.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что катализатор Mo/Ni-Re активирует реакции гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений уже при 320°С. Содержание (%) азотистых оснований в гидрогенизате по сравнению с сырьем уменьшается с 1,2 до 1,0, фенолов-с 8,0 до 1,5, непредельных-с 7,6 до 1,7, серы - с 0,65 до 0,14. При увеличении температуры до 360-420 °С фенольные и азотистые соединения отсутствуют, а содержание непредельных и серы уменьшился до 0,3 и 0,05 % соответственно. Содержание ароматических углеводородов в гидрогенизате увеличивается с 36,6 в сырье до 38,9 %, что свидетельствует о гидрирующей активности катализатора в отношении этого класса углеводородов.

Таблица 4.32

Результаты гидрогенизации угольных дистиллятов с т. кип.180-360 °С в присутствии Mo/Ni-Re катализатора (6 МПа, объемная скорость 1,0 $ч^{-1}$, подача 800 H_2/л сырья)

Показатели	Сырье	Температура,°С				
		320	340	360	400	420
Плотность, г/$см^3$	0,8316	0,8296	0,8132	0,8103	0,8256	0,8245
Показатель преломления, nD	1,4586	1,4476	1,4237	1,4211	1,4365	1,4398
Содержание,об.%:						
Фенолов	8,0	1,5	1,3	отсутствует		
Азотистых оснований	1,2	1,0	0,8			
Групповой углеводородный состав,мас.:						
	7,6	1,7	1,6	0,8	0,3	0,4
Непредельные	36,6	22,1	20,9	19,1	38,9	36,8
Ароматические	55,8	76,2	77,5	80,1	60,8	62,8
Парафиновые+нафтеновые						
Элементный состав, масс.%:						
	85,76	86,5	86,5	86,63	87,21	87,15
C	12,07	1	0	13,23	12,71	12,79
H	0,65	12,8	13,0	0,09	0,05	0,07
S	1,06	8	2	0,05	0,03	0,04
N	0,56	0,14	0,10	отсут.	отсут	отсут
O		0,10	0,07		.	.
		0,37	0,31			
Цетановое число	40,1	43,4	44,5	45,9	46,5	46,1

Содержание ароматических углеводородов в гидрогенизате увеличивается с 19,1 % (при 360 °С) до 38,9 % (при 400 °С) и 36,8 % (при 420 °С). При этом имеют место реакции крекинга с образованием легких фракций с температурой кипения до 180 °С , выход которых составляет 10,3 % (при 360 °С), 25,0 % (при 400 °С) и 24,9 % (при 420 °С). Существенно возрастает выход газообразных продуктов (5,7 %), а расход водорода уменьшается с 1,8 до 1,6 масс. % (табл. 4.33).

Таблица 4.33

Результаты гидрогенизации фракции 180-360 °С в присутствии катализатора 5 % Mo/Ni-Re

Показатель, масс.%	Температура,°С				
	320	340	360	400	420
Выход фракции с т.кип. до 180 °С	7,4	8,4	10,3	25,0	24,9
Газообразование	2,6	3,1	2,5	3,8	5,7
C_1-C_4	0,6	0,7	1,5	1,7	2,7
Расход водорода	1,8	1,7	1,9	1,6	1,8

Таким образом, катализатор 5 % Mo/Ni-Re по своим каталитическим свойствам значительнее превосходит испытанные катализаторы не только по степени удаления гетероатомных и непредельных соединений из угольных дистиллятов, но и по гидрированию ароматических углеводородов.

Кроме того, дизельная фракция, полученная путем гидроочистки при 400 °С в присутствии катализатора Mo/Ni-Re по содержание серы (0,05 масс.%) и ароматических углеводородов (38,9 масс.%), цетанового число равно 46,5 соответствует перспективным требованиям спецификацией на экологического чистого дизельное топливо.

Таким образом, проведена гидрогенизация угольных дистиллятов с т.кип. 180-360 °С в присутствии Mo/Ni-Re катализатора при давлении 6,0МПа, температуре 320-420 °С, объемной скорости 1,0 $ч^{-1}$.

В результате выполненного исследования установлено, что при гидрогенизации дистиллята жидкофазного гидрогенизата бурого угля месторождения Мамыт происходит глубокое удаление из сырья сернистых, азотистых, кислородных и непредельных соединений. Остаточное содержание серы в гидрогенизате - 0,03 %, азота - 0,02 %. Одновременно происходит гидрирование конденсированных ароматических углеводородов с образованием соединений обладающих водородными свойствами.

Принципиальная технологическая схема получения ком понентов дизельных топлив из угля состоит из следующих стадий (рис.4.28):

I. Предварительные стадии.

1. Жидкофазная гидргенизация бурого угля Мамытского месторождения в виде углемаслной пасты.

2. Дистилляция жидкофазного гидрогенизата угля на фракции с т.кип. (°С) до 180, 180-360 и остатка.

II. II. Основные стадии.

1. Низкотемпературное гидрирование (250 °С , 6 МПа, 1,0 $ч^{-1}$) непредельных углеводородов фракции с т.кип. 180-360 °С .

2. Гидроочистка при 400 °С , 6 МПа, 1,0 $ч^{-1}$ на 5 % Mo/Ni-Re –катализаторе.

3. Гидрирование при 250 °С , 6 МПа.

4. Дистилляция гидрогенизата на фракции с т.кип. до 180 и 180-360 °С .

Предложена принципиальная технологическая схема получения компонентов дизельного топлива марок «летнее» и «зимнее» из бурого угля Мамытского месторождения, которая включает ступень предварительного гидрирования при температуре 250 °С нестабильных непредельных углеводородов, гидроочистку в присутствии 5 % Mo/Ni-Re катализатора (400 °С, 6 МПа, 1,0 $ч^{-1}$), гидрирование ароматических углеводородов гидроочищенного сырья в присутствии PdS/Al_2O_3 катализатора (250 °С , 6 МПа, 1,0 $ч^{-1}$).

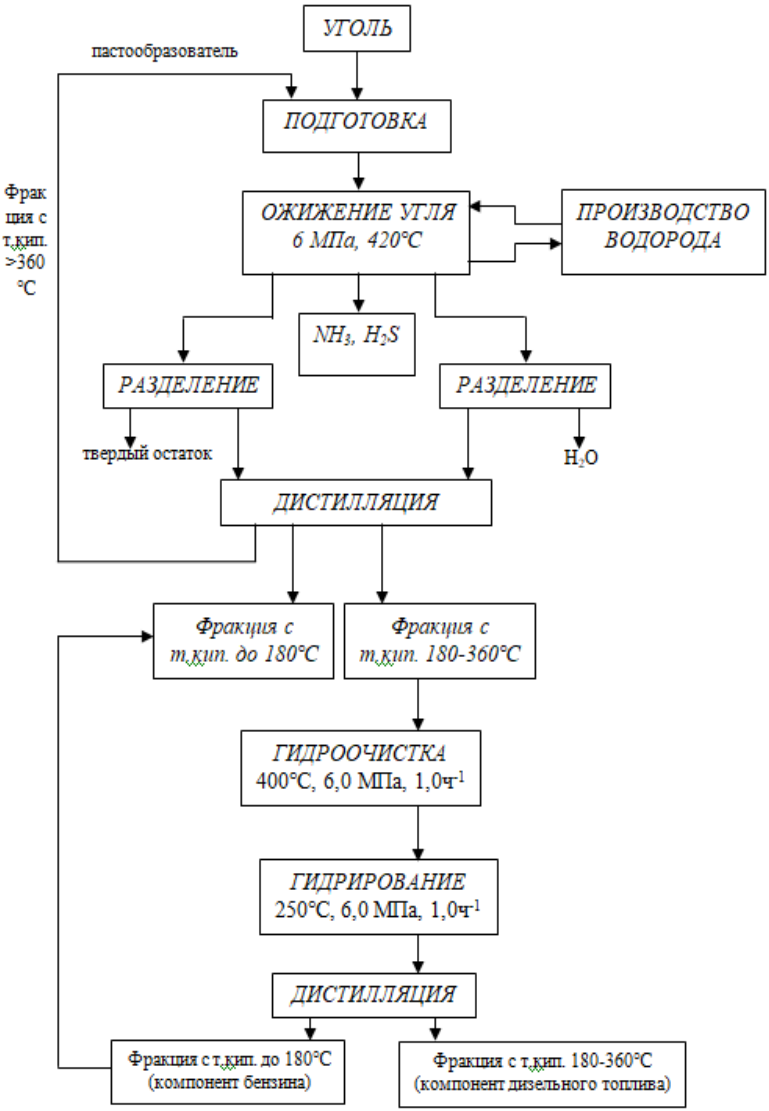


Рисунок 4.28. – Принципиальная технологическая схема получения компонентов дизельных топлив из угля

4.11. Кинетика реакций гидроочистка угольных диятиллятов с т.кип. 180-360 °С

При разработке научных основ гидрогенизации угля под невысоким давлением водорода важное место занимают вопросы изучения кинетики удаления гетероатомных и непредельных соединений из продуктов ожижения угля.

В литературе содержатся сведения по кинетике удаления кислород-, серо- и азотсодержащих соединений из угольных дистиллятов. В то же время опубликован ряд работ по изучению кинетики гидрогенизации индивидуальных гетероциклических соединений. Показано [69], что гидрогенизация тиофена, бензотиофена и их алкил производных в присутствии сульфидных алюмокобалтьмолибденовых катализаторов протекает по реакции первого порядка. Отмечается, что энергия активации реакций гидрогенизации дибензотиофена в керосине равна 151-159 кДж/моль. При гидрогенизации тиофена [70] в присутствии смешанных окисных и сульфидных катализаторов энергия активации равна 101-105 кДж/моль. В работе установлено, что реакции гидрогенизации пятичленных соединений азота имеют второй порядок, а шестичленных азотистых соединений описывается уравнениями первого порядка.

Исследования по гидрогенизации в автоклаве дистиллятных фракций с температурой кипения (т.кип.) 200-325 °С смолы полукоксования каменного угля в присутствии WS_2 при 10,5 МПа в интервале температур 300-500 °С и времени реакции до 2 ч показали, что достаточно глубокое удаления серы и азота в этих условиях протекает по реакции первого порядка. Аналогичные результаты получены при гидроочистке продуктов ожижения суббитуминозного угля с т.кип. 50-400 °С в присутствии сульфидного алюмокобалтьмолибденового катализатора [71].

Вследствие содержания в сырье нестабильных непредельных и кислосодержащих соединений для предотвращения их полимеризации при высоких температурах гидроочистку проводили в двух температурных зонах по слою катализатора. В зоне при температуре 360 и 400 °С – основная масса непредельных и частично би и трициклических ароматических

реакции гидрогенизацииазотистых, сернистых и кислородержащих соединений [72].

После этого определяли содержание фенолов и азотистых оснований, непредельных и ароматических углеводородов, а также элементный состав по методикам, широко применяемым в нефтеперерабатывающей промышленности. Характеристики гидрогенизатов приведена в таблице 4.34.

Таблица 4.34

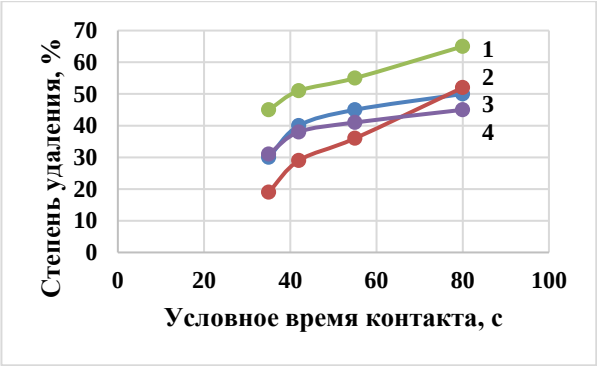
Влияние технологических параметров на гидроочистку угольных дистиллятов с т. кип. 180-360 °С на катализаторе 5 % Mo/Ni-Re

Технологические параметры				Степень удаления соединений, %			
Гемпература, °С	Давление, МПа	Объемная скорость, $ч^{-1}$	Соотношение H_2:сырье, л/л	Сернистых	Азотистых	Кислородержащи	Непредель-ных
360	5,0	1,0	800	68,7	54,7	53,9	47,5
360	5,0	1,5	800	56,9	37,4	48,5	43,1
360	5,0	2,0	800	51,7	27,5	41,0	40,8
360	5,0	2,5	800	44,5	18,3	31,5	32,7
400	6,0	0,5	800	96,3	91,7	98,1	80,4
400	6,0	1,0	800	98,1	100,0	100,0	99,5
400	6,0	1,5	800	78,9	50,5	69,3	54,5
400	6,0	2,0	800	72,3	28,3	62,4	51,4
400	6,0	2,5	800	70,1	18,7	54,6	48,7
400	7,0	1,0	800	86,9	91,2	92,8	68,7
400	9,0	1,0	800	92,2	98,5	95,4	77,5
400	11,0	1,0	800	94,4	96,1	96,0	82,8

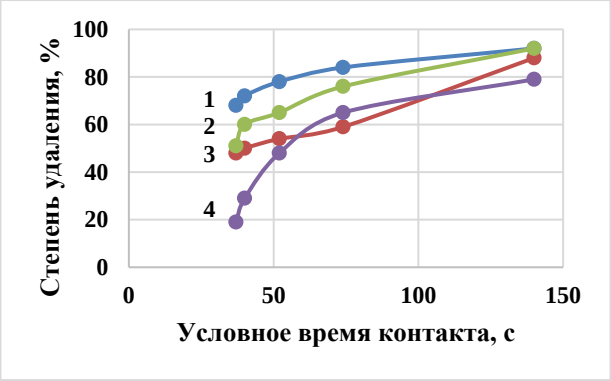
Расчет условного времени контакта (τ) проводили по формуле

$$\tau = \frac{V_k \cdot 273{,}2P \cdot 3600}{(V_{H_2} + V_c)T} \qquad (4.50)$$

где, $Vк$-объем реакционного пространство, не занятого катализатором, л; V_{H2}+Vc-объем водорода и сырья, вступивших в реакцию, л; P-общее давление, МПа; T-температура процесса, К.



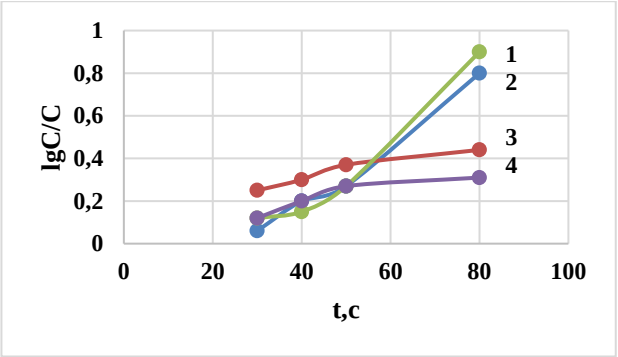
а)



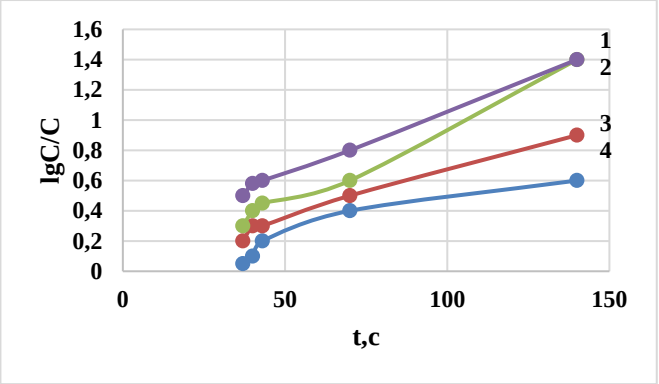
б)

1 - кислородсодержащие соединения, 2 - азотистые соединения, 3 - сернистые соединения, 4 - непредельные углеводороды; а – 360 °С , 6 МПа, подача 800 л H_2/л сырья; б – 400 °С , 6 МПа, подача 800 л H_2/л сырья

Рисунок 4.29. – Влияние условного времени контакта на степень удаления гетероатомных и непредельных соединений угольных дистиллятов



а)



б)

1 - кислосодержащие соединения, 2 - азотистые соединения, 3 - сернистые соединения, 4 - непредельные углеводороды;а – 360 °С , 6 МПа, подача 800 л H_2/л сырья; б – 400 °С , 6 МПа, подача 800 л H_2/л сырья

Рисунок 4.30. – Полулогарифмические анаморфозы гидрогенизации гетероатомных и репредельных соединений угольных дистиллятов

На рисунке 4.29 представлены кинетические кривые гидрогенизации серо-, кислород-, азосодержащих и непредельных соединений угольных дистиллятов при температуре 360 и 400 °С , давлении 6 МПа, подаче 800 л H_2/л сырья.

Полученные данные свидетельствуют о том, что с увеличением времени контакта от 32 до 80 с, а температуры от 360 и 400 °С отмечается значительное увеличение глубины превращения гетероатомных и непредельных соединений. В координатах $\lg\frac{C_{0i}}{C_i}$, τ (где C_{0i} – содержание i-го типа соединений в сырье, %; C_i - то же в гидроочищенных продуктах) эти зависимости линейны при постоянном давлении водорода (6 МПа).

Полученные данные позволяют предположить, что реакции гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений угольных дистиллятов с т. кип. 180-360 °С описываются уравнениями первого порядка по отношению к гетероциклическим соединениями и непредельным углеводородам.

Из рисунка 4.30 следует, что полученные зависимости для азотистых, сернистых и непредельных углеводородов при 360 °С не проходят через начало координат, вследствие чего уравнение первого порядка будет иметь следующий вид [72]:

$$\lg\frac{C_{0i}}{C_i} = 0{,}434K_i + b_i \qquad (4.51)$$

где, K_i -константа скорости реакции гидрогенизации i-го соединения; b_i-эмпирический коэффициент.

Физический смысл эмпирических коэффициентов b_i объясняется наличием быстро протекающих реакций гидроочистки наряду с лимитирующими реакциями. Этот эффект значительнее проявляется при температуре 400 °С .

Значения эмпирических коэффициентов b_i, рассчитанных на ЭВМ по методу наименьших квадратов [[72], и констант скоростей реакций гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений приведены в таблице 4.35.

Таблица 4.35

Эмпирические коэффициенты и константы скоростей реакции гидрогенизации

Соединения	Температура процесса, °С			
	400		360	
	$K_i \cdot 10^3$	b_i	$K_i \cdot 10^3$	b_i
Кислосодержащие	24,7	0	11,3	0
Азотистые	19,5	-0,15	7,7	0
Непредельные	8,5	0,13	5,1	0,11
Сернистые	21,8	0,21	12,2	0

В соответствии с [72] проведен расчет кажущихся энергий активаций и предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса, которые представлены в таблице 4.36.

Анализ результатов таблицах 4.35 и 4.36 показывает, что скорость протекания реакций гидрогенизации уменьшается в ряду: сернистые соединения>кислородные соединения> азотистые соединения > непредельные углеводороды.

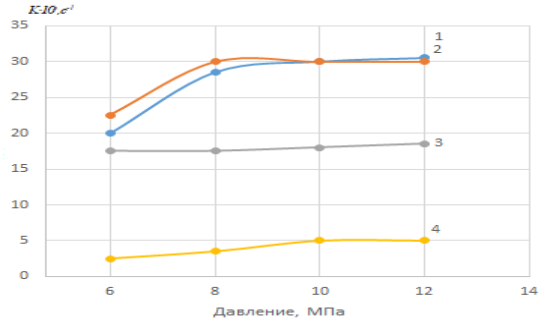
Таблица 4.36

Предэкспоненциальные множители и энергии активации реакций гидрогенизации

Соединения	Предэкспоненциальный множитель, $с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, Кдж/моль
Кислосодержащие	3,934·103	68,2
Азотистые	2,998·104	80,0
Непредельные	2,181·102	58,5
Сернистые	1,641	25,7

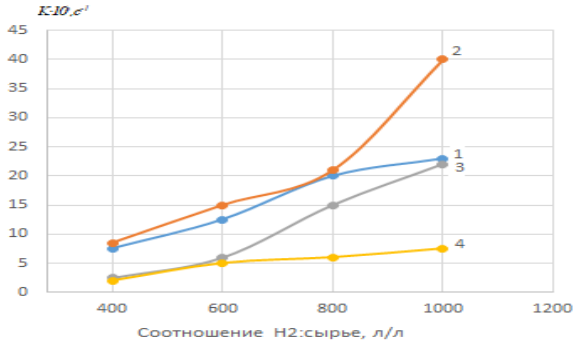
При гидроочистке на скорость гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений угольных дистиллятов значительное влияние оказывает давление водорода и соотношение H_2: сырье.

На рисунке 4.31 представлены зависимости констант скоростей гидроочистки угольных дистиллятов с т. кип. 180-360 °С от давления при температуре 400 °С , объемной скорости 1,0 $ч^{-1}$ и подаче 800 л H_2/л сырья.



1 - кислородсержащие соединения,2 - азотистые соединения, 3 - сернистые соединения, 4 - непредельные углеводороды;

Рисунок 4.31. – Влияние давления на константы скоростей реакций гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений угольных дистиллятов (420 °С , объемная скорость 1,0 $ч^{-1}$, подача 800 л H_2/л сырья):



1 - кислородсодержащие соединения, 2 - азотистые соединения, 3 - сернистые соединения, 4 - непредельные углеводороды;

Рисунок 4.32. – Влияние соотношения H_2 : сырье на константы скоростей реакций гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений угольных дистиллятов (420 °С , объемная скорость 1,0 $ч^{-1}$, подача 800 л H_2/л сырья)

Установлено, что скорость реакций гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений угольных дистиллятов возрастает с повышением давления от 6 до 10 МПа. Дальнейшее

повышение давления до 12 МПа не оказывает существенного влияния на скорость протекания реакций гидрогенизации. Необходимо отметить, что увеличение давления (от 6 до 10 МПа) в большей степени влияет на удаление азотистых и кислородных соединений.

Увеличение соотношения H_2:сырье (рис. 4.32) от 400 до 1000 л/л приводит к возрастанию констант скоростей реакций гидрогенизации.

4.12. Тепловой эффект реакций гидроочистки угольных дистиллятов с т.кип. 180-360 °С

При технологическом оформлении процессов гидрооблагораживания угольных дистиллятов важное значение приобретает величина тепловых эффектов протекающих реакций. Как правило, при протекании реакций с поглощением водорода происходит выделение значительного количества тепла (~125.4 кДж/моль водорода, вступившего в реакцию) [73,74]:.

Для определения величины тепловых эффектов типичных реакций гидрирования выполнены расчеты для гидроочистки фракций с т.кип. 180-360 °С в присутствии испытанных катализаторов на основании данных материального баланса (табл.4.40), элементного состава сырья и продуктов реакций (табл.4.37), а также по гидроочистке предварительно обесфеноленного сырья (табл. 4.38) по формуле

$$-\Delta H = Q_s^r - Q_\text{В}^r \ \text{(кДж/кг)}, \qquad (4.52)$$

где, ΔH - теплота образования продуктов; Q_s^r - теплота горения элементов; $Q_\text{В}^r$ - высшая теплотворная способность.

Тепловой эффект определяли как разность теплот образования конечных и исходных продуктов.

В оптимальных условиях для расчета тепловых эффектов была проведена гидрогенизация технического сырья с целью получения из него компонента дизельного топлива. Характеристика сырья и полученного гидрогенизата приведена в таблице 4.37.

Таблица 4.37

Характеристика угольного дистиллята с т. кип.180-360 °С и гидрогенизата (Условия: гидроочистка-400 °С , 6 МПа, 1,0 $ч^{-1}$, 800 л H_2/л сырья, 5 % Mo/Ni-Rекатализатор; гидрирование- 250 °С , 6 МПа, 1,0 $ч^{-1}$, 1000 л H2/л сырья сырья, PdS/Al_2O_3 катализатор)

Показатели	Дистиллят т. кип.180-360 °С	Гидрогенизат	
		после гидроочистки	после гидрирования ароматических углеводородов
Плотность при 200 °С , г/см3	0,8316	0,8137	0,8058
Показатель преломления, nD_{20}	1,4586	1,4386	1,4296
Содержание,об.%: Фенолов Азотистых оснований	 8,0 1,2	 отсутствует отсутствует	 отсутствует отсутствует
Групповой углеводородный состав,масс.%: Непредельные Ароматические Парафиновые+нафтеновые	 7,6 36,6 55,8	 1,7 32,2 66,1	 отсутствует 20,0 79,8
Элементный состав, масс.%: C H S N O	 85,76 12,07 0,65 1,060,56	 87,09 12,85 0,05 <0,01 отсутствует	 86,68 13,28 0,04 отсутствует отсутствует

Характеристика сырья и полученного гидрогенизата приведена в таблице 4.37. При гидрогенизации угольного дистиллята с т. кип. 180-360 °С в присутствии 5 % Mo/Ni-Re - катализатора достигается исперчывающее гидрирование фенолов и азотистых оснований, степень обессеривнаия составляет 92,31 %, непредельные углеводороды удаляются на 77,63 %, выход газа составляет 2,0 %, расход водорода-1,9 %. Таким образом, гидроочистка угольного дистиллята с т. кип.180-360 °С в присутствии 5 % Mo/Ni-Re -катализатора обеспечивает

глубокое удаление гетероатомных и непредельных соединений при более высокой объемной скорости подачи сырья (1,0 $ч^{-1}$).

Было установлено, что если из сырья предварительно удалить фенолы и азотистые основания, то можно увеличить объемную скорость процесса от 1,0 до 3,0 $ч^{-1}$ (табл. 4.38), при этом степень гидрирования ароматических углеводородов возрастает от 45,47 до 63,74 %, несколько уменьшается степень гидрирования непредельных углеводородов от 77,63 до 67,1 %.и степень обессеривания-от 92,31 до 80,82 % .

Таблица 4.38

Гидроочистка обесфенольного дистиллята с т. кип. 180-360 °С (Условия: гидроочистка-400 °С , 6 МПа, 1,0 $ч^{-1}$, 800 л H_2/л сырья, 5 % Mo/Ni-Re катализатор)

Показатели	**Исходное сырье**	**Характеристика гидрогенизата, полученного при объемной скорости, $ч^{-1}$**		
		2,0	**2,5**	**3,0**
Плотность при 200 °С , г/$см^3$	0,8237	0,8542	0,8573	0,8580
Показатель преломления, nD_20	1,4473	1,4783	1,4800	1,4809
Групповой углеводородный состав,масс.%:				
Непредельные	7,6	1,6	2,3	2,5
Ароматические	36,6	29,5	29,3	29,3
Парафиновые+нафтеновые	80,8	89,7	88,7	88,5
Элементный состав, масс.%:				
C	87,12	87,24	87,58	87,52
H	12,22	12,68	12,32	12,36
S	0,64	0,08	0,10	0,12
N	0,02	отсутствует	отсутствует	отсутствует

Гидроочищенный продукт, полученный в оптимальных условиях, подвергали дистилляции с выделением фракций с т. кип.180 °С и с т. кип. 180-360 °С (компонент товарного дизельного топлива).

Таблица 4.39

Основные физико-химические свойства компонентов дизельных топлив, полученных из продуктов гидрогенизации бурого угля

Показатели	**Компонент дизельного топлива**	
	Образец 1 после гидроочистки фракции с т. кип. 180-360 °С	**Образец 2 после гидрирования ароматических углеводородов**
Плотность при 20 °С , г/см^3	0,8143	0,8423
Показатель преломления, nD_{20}	1,4383	1,4655
Фракционный состав, °С Начало кипения 50 % перегоняется при температуре 90 % перегоняется при температуре Конец кипения	 178 275 350 359	 177 260 338 351
Групповой углеводородный состав,мас.: Ароматические Парафиновые+нафтеновые	 33,1 66,9	 21,0 79,0
Иодное число, г иода на 100 г топлива	3,7	отсутствует
Содержание, мас. % серы азота	 0,05 <0,01	 0,04 отсутствует
Вязкость при 200 °С , сСт	5,1	5,0
Температура застывания, °С	-29	-35
Температура помутнения, °С	-7	-20
Содержание фактических смол, мг на 100 мл топлива	14,0	5,0
Цетановое число	45	49

Характеристика компонента товарного дизельного топлива приведена в таблице 4.39 (образец 1). Образец 1 содержит 0,05 % серы, менее 0,01 % азота. Необходимо отметить, что образец 1 по своим показателям отвечает практически всем требованиям ГОСТ 305-82 на дизельное топливо марки «летнее» с цетановым числом 45.

Для получения дизельное топлива с более высоким цетановым числом и более низкой температурой застывания суммарной гидроочищенной продукт необходимо подвергнуть

дополнительному гидрированию с целью уменьшения содержания ароматических углеводородов при температуре 250 °С , давлении 6 МПа, объемной скорости 1,0 $ч^{-1}$ при подаче 1000 л H_2/л сырья в присутствии PdS/Al_2O_3 катализатора. Характеристика полученного гидрогенизата приведена в таблице 4.37, а компонента дизельного топлива (образец 2) – в таблице 4.39, образец 2 по своим показателям отвечает практически всем требованиям стандарта на дизельное топлива «зимнее» с цетановым числом 49.

В таблице 4.40 приведен материальный баланс получения компонента дизельного топлива из угольного дистиллята с т.кип.180-360 °С .

Таблица 4.40

Материальный баланс получения компонента дизельного топлива из угольного дистиллята с т. кип.180-360 °С

Приход	**масс.%**	**Расход**	**масс.%**
Гидроочистка			
1.Угольный дистиллят т.кип.180-360 °С 2. Водород на реакции	100,0 1,9	1. Гидрогенизат в том числе: фракция с т.кип.180 °С фракция с т.кип.180-360 °С 2. Газ, в том числе: C_1-C_3 H_2S NH_3 3. Вода 4. Потери	 97,3 7,8 89,5 2,0 1,0 0,7 0,3 2,2 0,5
ИТОГО	101,9		101,9
Гидрирование			
Гидрогенизат Водород на реакции	97,3 0,4	Гидрогенизат Потери	97,5 0,2
ИТОГО	97,7		97,7
Дистилляция			
1.Гидрогенизат	97,5	Фракция с т.кип.180 °С Фракция с т.кип.180-360 °С Потери	13,9 83,4 0,2
ИТОГО	97,5		97,5

Тепловой эффект реакций гидроочистки первичных угольных дистиллятов с т.кип. 180-360 °С составляет 200-220 кДж/кг и существенно уменьшается до 41,8 кДж/кг при проведении гидроочистки предварительно обесфеноленного сырья аналогичного фракционного состава, так как вследствие удаления из сырья фенолов расход водорода на процесс образования воды значительно снижается.

Для катализатора 5 % Mo/Ni-Reвеличина теплового эффекта реакций составляет 200-220 кДж/кг, несмотря на то, что в его присутствии наблюдается незначительное газообразование (3,7 %) и селективное гидрирование фракций с т.кип. 180-360 °С (выход). Высокий тепловой эффект реакций в этом случае определяется тем, что катализатор 5 % Mo/Ni-Reнаряду с активацией реакций гидрокрекинга активирует реакции гидрирования ароматических углеводородов (содержание их в гидрогенизате уменьшается до 19,6 % по сравнению с 65,4 % в сырье), что сопровождается высоким расходом водорода.

Таким образом, на основании полученных данных можно констатировать, что при гидроочистке угольных дистиллятов с т.кип. 180-360 °С величины тепловых эффектов соответствуют значениям 200-220 кДж/кг в зависимости от состава сырья.

Полученные значения тепловых эффектов реакций процесса гидроочистки угольных дистиллятов различного фракционного состава могут быть использованы для проектирования соответствующих технологических аппаратов и конструирования реакционных устройств, оценки химизма реакций, протекающих при гидрооблагораживании угольных фракций в зависимости от характера каталитической активности катализаторов, а также для разработки рекомендаций по применению эффективного катализатора в зависимости

ЛИТЕРАТУРА

1. Рапопорт И.Б., Судзиловская М.С. Деструктивная гидрогенизация углей // ХТТ- 1935.- № 6.-В.1- С. 40-66.
2. Еремин И.В. Оценка пригодности углей для производстук синтетического жидкого топлива//Химия твердого топлива.-1986.-№1-С.86-91.
3. Байкенов М.И., Хрупов В.А., Ордабаева А.Т. Исследование теплоемкости и термодинамических свойств углей Казахстана// VIIКонф.по химии и технологии топлива РФ и стран СНГ.-Тезисы докл.-М.-1996.-С.79-80.
4. Егоров А.П. Роль минеральных компонентов в процесс каталитического ожижения углей// Химия твердого топлива.-1983.-№ 4.-С.76.
5. Григорьев С.М. О процессах образования и свойствах горючих ископаемых / М.: изд-во АН-СССР.-1954.-155с.
6. Ван Кревелен Д.Наука об угле/М.-1957-202с.
7. Медведев К.П. Исследования химического строения веществ каменных углей и механизм их спекания методом меченных атомов. ОтчетработеУХИНа.-1995.
8. Guin J.A., Lui Y.A., C.W. Coal liquefaction and desulfurization // Chemical Engineering Education.-1981.-Vol.-15.-N-4.-P.178-182.
9. Ордабаева А.Т. Термодинамика и кинетика процесса гидрогенизации угля в среде синтез-газа в присутствии железосульфидного катализатора : Автореферат дис. на соиск.уч.степ.канд.хим.наук.-Караганда .-1995.-24с
10. Термические константы веществ. Справочник/ Под.ред. Глушко .В.П.М.-1970.-Вып.4.-43 с .
11. Глазов В.М. Основы физической химии/М..ВШ.-1981.-456с.
12. Крестовников П.Н. Химическая термодинамика/ М.:Металлургиздат.-1962.-208с.
13. Верятин У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ/ М.: Атомиздат.-1965.-46 с .
14. Байкенов М.И., Хрупов В.А. Термодинамичиские показатели катализаторов и кинетика гидрогенизации высоковязкой нефти Каражамбас// Нефтехимия.-1995.-Т.35.-№4.-С.351-358.
15. Ж.К.Каирбеков, М.Т.Токтамысов, Н.Жалгасулы, Ж.Т.Ешова. Комплексная переработка бурых углей Центрального Казахстана: монография.-Алматы: Қазақ Университеті , 2014. - 278 с.
16. Ж.К.Каирбеков, Е.К.Аубакиров, Ж.К.Мылтыкбаева, Н.Т.Смагулова. Комплексная переработка бурых углей Восточного Казахстана: монография .-Алматы: Қазақ Университеті , 2017. – 392 с.
17. Каирбеков Ж.К., Суймбаева С.М., Джелдыбаева И.М., Муртезаоглу К., Эрмолдина Э.Т. Влияние механохимической активации и ϒ-радиации на глубину каталитической гидрогенизации угля месторождения Мамыт // Вестник КазНУ. -2019. -№1(92)

18.Zh.K. Kairbekov, S.M. Suimbayeva, I.M.Jeldybayeva E.T. Ermoldina, The effect of mechanochemical activation a depth of coal catalytic hydrogenation of deposit Mamyt // 5-ая Международная Российско-казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов » Новосибирск, Россия, 16-23 май 2019.- С.109-111.

19.Хренкова Т.М., Зимина Е.С., Секриеру В.И., Кричко И.Б., Голденко Н.Л. // Сб. Тр. ИГИ. Получение синтетических топлив из углей. – М.: Изд-во ИОТТ, 1980. – С.6.

20.Скрипченко Г.Б. Закономерности формирования надмолекулярной структуры в процессе метаморфизма углей и технологии получения высокообуглероженных материалов: Дис. ... док. хим. наук. -М.: РХТУ имени Д.И. Менделеева, 1998.- 53 с.

21.Кричко И.Б., Хренкова Т.М., Кирда В.С. Изменение структурных параметров коксового угля под воздействием ɤ - излучения // Химия твердого топлива.- 1984. - №1. – С.18-22.

22.Хренкова Т.М., Лебедев В.В., Голденко Н.Л., Головина Г.С. Характер изменения свойства углей при размоле // Химия твердого топлива . -1975.- №1.- С.11-17.

23.Смуткина З.С., Секриеру В.И., Кричко И.Б., Скрипченко Г.Б. Влияние ɤ - радиации на термические преобразования углей // Химия твердого топлива.- 1983. - №1. – С.37-41.

24.Шарыпов В.И., Барышников С.В., Чумаков В.Г. , Береговцева Н.г., Моисеева Г.а., Кузнецов Б.Н. Теромокаталитическое растворение lignite в тетралине после уменьшения температуры// Химия твердого топлива. - 1995.- № 6. -С.39.

25.Кричко А. А., Юлин М. К., Муселевич Д. Л., Равикович Т. М., Скворцов Д. В. Совместная гидроочистка дистиллярных фракций угольного и нефтяного происхождения // Химия твердого топлива. -1972.- № 6.- С. 70-74.

26.Юлин М.К., Арифулин А.С. // Гидроочистка угольных дистиллятов. Химия твердого топлива. - 1978. -№ 5. -С. 53-55.

27.Лурье М.А., Юлин М.К., Милова Л.П. и др. Гидроочистка продуктов ожижения угля на алюмокобальт-(никель) молибденовых катализаторах // Химия твердого топлива. - 1987. -№ 3. - С. 115-118.

28.Еремина А.О., Юлин М.К., Гагарин С.Г. и др. Кинетика гидрооблагораживания жидких продуктов гидрогенизации угля // Химия твердого топлива.-1986. -№ 2. -С. 89-93.

29.Юлин М.К., Гагарин С.Г. и др. Гидроочистка бензиновых фракций жидкофазного гидрогенизата бурого угля Канско-ачинского бассейна // Химия твердого топлива. - 1988. -№ 5. -С. 66-70.

30.Юлин М.К. Гидрогенизация продуктов ожижения угля для получения донора водорода и компонентов моторных топлив // Химия твердого топлива.- 1991. -№ 5. -С. 100-108.

31.Кричко А.А., Малолетнев А.С., Гагарин С.Г., Судакова И.Г., Юлин М.К. Гидроочистка продуктов ожижения угля в присутствии тетралина //

Переработка углей для получения синтетических топлив: Тр. ИГИ. М.: ИОТТ, 1986. -С. 15-25.

32.Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул/ М.:Мир.-1969.-514с.

33. Касаточкии В.И. Некоторые вопросы исследования тонкой структуры ископаемых углей/ М., АН СССР.-1951.-№9.-С.1321-1334.

34.Касаточкин В И., Ларина И.К. Строение и свойства природных углей/ М.: Недра.- 1975.

35.Каирбеков Ж.К., Исмагулов М.У., Жубанов К.А., Кутюков Г.Г., Каирбеков А.Ж., Якупова Э.Н. Исследование структуры некоторых углей Казахстана методом ИК-спектроскопии// Труды Алматинского Высшего технического училища.-Алматы.-1998.-№2.-С.76-85.

36.Дюккиев Е.Ф., Туполев А.Г. и др. Некоторые физико-химические и оптические свойства Шунгита -1// Химия тверлого топлива.-1983.- №1.-С.3-8.

37.Тайц. Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей/ М.:Недра.-1983.-301с.

38.Рапопорт И.Б. Искусственное жидкое топливо /М.: Недра.- 1955.-285 с.

39.Фролов М.А., Резник Л.А. Сравнительное исследование структурных особенностей углей Донецкого, Кузнецкого и Карагандинского бассейнов методами ИК- спектроскопии и диэлектричесих потерь//Химия твердого топлива.-1980.-№1.-С.3-8.

40.Szladow A., Given P.H//Ind. Eng. Chem . Proc. Des. Devel.-1981.- Vol.20.-P.27; Chem. Eng. Common.-1982.-V.19.-P.115.

41.Гюльмалиев А.М., Абакумова Л.Г. Кинетические модели термической и гидрогенизационной переработки углей // Химия твердого топлива. -1996.-№2.-С.77.

42.Кричко А.А., Ггагрин С.Г. Кинетика гидрогенизации бурого угля Бородинского месторождения в присутствии микрокалтчеств молибденового катализатора//Химия твердого топлива.-1987.-№1.-С.72-77.

43.Юлин М.К. Математическое моделирование кинетики ожижения бурого угля в присутсвии 1, 2-диметилциклогексана в изотермических условиях// Химия твердого топлива. -1991.-№4.С.104-110.

44.Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отоброжение/ Караганда:" Гылым".-1994.-373с.

45.Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное/ Караганда:Гылым.-1994.-373с.

46.Бижанов Ф.Б., Сокольский Д.В., Садыков У.А. Анализ гидродинамики каталичиской реакции в жидкой фазе в "утке"// В к.: Окисление и восстановление в жидкой фазе . А-Ата: Наука.-1978.- Т.19.-С.151.160.

47.Оспанов Х.К. Кинетика гомогенных и гетерогенных химических процессов// Алматы: изд. КазГУ.-1997.-145 с.

48.Кричко А.А., Малолетнев А.С., Судакова И.Г. Гидрогенизация дистиллятных продуктов ожижения угля в смеси с донором водорода // ХТТ.-1989,- № 5.-С.39-44.

49.Ж.К.Каирбеков, С.М.Суймбаева, Э.Ермолдина. Көмірді сұйылту арқылы алынған дистиллятты өнімдерді каталитикалық гидрогендеу // Қазақстанның химия журналы.-Алматы. -2017.- №3. -Б.344-349.

50.ZH.K.Kairbekov, S.M.Suimbayeva, E.T.Yermoldina, A.S.Maloletnev, I.M.Dzheldybayeva. Hydrogenation of distillate products from liquefaction of coal from Mamyt deposit // Вестник Карагадинского университета, 2019.-с 114-119.

51.Ж.Каирбеков, С.Суймбаева, И.Джелдыбаева. Сұйытылған көмір дистилляттарын каталитикалық гидрогендеу // Промышленность Казахстана. -2018. -№1(102). –С.52-54.

52.Каирбеков Ж.К., Суймбаева С.М., Джелдыбаева И.М.,Бегманова Г.Д. Гидрогендеу үрдістерін қолдана отырып, көмір дистилляттарынан мотор отындарын алу // Қазақстанның химиялық журналы.-2017.- №4 (60).- С. 225-230.

53.Каирбеков Ж., Суймбаева С.М., Ермолдина Э.Т. Гидрогенизация продуктов ожижения на Мо-содержащих катализаторах // Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «УГЛЕХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ КУЗБАССА» г. Кемерово.-7-10 октября 2018 г. - С.29.

54.Ж.К. Каирбеков, С.М. Суймбаева, Э.Т. Ермолдина. Гидрогенизация угольных дистиллятов Мамытского месторождения //4-ая Международная Российско-казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» Алматы, Казахстан.-12-13 апреля 2018.-С.144-146.

55.Рапопорт И.В. Искусственное жидкое топливо. – 2-е изд.перераб. и доп. –М.: Гостоптехиздат,1955.-546 с.

56.Кричко А.А., Малолетнев А.С., Судакова И.Г. и др. Гидрогенизация дистиллятных продуктов ожижения угля в смеси в донором водорода // Химия твердого топлива.-1989. -№5. -С.39-44.

57.Krichko A.A., Gagarin S.G. New ideas of coal organic matter chemical structure and mechanism of hydrogenation // Fuel. -1990. –Vol.69. -No7. –P. 885-891.

58.Каирбеков Ж.К., Суймбаева С.М. Схема превращения органической массы угля в процессе гидрогенизации // Химический журнал Казахстана, Алматы, 2017.-№3 (59).-С. 246-251.

59.Рыбак Б.П. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Госнаучн.-техн. издание нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. – 460 с.

60.Капустин В.М. Проблемы повышения качества российских бензинов // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 2. – С. 13-15.

61.Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. – М.: Химия, 2001. – 188 с.

62.Sadykov B.R., Starikov V.P., Sadykov R.Kh., Kalabin G.A. Determination of the Fractional Composition of Merchantable Oil Using Quantitative ^{1}H NMR Spectra // Petroleum Chemistry. – 2012. – Vol. 52. -No 1. – P. 22-27.

63.Клочков В.В., Ефимов С.В., Маргулис Б.Я. Качественный и количественный состав образцов нефти, добытой на различных месторождениях // Записки Казанского университета. – Казань, 2012. – Т. 154, кн. 1. – С. 119-125.

64.Сабитова А.Н. Наноқұрылымды катализатор қатысында жоғары молекулалық шикізатты өңдеу: дис.....филос. док (Ph.D.) ғыл. дәр, - Алматы, 2018.-123 бб.

65.Sandra L. Silva, Artur M.S. Silva, Jorge C. Ribeiro, Fernando G. Martins, Francisco A. Da Silva, Carlos M. Silva. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review // Analytical Chimical Acta 707 (2011) 18–37. – Doi:10.1016/j.aca.2011.09.010.

66.Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки.- М.: Химия, 1997. - 223 с.

67.Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. -М.: Химия, 1992. - 265 с.

68.Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия.- М.: Мир, 1969.- 592 с.

69.Машкина А.В. Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы. -Новосибирск:Наука, 1977. -344 с.

70.Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики.- М.: высш. Шк., 1962.- 414 с.

71.Еремина А.О., Юлин М.К., Гагарин С.Г. и др. Кинетика гидрооблагораживания жидких продуктов гидрогенизации угля // Химия твердого топлива.-1986. -№ 2. -С. 89-93.

72.С.Г.Гагарин, А.А.Кричко, А.С.Малолетнев, О.А.Мазнева. Кинетические аспекты гидрогенизации угля и продуктов его ожижения // Химия твердого топлива. – 1994.-№6.-С.95-104.

73.Еремина А.О., Кричко А.А., Юлин М.К. Получение дизельного топлива из бурого угля Канско-Ачинского бассейна // Химия твердого топлива. -1986. – №1. – С.73-81.

74.А.С. Малолетнев, Н.И. Артемова. Получение моторных топлив гидрогенизацией углей Итатского местрождения // Химия твердого топлива. 2010. - №4. – С.44-52.

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ МАМЫТСКОГО УГЛЯ

5.1.Определение физико-химических свойств Мамытского угля
5.2.Получение гуминовых кислот и исследование их физико-химических характеристик
5.3.Гидрирование гуминовых кислот на никель скелетном катализаторе

5.1. Определение физико-химических свойств Мамытского угля

С началом XXI века ситуация в углехимии в мире начала изменяться в связи с ограниченностью запасов природного газа и нефти в положительную сторону. Уголь очень скоро станет основным энерго- и химическим ресурсом, что является актуальным для Республики Казахстан, так как на территории нашей республики имеется более 400 месторождений углей различного возраста и марочного состава, в том числе 9 крупных бассейнов. Вопросы нетопливного использования углей для Казахстана являются актуальными.

При использовании углей в качестве сырья в различных технологических процессах важно учитывать физико-химические свойства и структуру органической массы угля, так как именно этими факторами определяется реакционная способность углей, в частности, в процессе щелочной экстракции с целью получения гуминовых кислот и препаратов на их основе.

В данной работе в качестве исходного сырья был использован уголь месторождения «Мамыт». В таблице 5.1 представлены изученные физико-химические характеристики и элементный состав угля.

На основании результатов, приведенных в таблице 5.1, установлено, что бурый уголь месторождения «Мамыт», характеризующийся малой зольностью и низким содержанием серы, пригоден в качестве исходного сырья для получения гуминовых кислот и препаратов на их основе.

Из анализа литературных данных известно [1], что в результате активации (окислении) угля минеральными кислотами можно повысить выход гуминовых кислот, поэтому в нашей работе мы активировали (окисляли) уголь концентрированными растворами минеральных кислот.

Таблица 5.1

Физико-химические характеристики и элементный состав бурого угля месторождения «Мамыт»

Характеристики	Показатели
Влага общая, рабочего состояния (W^P, %)	9,00
Влага аналитической пробы (W^a, %)	3,03
Зола сухого состояния (A^C, %)	11,31
Зола рабочая (A^0, %)	10,31
Летучие вещества сухого беззольного состояния (V^{daf})	34,82
Углерод общий сухого состояния (C^{daf}, %)	73,06
Водород общий сухого состояния (H^{daf}, %)	4,71
Сера общая сухого состояния (S^{daf}, %)	0,34
Теплота сгорания высшая аналитическая (Q^A_B, кДж/моль)	29,2
Теплота сгорания высшая рабочая (Q^P_B, кДж/кг)	28,0
Теплота сгорания низшая рабочая (Q^P_H, кДж/кг)	26,8
C/H	15,5
100 H/C	6,45

Состав минеральной части исходного (У) и активированного (окисленного) угля (УО) месторождения «Мамыт» исследовали методом элементного спектрального анализа. Результаты анализа приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Состав минеральной части бурого и активированного улгя

Образец	Содержание, мас.%						
	CaO	**MgO**	**Fe_2O_3**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**Na_2O**	**K_2O**
У	2	1,5	1	>10	5	0,1	<0,5
УО	0,6	0,3	0,1	>10	5	<0,1	<0,5

Также в результате спектрального анализа в составе У и УО Мамытского месторождения установлено наличие микроэлементов (табл. 5.3).

Как видно из данных таблиц 5.2 и 5.3, при активизации угля содержание CaO уменьшается на 70 %, MgO - на 80 %, Fe_2O_3 - на 90 %, также наблюдается уменьшение количества микроэлементов: Co, Ni, Mo, Mn, а Zn и P - отсутствуют.

Таблица 5.3

Содержание микроэлементов в буром и активированном углях

Образец	Содержание микроэлементов, %					
	Co	**Ni**	**Zn**	**Mo**	**Mn**	**P**
У	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
УО	$5 \cdot 10^{-4}$	$0{,}8 \cdot 10^{-3}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$	$0{,}8 \cdot 10^{-2}$	-

Таким образом, исходя из полученных данных, следует, что уголь месторождения «Мамыт» пригоден для процесса щелочной экстракции с целью извлечения из него гуминовых кислот.

5.2. Получение гуминовых кислот и исследование их физико-химических характеристик

Как известно, уголь не только топливо, но и ценнейшее химико-технологическое сырье с огромным химическим потенциалом, из которого можно получить практически все, что необходимо современной цивилизации [2].

На сегодняшний день во многих странах мира занимаются созданием основ химической переработки угля, в том числе и в нашей республике. Среди приоритетных направлений углехимии особо необходимо отметить получение из бурых углей гуминовых кислот и препаратов на их основе, которые являются доступными и экологически безопасными.

Гуминовые кислоты экстрагировали раствором щелочи (гидроксид натрия) из угля месторождения «Мамыт» при оптимальных условиях, которые были определены методом вероятностно-детерминированного планирования эксперимента [3]. С этой целью нами были исследованы четыре основных фактора, влияющих на выход ГК (табл. 5.4).

Была создана матрица четырех факторов при четырех уровнях. Планирование экспериментальной работы согласно матрице показано на таблице 5.5, где $Y_{эксп}$ и $Y_{теор}$ – экспериментальный и теоретический выход гуминовых кислот.

Значения функций, соответствующие каждому фактору, представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.4

Уровни изучаемых факторов

Факторы	**Уровни**			
	1	**2**	**3**	**4**
X_1 – температура, К	293	313	333	353
X_2 – время экстракции, мин	30	60	90	120
X_3 – концентрация щелочи, %	1,0	2,0	3,0	4,0
X_4 – массовое соотношение уголь:щелочь	1:100	2:100	3:100	4:100

Таблица 5.5

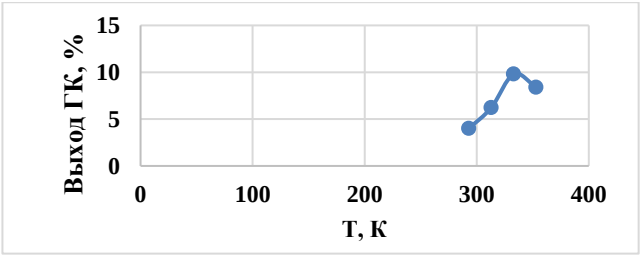
Матрица планирования эксперимента

X_1	X_2	X_3	X_4	$Y_{эксп}$, %	$Y_{теор}$, %
293	30	1,0	1	2,7	2,2
313	60	2,0	2	4,4	3,8
333	90	3,0	3	10,6	11,0
353	120	4,0	4	13,9	9,9
293	60	3,0	4	3,91	3,3
313	30	4,0	3	6,9	10,8
333	120	1,0	2	7,35	6,8
353	90	2,0	1	2,9	3,1
293	90	4,0	2	4,3	3,8
313	120	3,0	1	3,1	3,6
333	30	2,0	4	15,6	21,5
353	60	1,0	3	10,7	7,8
293	120	2,0	3	5,1	3,4
313	90	1,0	4	10,5	6,6
333	60	4,0	1	5,7	6,2
353	30	3,0	2	6,1	10,4

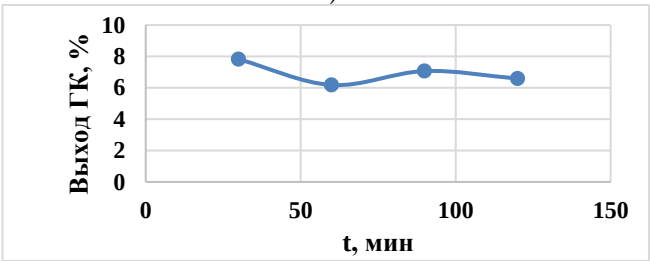
Таблица 5.6

Экспериментальные данные каждой функции

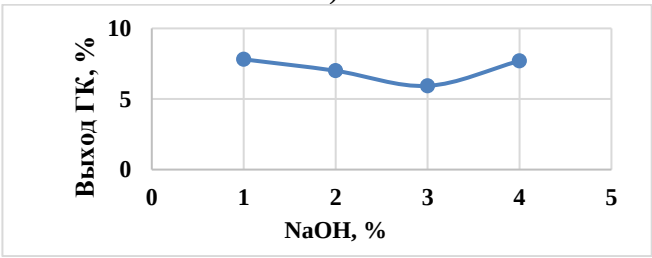
Факторы	**Уровни**				**Среднее значение, $Y_{ср}$, %**
	1	**2**	**3**	**4**	
Y_1, К	4,0	6,22	9,81	8,4	7,0
Y_2, мин	7,82	6,18	7,07	6,59	6,89
Y_3, %	7,81	7,0	5,93	7,70	7,11
Y_4, г	3,6	5,53	8,32	10,98	7,11



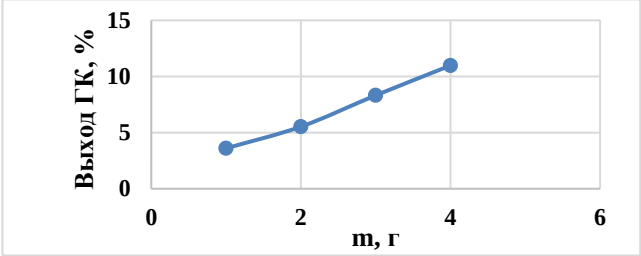
а)



б)



в)



г)

Рисунок 5.1. – Зависимость выхода гуминовых кислот от температуры (а), от продолжительности извлечения (б), от концентрации щелочи (в), от соотношения уголь:щелочь (г)

По данным таблицы 5.6 построены графики частных зависимостей извлечения гуминовых кислот из угля от исследуемых факторов (рис.5.1).

Д ля описсания кривой методом наименьших квадратов проводился подбор эмпирических формул. Уравнения частных зависимостей приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7

Вычисленные данные каждой фракции

Факторы	**Уровни**				**Среднее значение, $Y_{ср}$, %**
	1	**2**	**3**	**4**	
$Y_1=4,35+0,1X_1^2-29,5$	4,15	6,15	8,35	10,15	7,2
$Y_2=6,25+0,022X_2-0,792$	7,61	6,79	6,99	6,99	7,09
$Y_3=5,8+1,14X_3-3,135$	7,72	6,74	6,05	7,23	6,93
$Y_4=5,4+2,2X_4-3,74$	3,86	6,06	8,26	10,46	7,16

Пользуясь коэффициентом нелинейной множественной корреляции, были проверены значения каждой из функции.

$$R = \sqrt{1 - \frac{(N-1)\sum_1^n (Y_{эксп} - Y_{теор})^2}{(N-K-1)\sum_x^n \sum (Y_{эксп} - Y_{сред})^2}} \qquad (5.1.)$$

где, $Y_{эксп}$ – результаты эксперимента, $Y_{теор}$ – теоретически вычисленное значение, $Y_{сред}$ – среднее экспериментальное значение.

$$t_R = \frac{R \times \sqrt{N-K-1}}{1-R^2} > 2 \qquad (5.2.)$$

где, N – количество описанных факторов; K – количество участвовавших факторов.

При данных условиях, N=4, K=1, потому что учитывается только воздействие одного фактора.

Результаты вычисления коэффициента нелинейной множественной корреляции и его значимость представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8

Коэффициенты корреляции отдельных функций и их значимости

Функция	**Y_1**	**Y_2**	**Y_3**	**Y_4**
R	0,7745	0,7615	0,90	0,9853
t_R	2,72	3,67	6,83	34,50
Значимость	значимо	значимо	значимо	значимо

После проведения всех экспериментальных измерений согласно матрице было получено общее уравнение, описывающее выход гуминовых кислот в процессе экстракции из бурого угля:

$$Y_n = \frac{4{,}35 + 0{,}1X_1^2 - 29{,}5 \cdot 6{,}25 + 0{,}022X_2 - 0{,}792 \cdot 5{,}8 + 1{,}14X_3 - 3{,}135 \cdot 5{,}4 + 2{,}24X_4 - 3{,}74}{7{,}1^3}$$

В уравнение были включены значения факторов, соответствующие каждому из 16 матричных экспериментальных работ, и для каждой работы были включены значения функций, представленные в таблице 5.7 и рассчитаны выходы гуминовой кислоты для каждого из экспериментов.

Таким образом, были определены оптимальные условия экстракции уминовой кислоты из угля, которые соответствуют следующим значениям:

X_1 - температура экстракции – 333 К;

X_2 – время проведения экстракции – 30 мин;

X_3 – концентрация щелочи – 2,0 %;

X_4 – отношение угля к щелочи – 4:100.

Выход ГК из мамытского угля составляет 15,6 %. Низкий выход гуминовых кислот из угля Мамытского месторождения водными растворами щелочей свидетельствует о сильной связи гуминовых кислот с органическими и минеральными компонентами углей. Для уменьшения этой связи и, следовательно, повышения выхода гуминовых кислот исходный

уголь подвергали предварительной активации (окислению) растворами 8 М азотной и концентрированной серной кислотами. После окисления азотной и серной

Кислотами выход гуминовых кислот ($ГК_{ак}$) составил 50,3 %, и 20,2 % соответственно. Это можно объяснить, по-видимому, тем фактом, что при обработке углей минеральной кислотой происходит деминерализация углей и освобождение комплексно-связанных ГК в результате ионного обмена и как следствие, увеличение содержания кислородсодержащих соединений в процессе окисления угля.

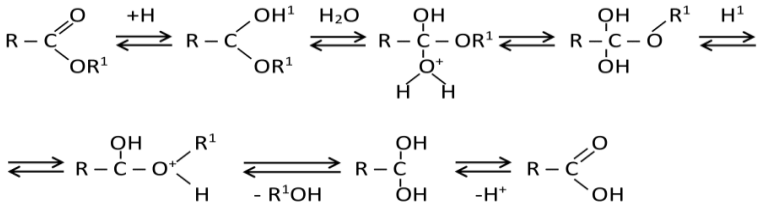
Результаты активации угля представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9

Влияние активации угля минеральными кислотами на выход гуминовых кислот

Уголь	Масса угля, г	Т, К	Концентрация экстрагента, %	Длительность эксперимента, мин	Выход ГК, %
Исходный	4,0	333	2,0	30	15,6
Активированный HNO_3	4,0	333	2,0	30	50,3
Активированный H_2SO_4	4,0	333	2,0	30	20,2

Авторами [4] на основании данных физико-химических анализов было сделано предположение, что при активации угля растворами минеральных кислот протекает процесс кислотного гидролиза с образованием неустойчивого промежуточного продукта, приводящего к увеличению содержания гуминовых кислот. Данный процесс можно представить следующим уравнением:



Как было отмечено в литературном обзоре, гуминовые кислоты в зависимости от природы источников происхождения, способа выделения и методов очистки будут различаться по строению, составу, и соответствен и, обладать различными свойствами. Поэтому, в ходе работы мы определяли физико-химические характеристики и свойства гуминовых кислот, выделенных из исходного (ГК) и активированного азотной кислотой угля ($ГК_{ак}$).

В ходе определения элементного состава гуминовых кислот было установлено, что элементный состав ГК и $ГК_{ак}$коррелируется с литературными данными. Элементный состав исследуемых образцов представлен в таблице 5.10.

Таблица 5.10

Элементный состав гуминовых кислот

Образец	**Элементный состав, %**				**Атомные отношения**		**Степень окисленности, ω**
	C	**H**	**O**	**N и S**	**H/C**	**O/C**	
ГК	51,2	4,2	35,7	8,9	0,08	0,7	1,3
$ГК_{ак}$	52,6	3,8	39,4	4,2	0,07	0,74	1,4

Как видно из таблицы 5.10, наблюдаются различия в элементном составе гуминовых кислот в зависимости от образцов угля, из которых экстрагировали данные кислоты. Так, при получении гуминовых кислот из активированного угля, в исследуемых препаратах – $ГК_{ак}$ - наблюдается повышение содержания углерода на 1,4 % и кислорода на 3,7 %, в то время как содержание водорода и азота с серой понижается на 0,4 % и 4,7 % соответственно.

Гуминовые кислоты содержат около 15 различных видов функциональных групп, среди которых наибольшее значение имеют карбоксильные, фенольные и аминогруппы. Количественное содержание многих других групп и их роль в органоминеральных взаимодействиях окончательно не выяснены. У становлено [5], что ГК содержат следующие функциональные группы: аминогруппы $–NH_2$, амидные $R – CO – NH_2$, спиртовые $R – CH_2 – OH$, альдегидные $R – CHO$,

карбоксильные R – COOH, карбоксилатные $[R – COO]^-$, кетонные R – CO – R^1, метоксильные $–OCH_3$, фенольные C_6H_5-OH, хинонные, гидроксихинонные.

Инфракрасные спектры химических соединений дают вполне конкретную информацию об их строении. Для выяснения функционального состава образцов нами были записаны ИК спектры исходного угля (У), угля активированного (УО) 8 М азотной кислотой и концентрированной серной кислотой ($УО_{серн.к-та}$), а также полученных из них гуминовых кислот (ГК и $ГК_{ак}$).

Спектры регистрировались в области поглощения 4000-400 $см^{-1}$. Образцы длязаписи спектров подготавливались методом таблетирования с бромистым калием и были сняты в виде спектров поглощения на приставке диффузного отражения спектрофотометра с фурье преобразованием «Avatar 370».

Основные колебательные частоты представлены в таблице 5.11.

Полученные спектры характеризуются определенным для каждого отдельного образца набором полос поглощения, что, в первую очередь, свидетельствует об их индивидуальности. Наиболее простой по спектральной картине спектр характерен для образца У. В нем обнаруживается широкая полоса поглощения в области 3600-3100 $см^{-1}$.

Её появление связано с наличием в У либо органических соединений, содержащих ОН-группу, либо соединений, содержащих химически связанную воду. Кроме того, появление полосы в рассматриваемой области связано с присутствием в У соединений, содержащих амидную или аминную группировки. Низкочастотный спад рассматриваемой полосы поглощения захватывает также область, в которой должны проявляться валентные колебания связей С – Н. Ширина полосы свидетельствует о связанности между указанными функциональными группировками.

Подтверждением сказанному является наличие в спектре У полос поглощения при 1700 и 1680 $см^{-1}$, которые обусловлены деформационнымиколебаниями групп ОН и NH, а также полос поглощения при 1583 и 1570 $см^{-1}$, соответствующих органическим соединениям с двойными связями.

Таблица 5.11

Основные колебательные частоты исследуемых образцов

Поглощение	**Частота, λ, см$^{-1}$**				
	У	**УО**	**УО$_{серн.к-та}$**	**ГК**	**ГК$_{ак}$**
ν (OH)	-	3699	3851	3690	-
ν (OH)+ ν (NH)	3600-3100 шир.	3600-3100 шир.	3600-3100 шир.	3600-3100 малострукт.	3600-3100 малострукт.
ν^{as} (CH)	-	-	-	-	3190 3060 3045
ν^{s} (CH)	-	- 2920 2851 -	-	2950 2920 2803 -	- 2915 2861 2849
δ (OH)+ ν (C=O) в COOH	- - -	- - -	-	1950 1850 1800	1944 - -
ν (C=O) в хинонах	1700	1711	1699	1699	1709
ν (C=C)+ δ (NH_2)	1583 1570 -	1601 1560 -	1605	- 1588 -	1599 - 1538
δ^{as} (CH_2)	- -	- 1440	-	1495 1420	- 1444
δ^{s} (CH_2)	1373	1380	-	1381	1390
ν (C-O)+ ν (NO_2)+ ν (C=S)	1250	1254 1201	1208	- -	- 1214
ν^{as} (C-C)+ ν (NO_2)	1160 1110	- -		1182 1112	- -
ν^{s} (C-C)+ρ (NH_2)	1032 - 908	1036 957 890	1032 - 912	1077,1030 910 -	1054,964 899 840
δ (C=C)+ δ (C=S)	-	758	-	752	764
Крутильные, маятниковые деформации остова, CH_2-групп, азот- и серосодержащих групп	- 605,600 539,542 500 - 430 410	692 610 533 500 570 420 410	- - 536 - 470 - -	680 - 533 - 467 428 -	690 - 518 - 485 425 -

Наблюдаются полосы симметричных ножничных деформационных колебаний метильных групп (при 1373 $см^{-1}$), валентных колебаний связей C=S (при 1250 $см^{-1}$). Появление в спектре последней полосы свидетельствует о присутствии в У серусодержащих органических соединений.

В спектре У можно отметить определенное количество полос поглощения в области ниже 1200 $см^{-1}$. Однако эта область спектра является мало характеристичной, так как полосы поглощения в области ниже 1200 $см^{-1}$ для многих других соединений имеют сложный валентно-деформационный характер.

В ИК-спектре УО число полос заметно возрастает. В частности, окисление угля приводит к увеличению его гигроскопичности.

Об этом свидетельствует появление в спектре достаточно узкой полосы поглощения при 3699 $см^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями связи O-H в свободной молекуле воды. В спектре данного образца, как и в спектре У, наблюдается широкая полоса поглощения в области 3600-3100 $см^{-1}$. Её появление связано с колебаниями тех же самых функциональных групп, которые рассмотрены выше при описании спектра исходного угля.

Активирование (окисление) угля приводит к появлению в спектре поглощения, связанного с валентными симметричными колебаниями связей C-H. Однако антисимметричные колебания этих связей четко не проявляются.

Скорее всего, как и в предыдущем случае, они накладываются на область поглощения валентных колебаний OH- и C=O. В спектре УО наблюдаются полосы, связанные с колебаниями ножничных деформаций OH-, NH- и CH_2-групп, а также полосы, связанные с валентными колебаниями связей C=C.

Следует отметить, что интенсивность этих полос становится выше, чем в спектре У. Кроме того, увеличивается структурированность полос. Повышение структурированности полос приводит к тому, что в спектре УО начинает проявляться р полоса поглощения антисимметричных ножничных деформационных колебаний группы CH_3, а также увеличивается число полос в области ниже 1300 $см^{-1}$.

Спектральная картина образца активированного угля серной кислотой схожа со спектром №2, однако имеются некоторые отличия. Так, в спектре $УО_{серн.к-та}$ наблюдаются полосы поглощения при 3851 $см^{-1}$, 3697 $см^{-1}$ и 3393 $см^{-1}$, характерные для внутримолекулярной водородной связи в спиртах и NH_2 группе первичных аминов.

Наличие данных групп подтверждается полосами поглощения при 1032 $см^{-1}$ и 912 $см^{-1}$, характерных для крутильных и маятниковых деформаций остова. Следует отметить, что в предыдущих двух образцах данная область (3600-3100 $см^{-1}$) проявлялась как широкая полоса поглощения без видимых пиков.

Область поглощения при 1600-1700 $см^{-1}$ свидетельствует о наличии C=O групп карбоновых кислот и C=C группыаренов. Пики средней интенсивности при 536 $см^{-1}$ и 470 $см^{-1}$ характерны длякрутильных, маятниковых деформаций остова, CH_2-, азот- и серосодержащих групп.

В спектре ГК, обнаруживается поглощение химически несвязанной воды (при 3690 $см^{-1}$), а также появляется малоструктурированная полоса в области 3600-3100 $см^{-1}$. Её появление связано с поглощением групп OH и NH. В данном спектре наблюдаются полосы поглощения анти- и симметричных валентных колебаний связей C-H. Появляются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей C=O в карбоксильной группе кислоты и хинонах. Отсутствуют полосы поглощения, связанные валентными колебаниями связей C=S.

Интенсивность полос в области 1700-1200 $см^{-1}$ в спектре ГК становится меньше и максимальной по интенсивности в данном спектре является область 3600-3100 $см^{-1}$.

В спектре $ГК_{ак}$, наблюдаются практически те же самые полосы, что и в спектре ГК. Однако в нем отсутствует полоса поглощения, связанная с присутствием в образце химически несвязанной воды. Появляется гораздо большее число полос в области валентных колебаний связей C-H. Интенсивность полос в области 1700-1200 $см^{-1}$ заметно возрастает, и полосы в этой области становятся максимальными по интенсивности.

Анализ спектров исследованных образцов угля и гуминовых кислот позволяет сделать вывод, что они являются многокомпонентной смесью высокомолекулярных и полифункциональных соединений ароматической и гетероциклической природы, замещенных различными функциональными группами.

При окислении угля число полос поглощения заметно возрастает и повышается структурированность данных полос. В спектрах гуминовых кислот появляются полосы поглощения, соответствующие связи C=O в COOH и хинонах, однако нужно отметить, что максимальная интенсивность данных полос наблюдается в спектре $ГК_{ак}$.

Для количественного определения карбоксильных, фенольных и карбонильных группировок исследуемых веществ применялись химические методы исследования функционального анализа.

Баритовым методом была определена сумма кислых функциональных групп —COOH и $—OH_{фен.}$ образцов, карбоксильные группы определяли хемосорбционным методом ацетатом кальция. Количество $—OH_{фен.}$ групп определяли по разнице общей кислотности и количеству —COOH групп. Карбонильные группы определяли фенилгидразином $C_6H_5NHNH_2$.

Результаты функционального анализа приведены в таблице 5.12.

Из таблицы видно, что суммарное содержание кислых групп в ГК составляет 5,76 мг-экв/г, в том числе карбоксильных групп - 3,12 мг-экв/г, фенольных гидроксилов - 2,64 мг-экв/г. Количество карбонильных групп составляет 1,91 мг-экв/г. Общая кислотность $ГК_{ак}$ повышается до 7,77 мг-экв/г за счет увеличения содержания карбоксильных, фенольных и карбонильных группировок до 4,05 мг-экв/г, 3,72 мг-экв/г и 2,09 мг-экв/г соответственно.

Таблица 5.12

Кислотные свойства и содержание функциональных групп углей и гуминовых кислот

Образец	pK_a	Функциональный состав, мг-экв/г			
		$COOH+OH_{фен.}$	$COOH$	$OH_{фен.}$	$C=O$
У	9,85	6,05	2,29	3,76	1,74
УО	6,28	6,83	2,40	4,43	2,26
ГК	6,98	5,76	3,12	2,64	1,91
$ГК_{ак}$	5,06	7,77	4,05	3,72	2,09

Вероятно, это связано с тем, что в исходном угле под действием минеральной кислоты идут интенсивно процессы, ведущие к накоплению ОН-групп. По видимому, наличие большого числа ароксильных радикалов, полученных в результате разложения пероксирадикалов, способствует образованию фенольных и карбоксильных групп. Содержание большого количества периферийных структурных неароматических элементов в макромолекуле $ГК_{ак}$ приводит к накоплению карбоксильных групп. Таким образом, $ГК_{ак}$ будут проявлять более сильные кислотные свойства по сравнению с ГК.

Важной характеристикой для оценки реакционной способности гуминовых кислот являются константы ионизации их функциональных групп. Они содержат несколько типов функциональных групп, относящихся к одному и тому же типу, но характеризующихся неодинаковой способностью к депротононизации. Предположено, что по мере повышения степени нейтрализации ГК происходит депротонизация все более слабых кислых групп. С другой стороны, по мере ионизации кислотных групп на макроионе гуминовых препаратов растет электростатический заряд, который снижает способность к ионизации других кислых групп. То есть, для определения истинных значений констант диссоциации необходимо учитывать электростатический потенциал полимеров гуминовых кислот.

Процесс ионизации гуминовых кислот, обладающих различными типами кислотных групп, очень сложен. В

упрощенном виде процесс ионизации гуминовых соединений можно представить в виде двухстадийной схемы:

$$nHO – R_{ГК}– mCOOH \leftrightarrow mCOO^- - R_{ГК}– nOH + H^+$$
$$mCOO^- - R_{ГК}– nOH \leftrightarrow mCOO^- - R_{ГК}– nO^- + nH^+$$

Так как согласно современным представлениям ГК относят к природным полиэлектролитам со слабо выраженными кислотными свойствами [6, 24с.], мы определяли их свойства путем количественного определения показателя кислотности pK_a. С помощью pK можно рассчитать степень диссоциации кислоты при любых значениях pH и обратно, используя уравнение Гендерсона- Гассельбаха:

$$pK = pH + lg\frac{1-\alpha}{\alpha} \qquad (5.3.)$$

Если из ряда значений pH по экспериментальным данным определить значения α, то:

$$pK = pH_1 + lg\frac{1-\alpha_1}{\alpha_1} = pH_2 + lg\frac{1-\alpha_2}{\alpha_2} = \cdots = pH_i + lg\frac{1-\alpha_i}{\alpha_i} \qquad (5.4.)$$

Согласно уравнению (5.4), величину pK для гуминовых кислот можно рассчитать по любой точке кривой зависимости между pH и степенью диссоциации функциональных групп.

Константы диссоциации гуминовых кислот и угля определялись потенциометрическим титрованием методом одной навески раствором щелочи.

Графики зависимостей строили в координатах pH - α. Показатель кислотности определяли при α=0,5.

Результаты анализа приведены в таблице 5.12. Как видно из данных таблицы 5.12, наибольшими кислотными свойствами обладает образец $ГК_{ак}$, что коррелируется с данными функционального анализа, в то время как наименьшими кислотными свойствами обладает образец исходного угля. По кислотным свойствам угли и гуминовые кислоты можно расположить в следующий ряд: У < УО < ГК < $ГК_{ак}$.

Потенциометрические кривые (рис.5.2) имеют плавный характер с небольшими изломами, что свидетельствует о

многоосновности и полифункциональности исследуемых образцов.

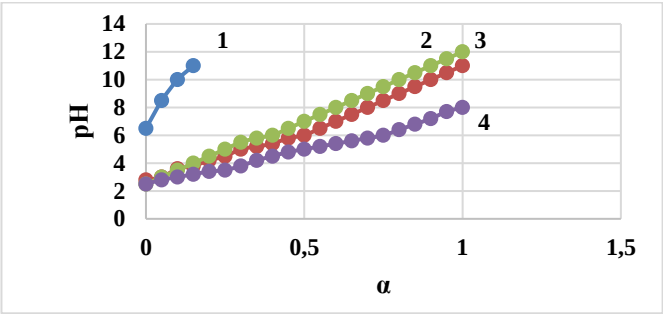


Рисунок 5.2. – Показатель кислотности: 1 – У, 2 – УО, 3 – ГК, 4 – $ГК_{ак}$

Согласно литературным данным предположено [7], что до pH раствора равном 6-8 титруются в основном карбоксильные группы, а при повышении pH выше 8 указывает на замещение водорода в фенольных – $OH_{фен.}$ группах.

Как показано на рисунке 5.2., на кривых титрования не проявляются четко выраженных перегибов, характерных для индивидуальных кислот, они имеют плавный характер за счет непрерывного связывания групп, вплоть до значений pH=11-12.

По результатам данных анализов можно сделать следующий вывод: активируя исходный уголь и затем экстрагируя из него гуминовые кислоты ($ГК_{ак}$), можно добиться повышения содержания кислых групп и показателя кислотности соответственно.

Активированные угли и продукты их химической переработки – гуминовые кислоты обладают большим количеством функциональных групп различной природы и являются природными ионитами органического происхождения.

В ряде работ отмечается перспективность исследования и использования ионообменных материалов из гуминовых кислот. Гуминовые кислоты обладают достаточной обменной емкостью в пределах 2-6 мг-экв/г в зависимости от природы угля.

Одно из направлений использования гуминовых кислот - создание на их основе дешевых и доступных катионообменных

сорбентов для очистки сточных вод и селективного разделения технических солевых смесей [8]. Однако их низкая механическая прочность, сильное набухание, пептизируемость в воде, в водных растворах кислот и полное растворение в растворах щелочей препятствует их использованию для таких целей.

Кроме того, получаемые осадки ГК с поливалентными катионитами в силу их коллоидного характера затрудняют их отделение от дисперсионной среды.

Одним из эффективных способов повышения сорбционных свойств и устранения ряда технологических и эксплутационных недостатков углегуминовых кислот является модификация их синтетическими полимерами, создание на их основе нерастворимых полимеров сетчатой структуры [9-11].

Для изучения сорбционных свойств исходного и окисленного углей Мамытского месторождения и полученных из них гуминовых кислот использовали потенциометрический метод определения статической объемной емкости (СОЕ), которая является важной физико-химической величиной, характеризующей комплексообразующие свойства исследуемых веществ.

Суть определения обменной емкости потенциометрическим методом заключается в построении двух кривых титрования раствора исследуемого вещества щелочью и кислотой в отсутствие и при наличии адсорбента в статических условиях.

Результаты анализа приведены в таблице 5.13.

Таблица 5.13

Сорбционные свойства угля и гуминовых кислот

Образец	**СОЕ, мг-экв/г**	**$СОЕ_{Ni2+}$, мг-экв/г**	**$СОЕ_{Pd2+}$, мг-экв/г**
У	6,8	1,85	$0,8 \cdot 10^{-5}$
УО	9,6	2,21	$0,65 \cdot 10^{-5}$
ГК	8,6	1,88	$0,4 \cdot 10^{-5}$
$ГК_{ак}$	10,4	3,72	$0,2 \cdot 10^{-5}$

Значение СОЕ, как показано на таблице 5.13, увеличивается в ряду У < ГК < УО < $ГК_{ак}$. Так, активированный уголь (УО) и

гуминовая кислота, полученная из него ($ГК_{ак}$), характеризуются более высокими ионообменными свойствами по сравнению с исходным углем и ГК, экстрагированной из исходного угля.

Сорбцию катионов металлов на ионогенных группах исследуемых образцов проводили в статических условиях при комнатной температуре комплексонометрическим (Ni^{2+}) и фотометрическим (Pd^{2+}) методами (табл. 5.13).

Как видно из таблиц 5.12 и 5.13, с повышением кислотных свойств увеличиваются и сорбционные свойства исследованных образцов, повышается их способность к комплексообразованию с ионами никеля, а с ионами палладия, наоборот, уменьшается. Наибольшей способностью к комплексообразованию с ионами никеля обладает $ГК_{ак}$, а с ионами палладия - исходный уголь. Это означает понижение адсорбционной способности Pd^{2+} с увеличением кислотности образцов. По-видимому, сорбция ионов палладия происходит лучше в щелочной среде, чем в кислой. Поэтому, в дальнейшем приготовление катализаторов на основе палладия и гуминовых кислот проводили в щелочной среде.

В результате проведенного исследования пришли к следующему заключению: при окислении углей можно увеличить в них и в экстрагируемых из них гуминовых кислотах общее содержание кислых групп, что приведет к наибольшей кислотности, к повышению сорбционных свойств и увеличению способности к комплексообразованию с ионами никеля; а с ионами палладия, наоборот, уменьшаются. Поэтому, в дальнейшем приготовления катализаторов на основе палладия и гуминовых кислот проводили в щелочной среде.

Увеличение свободной энергии электростатического взаимодействия при возрастании заряда на макроионах гуминовых кислот сопровождается изменением конформации последних [6, 37с.]. Согласно теории полиэлектролитов, величина свободной энергии ионизации кислотных групп связана с конформационной энтропией макромолекулы и с электростатическими взаимодействиями в системе.

Одним из простейших методов изучения размеров и конформации макромолекул является измерение вязкости разбавленных растворов полимеров. Использование вискозиметрии для исследований формы и размеров частиц гуминовых кислот встречается

в работах ряда авторов. Полученные при этом результаты довольно противоречивы. Однако к настоящему времени сложились вполне однозначные взгляды относительно эллипсоидальной формы макромолекул гуминовых кислот.

Проведенные нами исследования гуминовых кислот, выделенных из исходного и активированного угля, подтвердили нелинейную зависимость приведенной вязкости растворов от их концентрации (рис. 5.3). Ход кривой зависимости $\eta_{прив.}$ - С соответствует вязкостной характеристике полиэлектролитов, т.е. наблюдается заметное нарастание приведенной вязкости в области сильного разбавления. В литературе указываются различные причины, обуславливающие аномалию вязкости полиэлектролитов при больших разбавлениях [6, 40 с.]. В отношении гуминовых кислот наиболее правомерным представляется предположение о «раскручивании» при этом макромолекулярных клубков, приводящем к резкому увеличению приведенной вязкости. В силу того, что вязкость гуминовых кислот измеряется в щелочных растворах, при уменьшении концентрации ГК в 0,01 н растворе NaOH возрастает степень заполнения макромолекул ГК щелочью, и, следовательно, увеличивается число ионизированных групп на полимерной цепи, что вызывает разрыхление макромолекулярных клубков и увеличение их линейных размеров. Помимо этого немаловажную роль может играть также молекулярно-массовая неоднородность гуминовых кислот.

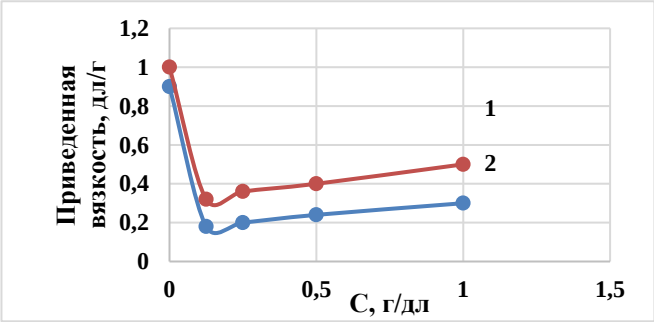


Рисунок 5.3. – Зависимость приведенной вязкости ГК (1) и $ГК_{ак}$ (2) от концентрации растворов

Вероятно, при повышенных концентрациях число ионизированных групп ГК понижается, макромолекулы скручиваются, что приводит к агрегации их, и приведенная вязкость возрастает линейно. Критическая концентрация уменьшается с увеличением молекулярной массы гуминовых кислот.

Сравнение характера изменения вязкости различных образцов ГК позволяет судить о форме макромолекул. Более высокая вязкость $ГК_{ак}$ по сравнению с ГК из исходного угля является, как было указано в литературе, следствием большей разветвленности и ассиметричности макромолекул первых. Следовательно, $ГК_{ак}$ будет иметь в результате большую поверхность, на которую могут «сесть» частички металлов, и соответственно увеличиваются их комплексообразующие свойства по сравнению с ГК.

На рисунке 5.4 приведены электронномикроскопические снимки образцов гуминовых кислот, выделенных из исходного и активированного углей.

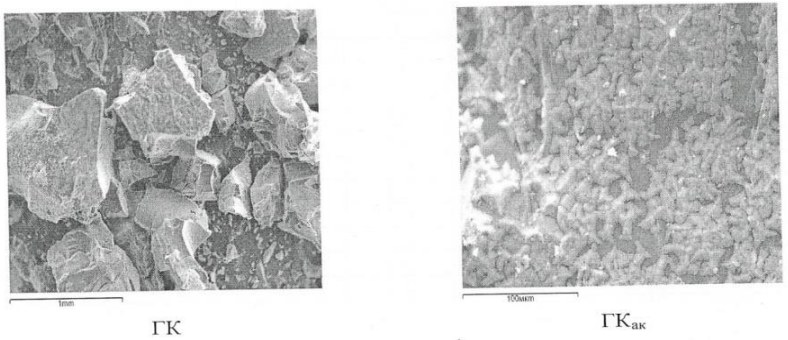


Рисунок 5.4. – Макрофотографии гуминовых кислот

Как видно из микрофотографий, гуминовые кислоты, выделенные из активированного угля, имеют более мелкие по размерам частицы (~7 мкм) и упорядоченную структуру, частицы представлены одинаковой фигурной формой. ГК, полученные экстракцией из исходного угля, представляют собой более крупные частицы (~600 мкм), различающиеся как по размеру, так и по форме.

Таким образом, на основании данных проведенных исследований определены оптимальные условия щелочной экстракции гуминовых кислот; при окислении угля растворами минеральных кислот протекает процесс кислотного гидролиза угля, в результате чего повышается выход гуминовых кислот из активированного угля. Установлено, что гуминовые кислоты, полученные из активированного угля месторождения «Мамыт», обладают более сильными кислотными, сорбционными свойствами, большей разветвленостью и ассиметричностью макромолекул по сравнению гуминовыми кислотами, экстрагированными из исходного бурого угля.

5.3. Гидрирование гуминовых кислот на никель скелетном катализаторе

Гидрирование $ГК_{ак}$ и ГК проводили на никель скелетном катализаторе в термостатированной «утке» с электродами сравнения для измерения потенциала катализатора. В качестве растворителя использовали 0,1н раствор гидроксида калия.

Результаты гидрирования $ГК_{ак}$ и ГК на никель скелетном катализаторе приведены в таблице 5.14.

Таблица 5.14

Активность Ni-скелетного катализатора в реакции гидрирования $ГК_{ак}$ и ГК($P_{атм}$, $m_{кат}$=0,5г, растворитель-0,1н КОН)

Тип ГК	$T_{оп}$, К	Навеска ГК, г	Скорость востановления ГК, $см^3$/мин		Количество поглощенного H_2, $см^3$	Смещение потенциала катализатора, Δφ, мВ
			$W_{нач.}$	$W_{сред.}$		
$ГК_{ак}$	293	0,17	2,5	1	11	680
		0,35	4,0	1,5	19	530
		0,5	3,0	1,0	20	700
		1,0	2,5	1,0	19	670
	313	0,17	3,0	1,0	13	690
		0,35	4,5	2,0	27	530
		0,5	3,5	1,0	26	730
		1,0	2,5	1,5	26	550
	333	0,17	3,0	1,0	14	700
		0,35	6,0	3,0	30	560

		0,5	5,0	2,0	38	700
		1,0	4,0	2,0	36	720
ГК	333	0,35	3,0	2,0	13	230

Навеску $ГК_{ак}$ для гидрирования варьировали от 0,17 г до 1 г,опыты проводили при 293К-333 К. Наибольшая скорость наблюдается при гидрировании навески $ГК_{ак}$ массой 0,5 г. При повышении температуры опыта с 293 К до 333 К скорость гидрирования 0,35 г $ГК_{ак}$ увеличилась в 2 раза (таб.5.14). Также из таблицы видно, что при повышении температуры опыта, количество поглощенного водорода увеличивается от 11 $см^3$ до 38 $см^3$. Максимальная скорость гидрирования $ГК_{ак}$ наблюдается при гидрировании навески массой 0,35 г и при температуре опыта 333 К.

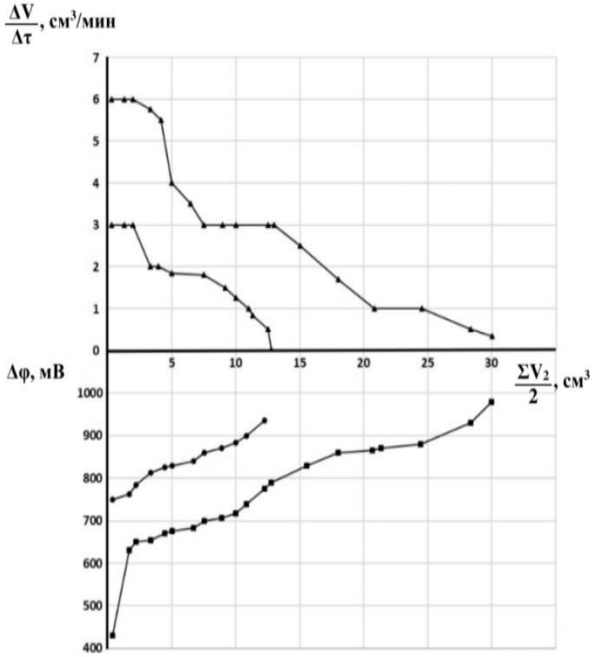


Рисунок 5.5 – Конверсионные и потенциометрические кривые гидрирования $ГК_{ак}$ (1) и ГК (2) на скелетном никеле в 0,1н КОН

Для сравнения скоростей гидрирования, ГК гидрировали при оптимальных условиях реакции гидрирования $ГК_{ак}$. Так, скорость реакции гидрирования $ГК_{ак}$ в 2 раза больше по сравнению с ГК (табл. 5.14, рис. 5.5), а количество поглощенного водорода также в 3 раза больше по сравнению с количеством поглощенного водорода в реакции гидрирования ГК.

При гидрировании $ГК_{ак}$ наблюдается смещение потенциала в анодную сторону на 530-730 мВ, в то время как при гидрировании ГК, потенциал смещается всего на 230 мВ. Согласно литературе [12], такое смещение характерно для органических соединений типа хинонов, которые присутсвуют в данных образцах $ГК_{ак}$ (табл.5.11). В процессе гидрирования хиноновые соединения занимают поверхность катализатора и отнимают от нее электрон. Образующийся анион-радикал, способен перейти в раствор и реагировать с любой формой водорода на поверхности и даже с ионом водорода H^+ в растворе. Лимитирующая стадия связана с переддачей электрона и температурный коэффициент близок к нулю.

Исследование ГК и $ГК_{ак}$ прогидрированных на никель скелетном катализаторах ($ГК_{Ni}$ и $ГК_{акNi}$), методом ИК-спектроскопии показало наличие в их составе кислород-, азот- и серусодержащих фрагментов углеводородов (табл. 5.15, рис. 5.6), присутствующих в ГК и $ГК_{ак}$ до гидрирования, однако спеткральная картина заметно изменяется.

Таблица 5.15

Характеристика спектров ГК и $ГК_{ак}$ прогидрированных на никель скелетном катализаторе

Поглощение функциональной группой	**Частота, $см^{-1}$**	
	$ГК_{Ni}$	**$ГК_{акNi}$**
ν(OH)	3852	3852
ν (OH)+ ν(NH)	3416	3417
ν^{as}(CH)	3252 -	3215 3062
ν^{s}(CH)	2920 2851	2919 2850
δ(OH)+ ν(C=O) вCOOH	1942 1856	1944 1830
ν(C=O) в $CONH^-$	1712	1712
ν(C=C)+δ(NH_2)+ν$(COO)^-$	1625	1615

	1542	1530
$\delta^{as}(CH_2)$	1430	-
$\delta^{s}(CH_2)$	-	-
ν (C-O)+ $\nu(NO_2)$+ν(C=S)	1257	1244
ν^{as}(C-C)+ $\nu(NO_2)$	-	-
ν^{s}(C-C)+$\rho(NH_2)$	1035 908	1050 908
δ(C=C)+δ(C=S)	769	785
Крутильные, маятниковые деформации остова, CH_2-групп, азот- и серусодержащих групп	700 - 538 460 420 -	708 698 537 480 420 405

В первую очередь становиться более узкой по ширине полоса поглащения, в которую вносят вклад валентные колебания связанной воды. Ее макимум фиксируется при 3416 и 3417 $см^{-1}$ для $ГК_{Ni}$ и $ГК_{акNi}$соответственно.

На низкочастотном спаде этой полосы появляется плечо при 3252 $см^{-1}$ и 3215 $см^{-1}$, которое обусловлено валентными колебаниями связанной NH-группы соответственно для $ГК_{Ni}$ и $ГК_{акNi}$. кроме того, в спектре $ГК_{акNi}$, появляется в этой области дополнительно полоса при 3062 $см^{-1}$.

Более узкими становятся полосы, обусловленные анти- и симметричными валентными колебаниями связей С-Н. Независимо от того, из какого угля выделена гуминовая кислота, положение этих полос практически воспадает. Совпадает по положению для обеих форм гуминовых кислот после гидрирования и полоса, обусловленная валентными колебаниями связи С=О. Однако в случае $ГК_{акNi}$ эта полоса выше по интенсивности, чем соответствущаю полоса в спеткре $ГК_{Ni}$.

Интересно отметить, что в спеткрах гуминовых кислот, прогидрированных на скелетном никеле практически исчезает полоса поглощения в области 1500 $см^{-1}$, характерная для ионизированной формы гуминовых кислот, их солей.

Полосы поглощения при 1712 $см^{-1}$ и 1615 $см^{-1}$ наблюдается в спеткрах обоих образцов, однако, в $ГК_{акNi}$ полоса поглащения, характерная ароматическим структурам типа хинонов более сильная по интенсивности.

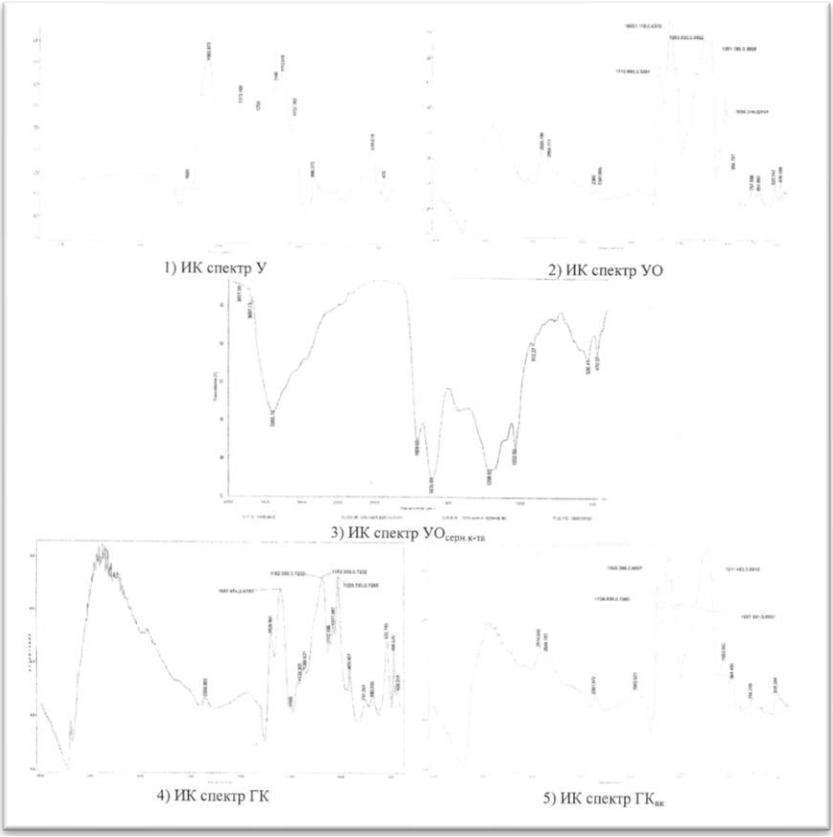


Рисунок 5.6. – ИК спеткры поглощения

Полоса поглащения, вклад в которую вносят в основном ножничные деформационные колебания группы NH, в спеткре $ГК_{Ni}$ занимает более высокочастоттные положение, чем в спектре $ГК_{Ni}$ и $ГК_{акNi}$. Увеличивается также в первом случае и интенивность полосы. Заметное изменение в положении и интенсивности наблюадется для данных образцов и для полосы поглощения, в которую могут вносить вклад валентные колебания С-О-связи (1257 и 1244 $см^{-1}$ соответственно).

В результате количественного спектрографического анализа были сняты спектрограммы образцов гуминовых кислот,

прогидрированных на никель склеетном катализаторе: $ГК_{Ni}$ и $ГК_{акNi}$ (табл.5.16).

Как показано в таблтце 5.16, в образцах гуминовых кислот прогидрированных на никель скелетном катализаторе резко возрастает содержание никеля, в $ГК_{Ni}$ составляет $200 \cdot 10^{-3}$, а в $ГК_{акNi}$ в 4 раза выше, т.е. $800 \cdot 10^{-3}$. По-видимому, содержание никеля в данных образцах свидетельствует об сорбционных свойствах гуминовых кислот. Как указывалось ранее в данной работе, сорбция по никелю для $ГК_{ак}$ выше, чем для ГК.

Таблица 5.16

Результаты спеткрального анализа образцов гуминовых кислот

Элемент	Образцы исследования			
	ГК	**$ГК_{ак}$**	**$ГК_{Ni}$**	**$ГК_{акNi}$**
$Sr \cdot 10^{-2}$, %	4	2	1	-
$Co \cdot 10^{-4}$, %	20	10	5	15
$Zn \cdot 10^{-3}$, %	3	-	1	1,5
$Y \cdot 10^{-3}$, %	3	4	2	2
$Cu \cdot 10^{-3}$, %	2	2	2,5	2,5
$Sn \cdot 10^{-4}$, %	3	3	10	8
$Mo \cdot 10^{-4}$, %	5	3	5	3
$Ba \cdot 10^{-2}$, %	5	8	4	4
$Ni \cdot 10^{-3}$, %	4	1,5	200	800
$Mn \cdot 10^{-2}$, %	0,6	0,5	1	0,6
$V \cdot 10^{-3}$, %	1	0,8	0,6	0,8
$Ti \cdot 10^{-1}$, %	0,8	0,8	1	1
$Pb \cdot 10^{-3}$, %	1,5	0,5	0,6	0,6
$Cr \cdot 10^{-3}$, %	1	2,5	1	2,5
$Ag \cdot 10^{-5}$, %	0,6	0,6	0,8	2,5
$Zr \cdot 10^{-2}$, %	1	1	1,5	1,5
$Nb \cdot 10^{-4}$, %	-	-	6	6
$Be \cdot 10^{-4}$, %	3	2	2	2
$P \cdot 10^{-2}$, %	3	-	-	-

Из превиденных электронномикроскопических снимков (рис. 5.7) гуминовых кислот (выделенных из исходных и активированных углей), прогидрированных на скелетном никеле, видны различия в их структуре.

Изображения, представленные на рисунке 5.7, позволили оценить форму и морфологичесие оссобенности образцов исследуемых гуминовых кислот. Установлено, что условия синтеза изменяют вид и форму их агломератов. Так, гуминовые кислоты, полученные из активированного угля, прогидрированные на скелетном никеле, представляют собой рыхлые агломераты, в то время как $ГК_{Ni}$ имеют относительно гладкую поверхность.



$ГК_{Ni}$ $ГК_{ак\ Ni}$

Рисунок 5.7. –Электронные микрофотографии гуминовых кислот,прогидрированных на скелетном никеле

В результате проведенных экспериментов, можно сделать вывод, что окисление угля приводит к заметному изменению его структуры, которая в свою очередь, повышает скорость гидрирования $ГК_{ак}$ на никель скелетном катализаторе в 2 раза. Также была выявлена зависимость скорости гидрирвоания от массы навески гидрируемого вещества ($ГК_{ак}$) и температуры проведения процесса.

Установлено, что наибольшая скорость реакции наблюдается при гидрировании 0,35 г $ГК_{ак}$ при температуре 333К. методои ИК-спеткроскопии установлено, что структурные фрагменты гуминовых кислот после гидрирования на скелетно-никелевом катализаторе становяться боле структурированнее. Результаты спектрального анализа подтверждают ранее сформулированный вывод о том, что сорбционные свойства по никлю $ГК_{ак}$ вышем, чем у ГК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молдыбаев А.Б., Кричевский Л.А. Применение методики планирования эксперимента в процессе оксиления бурого угля Майкубенского местрождения //Химия твердого топлива,1981.-№6.-С.20-22
2. Уилсон К.Л. Уголь-мост в будущее.-москва:Недра,1985-262 с.
3. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента.-Алма-Ата:Наука, 1977- 23 с
4. Омарова Г.Т. Разработка технологии получения гуматов из активированных Ой-Карагайских бурых углей:автореф. ... канд.тех.наук:05.17.01.-Алматы:ИХН, 2006.- 20 с.
5. Bloom P.R., Bleam W.F. Humic substances in transport processes// Workshop, symposium and posters. SSA, IHSS, ASA.-Anaheim^1997.-P.8.
6. Жоробекова Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислотно-фрунзе: «илим», 1987.-194 с.
7. 145 Джусипбеков У,Ж., Ергожин Е.Е., Ажмаганбетов К.М., Нуругалиева Г.О., Гизатулина Н.Ж., Бержанов Д.С. Гуминовые композиционные материалы из бурых углей Казахстана // Химический журнал Казахстана, 2007.-№1.-С.60-64.
8. Вязова Н.Г., Крюкова В.Н., Латышев В.П. Сорбционные свойства гуминовых кислот // Химия твердого топлива, 1999.-№6.-С.47-50.
9. Аккулова З.Г., Утегенова А.С., Жубанов Б.А., Жакина А.Х. Ионообменные свойства привитых сосполимеров углегуминовых кислот // Вест. НАН РК. Сер.хим.-2004.-№5.-С.8-12.
10. Аккулова З.Г., Карабаева К.У., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Свойства сопополимеров гуминовых кислот из окисленных углей // Вестник КазНУ. Сер.хим.-2003.-№2.-С.109-111.
11. Утегенова А.С., Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Сулейменова А.А. Взаимодействие гуминовых кислот с простыми виниловыми эфирами // Матер. Междунар. науч.-парк.конф.-Караганда, 2005.-С.292-294.
12. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах.-Алма-ата: Наука, 1979.-364 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

➢ Впервые разработана технология производства синтетических жидких продуктов из Мамытского угля методом гидрогенизации при низких давлениях (до 4,0 МПа) в присутствии природных неорганических катализаторов, активным центром в которых является трехвалентное железо. Снижение давления процесса с 30-70 МПа до 4,0 МПа осуществлено за счет ведения процесса с применением технологического пастообразователя – донора водорода нефтяного или угольного происхождения и образующихся газообразных продуктов, применения методов химической, механохимической и радиационной активации исходного сырья.

➢ Установлено, что одним из центральных вопросов проблемы ожижения угля является оптимизация реакций передачи водорода от доноров - пастообразователей к угольном веществам. Разработанная технология ожижения угля позволяет обеспечить процесс пастообразователем, полученным в процессе гидрогенизации. Показано, что с третьего цикла гидрогенизация угля на проточной установке проводится с пастообразователем угольного происхождения, что позволяет повысить эффективность использования угля и полностью исключить применение высококипящих нефтяных продуктов. Составлены материальные балансы для трех циклов гидрогенизации.

➢ Определен групповой и индивидуальный химический состав угольных дистиллятов с температурой кипения до 457 К, 453-523 К и выше 593 К. При расшифровке хроматограммы бензиновой фракции обнаружены 5 парафиновых, 36 изопарафиновых, 11 ароматических, 18 нафтеновых, 45 олефиновых и 8 циклоолефиных углеводородов. Во фракции с температурой кипения выше 593 К преобладают парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды, что позволяет считать ее эффективным донором водорода. На основании группового состава полученных жидких топлив предложена схема превращения органической массы пасты при каталитической гидрогенизации.

➢ Исследована кинетика гидрогенизации бурого угля в изотермических условиях, предложена схема маршрута превращения ОМП при гидрогенизации, в основе которой лежит

механизм превращения угля в масла. Поскольку численные значения констант скоростей в принятой схеме превращения зависят от физико-химических и структурных свойств углей, подвергаемых гидрогенизации, то полученные зависимости можно применять для прогнозирования выхода жидких продуктов, газа и асальтенов при гидрогенизации угля.

- Установлена положительная роль предварительного озонирования угля, которое позволяет при гидрогенизации увеличить выход суммарных жидких продуктов на 7,6 % по сравнению с выходом жидких продуктов при использовании необработанного озоном угля. По-видимому, озонолиз исходного угля изменяет его парамагнитные характеристики, способствует росту концентрации СРС и приводит к увеличению ВЖП при гидрогенизации.
- Полученные данные позволяют рекомендовать для практического использования при подготовке угля Мамытского месторождения к гидрогенизации ударно-измельчающие аппараты. Приготовление угленефтяной пасты целесообразно совмещать с операцией тонкого измельчения угля и его механохимической активацией. Повторная обработка пасты в аппаратах ударного типа не целесообразна, так как не приводит к улучшению основных показателей гидрогенизации.
- Установлено, что механохимическая активация и радиационное облучение угля электронным пучком приводит к повышению реакционной способности угля в процессе гидрогенизации, а также способствует образованию свободных радикалов и изменению соединений железа, входящих в состав катализатора гидрогенизации угля на основе природного боксита Тургайского месторождения. Что в свою очередь приводит к увеличению выхода жидких продуктов в обеих случаях. В случае механической активации угля в течение 30 минут приводит к увеличению ВЖП на 6,7 %, вернее с 62,5 до 69,2 масс.%, а при радиационном облучении угля дозой 150 кГр можно достичь еще больше выхода жидких продуктов до 71,7 масс.%.
- Предложена принципиальная технологическая схема получения компонентов дизельного топлива марок «летнее» и «зимнее» из бурого угля Мамытьского месторождения, которая включает ступень предварительного гидрирования при

температуре 250 °С нестабильных непредельных углеводородов, гидроочистку в присутствии 5 % Mo/Ni-Re катализатора (400 °С, 6 МПа, 1,0 $ч^{-1}$), гидрирование ароматических углеводородов гидроочищенного сырья в присутствии PdS/Al_2O_3 катализатора (250 °С , 6 МПа, 1,0 $ч^{-1}$).

- Установлено, что скорость реакций гидрогенизации гетероатомных и непредельных соединений угольных дистиллятов возрастает с повышением давления от 6 до 10 МПа. Дальнейшее повышение давления до 12 МПа не оказывает существенного влияния на скорость протекания реакций гидрогенизации. Необходимо отметить, что увеличение давления (от 6 до 10 МПа) в большей степени влияет на удаление азотистых и кислородных соединений.
- Полученные значения тепловых эффектов реакций процесса гидроочистки угольных дистиллятов различного фракционного состава могут быть использованы для проектирования соответствующих технологических аппаратов и конструирования реакционных устройств, оценки химизма реакций, протекающих при гидрооблагораживании угольных фракций в зависимости от характера каталитической активности катализаторов, а также для разработки рекомендаций по применению эффективного катализатора в зависимости
- Таким образом, на основании данных проведенных исследований определены оптимальные условия щелочной экстракции гуминовых кислот, при окислении угля растворами минеральных кислот протекает процесс кислотного гидролиза угля, в результате чего повышается выход гуминовых кислот из активированного угля. Установлено, что гуминовые кислоты, полученные из активированного угля месторождения «Мамыт», обладают более сильными кислотными, сорбционными свойствами, большей разветвленостью и ассиметричностью макромолекул по сравнению гуминовыми кислотами, экстрагированными из исходного бурого угля.
- В результате проведенных экспериментов, можно сделать вывод, что окисление угля приводит к заметному изменению его структуры, которая в свою очередь, повышает скорость гидрирования ГКак на никель скелетном катализаторе в 2 раза. Также была выявлена зависимость скорости гидрирвоания от

массы навески гидрируемого вещества (ГКак) и температуры проведения процесса. Установлено, что наибольшая скорость реакции наблюдается при гидрировании 0,35 г ГКак при температуре 333К. методои ИК-спеткроскопии установлено, что структурные фрагменты гуминовых кислот после гидрирования на скелетно-никелевом катализаторе становяться боле структурированнее. Результаты спектрального анализа подтверждают ранее сформулированный вывод о том, что сорбционные свойства по никлю ГКак вышем, чем у ГК.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПЕРЕЧЕНЬ ДЕЙСТВУЮЩИХ НАЦИОНАЛЬНЫХ СТАНДАРТОВ ПО СОСТОЯНИЮ

ГОСТ25543–88 Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.

ГОСТ10742-71ISO1988:1975. Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и обработка проб.

ГОСТ11014-81 Угли бурые, каменные, антрацит и сланцыгорючие. Ускоренный метод определния выхода летучих веществ.

ГОСТ 6382-80 Угли бурые, каменные, антрацит и сланцыгорючие. Метод определения влаги.

ГОСТ 29086-91 (ИСО 602-83) Метод определения минерального вещества. Уголь.

ГОСТ3168–93 (ИСО 647:1974) Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода продуктов полукоксования.

ГОСТ 8930–94 Угли каменные. Метод определения окисленности.

ГОСТ 5696–74 Сульфоуголь. Технические условия.

ГОСТ 9517–94 (ИСО 5073:1985) Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот.

ГОСТ6263–80 Продукты коксования химические. Метод определения общей серы.

ГОСТ8448–78 Бензол каменноугольный и сланцевый. Технические условия

ГОСТ9880–76 Толуол каменноугольный и сланцевый. Технические условия.

ГОСТ 9949–76 Ксилол каменноугольный. Технические условия.

ГОСТ 11312–65 Орто–крезол каменноугольный технический..

ГОСТ 2747–67 Пиридин чистый.

ГОСТ 2264–54 Трикрезол технический каменноугольный.

ГОСТ 11313–65 Дикрезол каменноугольный технический.

ГОСТ 5361–62 Фенолы жидкие каменноугольные.

ГОСТ7922–61 Пиридиновые основания тяжелые каменноугольные.

ГОСТ 11239–65 Фенольные продукты каменноугольные.

ГОСТ 9485–74 Железо (III) сернокислое.

ГОСТ 5955–75 Реактивы. Бензол Технические условия.

ГОСТ 1928–67 Сольвент каменноугольный технический.

ГОСТ 16106–82 Нафталин Коксохимический.

ГОСТ9880–76 Толуол каменноугольный и сланцевый. Технические условия.

ГОСТ11239–76 Продукты фенольные каменноугольные. Метод определения нейтральных масел.

ГОСТ 11311–76 Фенол каменноугольный. Технические условия.

ГОСТ13379–82 Нефть. Метод определения содержания углеводородов C_1-C_6.

ГОСТ 8997–59 Нефтепродукты светлые.

ГОСТ1916–75 Угли бурые, каменные, антрацит, брикеты угольные и сланцы горючие. Методы определения массовой доли минеральных примесей (породы) и мелочи.

ГОСТ 2111–75 Угли Кузнецкого бассейна для коксования. Метод установления границы зоны окисленных углей.

ГОСТ Р 52205–2004 Угли каменные. Метод спектрометрического определения генетических и технологических параметров.

ГОСТ8606–93 (ИСО 334:1992) Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка.

ГОСТ8929–75 Кокс каменноугольный. Метод определения прочности.

ГОСТ 5.1261–72 Кокс доменный из угля Донецкого и Кузнецкого бассейнов и шихты. Череповецкого металлургического завода. Требования к качеству аттестованной продукции.

ГОСТ ИСО 1013–95 Кокс. Метод определения насыпной массы в большом контейнере.

ГОСТ 1038–75 Пек каменноугольный. Технические условия.

ГОСТ 2669–81 Кокс каменноугольный, пековый и термоантрацит. Правила приемки.

ГОСТ 3213–91 Кокс пековый электродный. Технические условия.

ГОСТ 3340–88 Кокс литейный каменноугольный. Технические условия.

ГОСТ5445–79 Продукты коксования химические. Правила приемки и методы отбора проб.

ГОСТ 5953–93 (ИСО 556:1980) Кокс с размером кусков 20 мм и более. Определение механической прочности.

ГОСТ5954.1–91 (ИСО 728:1981) Кокс. Ситовый анализ класса крупности 20 мм и более.

ГОСТ5954.2–91 (ИСО 2325:1986) Кокс. Ситовый анализ класса крупности менее 20 мм.

ГОСТ 8935–77 Орешек коксовый. Технические условия.

ГОСТ 9434–75 Кокс каменноугольный. Классификация по размеру кусков.

ГОСТ 9521–74 Угли каменные. Метод определения коксуемости.

ГОСТ9815–75 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб.

ГОСТ10100–84 Угли каменные и антрацит. Метод определения обогатимости.

ГОСТ10538–87 Топливо твердое. Методы определения химического состава золы.

ГОСТ10969–91 (ИСО 975:1985, ИСО 1017:1985) Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта и содержания в нем растворимых в ацетоне веществ (смолистые вещества).

ГОСТ11022–95 (ИСО 1171:1997) Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности.

ГОСТ11223–88 Угли бурые и каменные. Метод отбора проб бурением скважин.

ГОСТ14056–77 Угли каменные. Ускоренный метод определения дилатометрических пока- зателей в приборе ИГИ–ДМетИ.

ГОСТ18635–73 Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксо-вания.

ГОСТ 19242–73 Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация по размеру кусков.

ГОСТ20843.1–89 Продукты фенольные каменноугольные. Газохроматографический метод определения компонентного состава фенола и о-крезола.

ГОСТ20843.2–89 Продукты фенольные каменноугольные. Газохроматографический метод определения компонентного состава дикрезола, трикрезола и ксиленолов.

ГОСТ21206–75 Угли каменные и антрацит. Метод определения микротвердости и микрохрупкости.

ГОСТ21289–75 Брикеты угольные. Метод определения механической прочности.

ГОСТ21290–75 Брикеты угольные. Метод определения водопоглощения.

ГОСТ 23227–78 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и торф. Метод определения свободного оксида кальция в золе.

ГОСТ27313–95 (ИСО 1170:1977) Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива.

ГОСТ 9817–82 Аппараты бытовые, работающие на твердом топливе.

ГОСТ 2677–78 Аммоний молибденовокислый.

ГОСТ24764–81 Брикеты буроугольные. Транспортирование и хранение.

ГОСТ28812–90 Продукты пиридиновые коксохимические. Газохроматографический метод определения компонентного состава.

ГОСТ28935–91 (ИСО 1952:1976) Топливо твердое. Метод определения натрия и калия, растворимых в разбавленной соляной кислоте.

ГОСТ28946–91 (ИСО 616:1977) Кокс каменноугольный. Метод определения прочности на сбрасывание.

ГОСТ28974–91 Угли бурые, каменные и антрациты. Методы определения бериллия, бора, марганца, бария, хрома, никеля, кобальта, свинца, галлия, ванадия, меди, цинка, молибдена, иттрия и лантана.

ГОСТ4.110–84 СПКП. Коксы нефтяные. Номенклатура показателей.

ГОСТ 26132-84 Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры.

ГОСТ 22898-78 Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия.

ГОСТ7846–73 Пек каменноугольный. Метод определения зольности.

ГОСТ11126–88 Сырье коксохимическое для производства технического углерода. Техни-

ческие условия.

ГОСТ7847–73 Пек каменноугольный. Метод определения массовой доли веществ, нераст-

воримых в толуоле.

ГОСТ9950–83 Пек каменноугольный. Методы определения температуры размягчения.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

- АБСОРБЦИЯ – поглощение вещества всей массой поглощающего тела.

АГЛОПОРИТ – пористый материал щебне- или гравиеподобной формы, получаемый методом агломерации (на решетках агломерационных машин) из предварительно подготовленных песчано-глинистых пород или других алюмосиликатных материалов.

АДГЕЗИЯ – прилипание поверхностями соприкасающихся тел за счет энергии межмолекулярных взаимодействий. Возникает между твердыми, твердыми и жидкими, а также между твердыми и газообразными телами (адсорбция).

АДСОРБАТ – адсорбируемое вещество.

АДСОРБЕНТ – вещество, на поверхности которого происходит адсорбция.

АДСОРБЦИЯ – поглощение вещества на поверхности.

АДСОРБЦИЯ УДЕЛЬНАЯ – адсорбция, отнесенная к единице поверхности тела.

АЗЕРИТ – искусственный заполнитель для легких бетонов. Представляет собой шарообразные стекловидные пористые частицы диаметром 5-40 мм. Применяется также в качестве теплоизоляционной засыпки.

АМОРФНЫЕ ТЕЛА – молекулы тела связаны ван-дер-ваальсовыми силами, тело находится в термодинамически неравновесном состоянии.

АСФАЛЬТЕНЫ – высокомолекулярные смолисто-асфальтовые вещества природной нефти или продуктов переработки углей. Представляют собой темнобурые аморфные порошки плотностью более единицы и молекулярной массы 1500-1600 е.m. Растворяются в бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде. Затрудняют перегонку нефтей и мазутов, так как увеличивают нагаро- и коксообразование в нефтеперегонных аппаратах.

АРХИМЕД (287-212 до н.э.) – выдающийся древнегреческий ученый, математик и физик. Полученные у своего отца Фидия познания в области математики и астрономии углубил и расширил вАлександрии – центре науки и культуры тогдашнего мира. Там он сблизился с учениками Эвклида и директором знаменитой александрийской библиотеки Эратосфеном, с которыми потом поддерживал оживленную переписку.В историю науки вошел как автор открытия, называемого законом Архимеда(изложенным в

работе “О плавающих телах”). Легенда приписывает ему спуск наводу с помощью системы блоков громадного корабля, а также изобретение огромныхкранов и других военных машин, топивших вражеские корабли. Погиб в родных Сираку-зах при штурме города римлянами.

- БАРРЕЛЬ – мера вместимости и объема в системе английских мер. Баррель нефтяной равен 158,988 дм^3.

БАТОХРОМНЫЙ эффект – смещение полос поглощения в длинноволновую область при изменении химического строения вещества.

БОГХЕД – вид сапропелитовых углей (буроугольная стадия), образовавшихся главным образом в результате преобразования остатков низких растений (водорослей). Название происходит от поселка в Шотландии, где он впервые был обнаружен.

БРИКЕТИРОВАНИЕ – процесс термомеханической переработки мелкого материала для получения из него путем прессования брикетов одинаковой формы, массы и размеров.

БРУТТО-ФОРМУЛА – отражает числа различных типов атомов (элементов) в молекуле вещества. Например, H_2O означает, что одна молекула воды содержит 2 атома водорода и 1 атом кислорода.

- ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ВЕЩЕСТВА – сумма кинетической и потенциальной энергии электронов, ядер, атомов и молекул, образующих вещество.

ВСПУЧИВАНИЕ – увеличение насыпного объема углей при нагревании без доступа воздуха.

ВЫВЕТРИВАНИЕ УГЛЕЙ – совокупность всех изменений в углях под влиянием атмосферных агентов.

- ГАЗИФИКАЦИЯ – термохимический процесс переработки твердого топлива в присутствии кислорода и водяного пара с целью получения горючих газов (CO, H_2, C_nH_m и т.д.) для последующего сжигания (энергетический газ) или использования в технологии (технологический газ).

ГУМУС – перегной, т.е. органическое вещество почвы, образовавшееся при разложении растительных и животных остатков.

ГЛОБУЛЯРНЫЙ – шарообразный.

ГЕТЕРОФАЗНАЯ РЕАКЦИЯ – реакция, протекающая на границе раздела двух фаз: газ–жидкость, газ–твердое тело, жидкость–жидкость, жидкость–твердое тело, твердое тело–твердое тело.

ГИГРО ... – влажный.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ДЕСТРУКТИВНАЯ – распад больших молекул на меньшие при гидрировании.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЯ – превращение высокомолекулярных веществ органической массы угля (ОМУ) под давлением водорода в жидкие и газообразные продукты при 400-500 ºС в присутствии различных веществ: органических растворителей, катализаторов и т.д.

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ – (гидроочистка, гидрокрекинг, каталитический риформинг) удаления O–, N–, и S–содержащих соединений, гидрирования непредельных и частично ароматических углеводородов из продуктов ожижения угля в присутствии промышленных стационарных Co, Ni, Mo, W–содержащих катализаторов нефтепереработки с целью получения товарных моторных топлив.

ГИДРОГЕНОЛИЗ – присоединение водорода с разрывом конкретных связей в молекуле.

ГИГРОСКОПИЧЕСКИЙ – поглощающий влагу.

ГИДРАТАЦИЯ – присоединение воды к различным веществам.

ГИДРОЛИЗ – разложение вещества в присутствии воды.

ГИДРОФИЛЬНЫЙ – вещества, испытывающие интенсивное взаимодействие с водой.

ГИДРОФОБНЫЙ – вещества, испытывающие слабое взаимодействие с водой.

ГИПСОХРОМНЫЙ эффект – смещение окраски: синий → красный → желтый.

ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ – смесь соединений, извлекаемых из торфов и бурых углей слабыми водными растворами едких и углекислых щелочей, а также аммиака (NH_4OH).

ГУМУС – перегной, т.е. органическое вещество почвы, образовавшееся при разложении растительных и животных остатков.

ГУМУСОВЫЕ КИСЛОТЫ – часть гуминовых кислот, не растворимых в воде и спирте.

- ДИАГЕНЕЗ – совокупность процессов физического и химического преобразования рыхлых осадков на дне водных бассейнов и последующее их изменение в условиях температур и давлений верхней части земной коры.

ДИЛАТОМЕТРИЯ – метод определения изменения объема угольной навески при нагревании без доступа воздуха.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ (растворы) – мельчайшие частицы одного вещества равномерно распределяются в другом веществе:

молекулярно-дисперсные системы (истинные растворы) – частицы растворенного вещества имеют молекулярные размеры;

коллоидно-дисперсные системы (коллоидные растворы) – частицы растворенного вещества имеют размеры 10^{-6} -10^{-4} мм (состоят из ≈10^3-10^9 атомов).

НОМЕНКЛАТУРА ДИСПЕРСНЫХ РАСТВОРОВ		
Вещество	***Растворитель***	***Название***
твердое	твердый	твердый золь, например, стекло
твердое	жидкий	суспензия, золь
твердое	газообразный	дым, аэрозоль
жидкое	твердый	твердая эмульсия (паста), гель
жидкое	жидкий	эмульсия
жидкое	газообразный	туман, аэрозоль
газообразное	твердый	пористое тело
газообразное	жидкий	пена

ДИССОЦИАЦИЯ – распад молекулы с разрывом одной из связей.

ДИСТРИБУТОР – распределитель шихты, загрузочное приспособление.

ДИФФУЗИОННЫЙ РЕЖИМ – режим, когда скорость химических реакций зависит от скорости диффузии (наличие градиента концентрации).

ДРОБИМОСТЬ – определяется совокупностью ряда свойств углей: твердость, вязкость, трещиноватость. Для практики наиболее важным свойством углей является их прочность, термин которой объединяет – дробимость, сопротивление сжатию и хрупкость.

ДРОЖЖИ – живые одноклеточные организмы, которые катализируют реакции, например:

$$\underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_{6(\text{водн.})}} \xrightarrow{\text{дрожжи}} \underset{\text{этанол}}{2C_2H_5OH_{(\text{водн.})}} + 2CO_{2(\text{газ})}$$

- ЗОЛА (ЗОЛЬНОСТЬ) УГЛЕЙ – неорганический остаток после полного сгорания углей. Масса образующейся золы, или зольность, зависит от содержания и состава минеральной массы углей, а также от условий их сжигания.
- ИЗОЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ – инертные горные породы (глина, суглинок, мел, песок, ил) и отходы производства (хвосты обогащения, перегоревшая порода, зола котельных, отходы камнедробильных производств), используемые для предупреждения самовозгорания отвальной массы.

ИНГИБИТОР – вещество, добавление которого в систему замедляет или останавливает реакцию полимеризации.

ИНДЕКС РОГА (*RI)* – показатель спекаемости (размягчение с образованием пластической массы) угля, который определяется по

прочности нелетучего остатка при быстром нагревании смеси угля с отощающей добавкой (величина безразмерная).

ИСКОПАЕМЫЕ УГЛИ:

бурые – характеризуются низкой степенью метаморфизма, высоким содержанием гетероатомов (в основном, кислорода в составе гуминовых кислот) и структурными фрагментами – насыщенными и ароматическими; имеют большую плотность, чем каменные угли, и более высокий выход летучих веществ; отличаются высоким содержанием влаги за счет донорно-акцепторных взаимодействий с H_2O;

каменные – характеризуются средней, либо повышенной степенью метаморфизма, относительно низким содержанием гетероатомов, структурные фрагменты состоят преимущественно из частично упорядоченных ароматических колец и низкомолекулярных веществ, удерживаемых в порах за счет межмолекулярного взаимодействия; отличаются спекаемостью, пониженной плотностью, средним значением выхода летучих веществ;

антрацитовые – характеризуются высокой степенью метаморфизма, в составе органической массы гетероатомы практически отсутствуют, структура состоит из существенно упорядоченных конденсированных ароматических колец, что при низком выходе летучих обусловливает высокие анизотропию и плотность; электропроводны и термостойки.

- КАПИЛЛЯР – цилиндрическая трубка с диаметром менее 1 мм. Уровень смачивающей (несмачивающей) жидкости в капилляре радиуса r выше (ниже), чем в сообщающемся с ним сосуде, на высоту h, равную $h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$, (ρ – плотность жидкости, g– ускорение свободного падения, σ – поверхностное натяжение).

КАРБОНИЗАЦИЯ – термическая деструкция исходного материала с целью создания первичной пористой структуры и прочностных свойств продукта, подлежащего последующей активации.

КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕЙ ПО РАЗМЕРУ КУСКОВ		
Класс крупности	***Обозначение***	***Размер кусков, мм***
Плитный	П	100-200 (300)
Крупный	К	50-100
Орех	О	25-50
Мелкий	М	13-25
Семечко	С	6-13
Штыб	Ш	0-6
Рядовой	Р	0-200 (300)

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ – вещества, способствующие увеличению превращения угля в жидкие, растворимые в бензоле, продукты. К таким соединениям относятся оксиды и сульфиды металлов переменной валентности (Mo, W, Co, Sn, Ni, Fe и др.), а также природные образования и отходы производств, их содержащие в количестве от десятых долей процента до 5–10 % в расчете на перерабатываемый уголь.

КВАЗИКРИСТАЛЛИЧНОСТЬ – относится к структурам, упорядоченным на малых расстояниях.

КИНЕТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ – режим, при котором скорость протекания процесса полностью определяется скоростью химических реакций.

КИРПИЧ ОГНЕУПОРНЫЙ ШАМОТНЫЙ – изготавливают из смеси белых огнеупорных глин и шамота, добавляемого для уменьшения усадки. В 100 весовых частях такой массы содержится 40-80 частей шамота. Шамот получают в результате измельчения предварительно обожженной огнеупорной глины или боя огнеупорного кирпича. Кирпич выпускается размером 230х113х65, 250х123х65 и 250х150х65 мм. Его применяют в основном для футеровки котельных топок, топливников и первых газоходов всех видов печей, отапливаемых антрацитом, мазутом и газом.

КЛАСТЕР – фрагмент структуры кристалла с ограниченным числом атомов.

КЛИНКЕР – портландцементный клинкер представляет собой систему из нескольких искусственных минералов, образовавшихся при обжиге сырьевой смеси. Отдельные составные части клинкера нельзя различить невооруженным глазом, так как клинкер состоит из тонкозернистых кристаллических, а также аморфных фаз.

КОГЕЗИЯ – сцепление молекул одного тела между собой, вызванное взаимным притяжением.

КОКСОВАЯ БАТАРЕЯ – группа коксовых печей, работающих в едином технологическом режиме, с общими фундаментом, устройствами для подвода отопительных газов и воздуха, отвода продуктов горения и коксования.

КОНТРФОРСЫ КОКСОВОЙ БАТАРЕИ – железобетонные анкерные стяжки, служащие для сдерживания кладки батареи от перемещения при ее разогреве и во время эксплуатации.

КОНЦЕНТРАТ – продукт обогащения углей, имеющий по сравнению с исходным углем более низкие зольность, влажность, содержание серы и пригодный для дальнейшей химико–техно-логической переработки или непосредственного применения на ТЭС и ТЭЦ.

КОЭФФИЦИЕНТ ПОЛЕЗНОГО ДЕЙСТВИЯ (КПД) ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ – определяется как

$$\eta_1 = \left(q_1 \cdot \frac{V}{Q}\right) \cdot 100\%,$$

где q_1 – теплота сгорания получаемого газа, МДж/м^3 (ккал/м^3); V – выход газа, м^3/кг топлива; Q – теплота сгорания газифицируемого топлива, ккал/кг.

КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ – кристалличность твердого тела означает, что оно характеризуется одно-, двух- или трехмерной трансляционной симметрией.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ – процесс перехода структуры вещества из состояния ближнего порядка (аморфного) в состояние дальнего порядка (кристаллическая структура); является фазовым переходом первого порядка.

КРИТЕРИЙ РЕЙНОЛЬДСА – безразмерная величина, являющаяся одной из основных характеристик течения вязкой жидкости и равная отношению сил инерции к силам вязкости. Рейнольдс (Рейнолдс) Осборн (1842–1912), английский физик и инженер. Основные труды по теории динамического подобия, течению вязкой жидкости, теориям турбулентности и смазки. Экспериментально установил один из критериев подобия – число Рейнольдса.

КОГЕЗИЯ – сцепление молекул одного тела между собой, вызванное взаимным притяжением.

КОНГЛОМЕРАТ – смесь, в которой каждая ее составляющая сохраняет свою индивидуальность.

- ЛАМЕЛЫ – молекулы, складывающиеся в тонкие пластины толщиной порядка нескольких десятков ангстрем (1Å= 10^{-8}см).

ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ – побочные продукты при сульфитных варках целлюлозы.

- МАРКИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ВЫХОДОМ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ: Д – длиннопламенный; Г – газовый; ГЖ – газовый жирный; Ж – жирный; КЖ – коксовый жирный; К – коксовый; отощенный ОС – спекающийся; Т – тощий; СС – слабоспекающийся; ПА – полуантрацит; А – антрацит.

МЕЗО ... – средний, промежуточный.

МЕЗОФАЗА – «жидко-кристаллическая» фаза, которая является промежуточной между жидкой и кристаллической фазами.

МЕТА ... – после, за, через.

МЕТАМОРФИЗМ – совокупность физико-химических процессов, сопровождающих структурные изменения горючих ископаемых в недрах Земли в течение длительного времени под влиянием давления, температуры и среды.

МЕТАСТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ – термодинамически неравновесное состояние, которое без видимых изменений может сохраняться достаточно долго.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ – совокупность стадий превращения исходных веществ в конечные продукты.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ – возникают при механическом разрушении вещества, предусматривается распад его макромолекул на свободные радикалы и их ионизация.

МИКРОСТРУКТУРА – определяется степенью кристалличности и размерами отдельных мозаик, а также их формой.

МОЛЬНАЯ ДОЛЯ – безразмерная единица концентрации компонентов в системе: $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} (\sum_i x_i = 1)$, где n_i– число молей i-го компонента.

- НАДМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ – форма пространственного расположения молекул вещества, которая зависит от их структурно-химических особенностей, температуры и давления.

НИЗКОСОРТНЫЕ УГЛИ – обозначаются все бурые и высокозольные каменные (A^d> 22 %) угли или каменные угли с повышенным содержанием серы (S^d_t> 1,5 %), а также антрацитовые штыбы.

- ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ – это совокупность методов и процессов пер-вичной переработки минерального сырья с целью концентрации ценных компонентов в кон-диционных продуктах путем удаления пустой породы и разделения минералов.

ОГНЕУПОРНОСТЬ – способность материала противостоять, не разрушаясь и не размягчаясь, воздействию высоких температур в течение длительного времени. По степени огнеупорности материалы подразделяются на три группы: огнеупорные, выдерживающие действие температуры до 1580 °С и выше (шамот, динас и др.); тугоплавкие, выдерживающие действие темпера-туры 1350–1580 °С (гжельский кирпич), легкоплавкие, размягчающиеся при температуре ниже 1350 °С (обыкновенный кирпич).

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ – при прохождении одного из компонентов раствора через полупроницаемую перегородку создается избыточное (осмотическое) давление на одной из ее сторон.

ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО – введено в рассмотрение для характеристики качества бензина, являющегося, в основном, смесью углеводородов. Среди углеводородов условно выбран *н*-гептан, который обладает явно выраженной склонностью к детонации и произвольно его октановое число принято равным 0. Также произвольно выбран изооктан (2,2,4-метилпентан) с высоким антидетонационным свойством, и его октановое число принято

равным 100. Промежуточные октановые числа получаются смешиванием *н*-гептана и изооктана. Например, бензин с октановым числом 78 обладает такими антидетонационными свойствами, как смесь 78 % изооктана и 22 % *н*-гептана. Чем выше октановое число, тем более высокими антидетонационными свойствами обладает топливо. На повышение октанового числа влияет количество ненасыщенных С–С связей в соединениях, входящих в состав топлива, и добавки (например, тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, изооктан, бензол, толуол и т.д.).

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ – реакция, в которой один реагент (восстановитель) теряет, а другой (окислитель) приобретает электрон.

ОТВАЛ – специально отведенная площадь с размещенной на ней отвальной массой горных пород.

ОТВАЛЬНАЯ МАССА – отходы добычи и обогащения угля, которые состоят из горных пород (известняки, алевролиты, аргиллиты, сланцы, песчаники и др.) с включением угля.

ОТОПИТЕЛЬНО–ВАРОЧНЫЕ ПЕЧИ – печи, которые кроме отопления предназначены еще для варки пищи, выпечки хлеба в небольших количествах и нагревания воды. Поэтому печи такого типа имеют кухонные плиты, духовые шкафы и водогрейные коробки. Печи, предназначенные для выпечки хлеба, имеют специальные камеры. К отопительно-варочным печам относятся русские печи, кухонные плиты с обогревательными щитками, печи типа “Шведка”.

- ПЕК УГОЛЬНЫЙ – связывание между собой зерен некоторых каменных углей при нагревании в виде относительно однородной массы.

ПЕТРОГРАФИЯ – микроскопическое исследование пород (в том числе и углей).

ПЛАСТИЧНОСТЬ– свойство твердого тела сохранять деформацию после устранения деформирующего усилия вплоть до предела текучести.

ПЛАСТИЧНОСТЬ УГЛЯ – состояние угля между температурами размягчения и затвердевания.

ПЛАСТОМЕТРИЯ – метод определения: температурного интервала пластического состояния углей при нагревании без доступа воздуха; толщины пластического слоя *y*; пластометрической усадки *x*; характера пластометрической кривой.

ПЛАСТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ – вязкие жидкости, в структуре которых сохранилась упорядочность дальнего порядка.

ПЛОТНОСТЬ:

Истинная ($\rho_И$) – отношение массы тела, лишенного пор и трещин, к его объему;

кажущаяся ($\rho_К$) – отношение массы тела к его кажущемуся объему (с учетом объема пор) – $\rho_К < \rho_И$;

насыпная ($\rho_Н$) – отношение массы угля к общему объему, занимаемому угольными зернами; $\rho_Н$– зависит от соотношения класса крупности зерен.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ – отношение работы *A*, необходимой для увеличения площади поверхности, к величине приращения площади ΔS, σ = A/ΔS. Давление внутри шарообразной капли жидкости или давление внутри пузырька газа в жидкости $P = \frac{2\sigma}{r}$.

Поверхность жидкости, искривленная на границе с твердым телом, называется мениском. Линия, по которой мениск пересекается с твердым телом, называется периодом смачивания.

ПОЛИМОРФИЗМ – система из идентичных атомов или молекул может кристаллизоваться в двух или более различных кристаллических решетках с отличающимися физическими и химическими свойствами.

ПОРИСТОСТЬ УГЛЕЙ (*P*) – определяется как

$$P = \frac{\rho_И - \rho_К}{\rho_И} 100,$$

где $\rho_И$ – истинная плотность; $\rho_К$ – кажущаяся плотность.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА УГЛЕЙ – микропоры 16 А; переходные > 16-1000 А; макропоры > 2000 А.

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ – это гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением клинкера и гипса (до 3,5 %). При помоле возможно введение минеральных добавок: шлаков (до 20 %), глиежей (до 10 %) и прочих активных минеральных – до 15 %. Разновидности портландцемента: белитовый, белый, высокопрочный, гидрофобный, дорожный, низкотермичный, песчанистый, пластифицированный, пуццолановый, цветной.

ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ – минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, нейтральной молекулы или радикала (в основном состоянии) и образования атомного или молекулярного иона (в основном состоянии).

ПРОИЗВОДСТВО ТЕРМОБРИКЕТОВ – технология основана на скоростной термической обработке мелкозернистого (класс менее 6–3 мм) угля газовым теплоносителем до температуры начала термического разложения (400–410 °С). Скорость нагрева составляет 100–200 °С в секунду и осуществляется в вихревой камере, работа которой характеризуется активным

гидродинамическим режимом и эффективным теплообменом. При этом происходит полное удаление влаги и части кислорода, а теплота сгорания угля повышается примерно в 2 раза.

ПРИСТАВКИ И МНОЖИТЕЛИ для образования дольных единиц

Множитель	**Приставка**		
	наименование	**обозначение**	
		русское	**международное**
10^{12}	тера	Т	T
10^{9}	гига	Г	G
10^{6}	мега	М	M
10^{3}	кило	к	k
10^{2}	гекто	г	h
10^{1}	дека	да	da
10^{-1}	деци	д	d
10^{-2}	санти	с	c
10^{-3}	милли	м	m
10^{-6}	микро	мк	μ
10^{-9}	нано	н	n
10^{-12}	пико	п	p
10^{-15}	фейто	ф	f
10^{-18}	атто	а	a

ПРОЧНОСТЬ – свойство тел сопротивляться разрушению от действия напряжения.

САЖА – выделяющиеся из дыма твердые обугливающиеся горячие вещества и легкие частицы угля. Сажа очень легкая и рыхлая, так как мельчайшие частицы угля имеют пористое строение. Сажа образуется при неполном сгорании топлива из-за недостаточного количества поступающего воздуха. Сажа осевшая на внутренних стенках печей, намного снижает их способность воспринимать тепло, так как обладает чрезвычайно низким коэффициентом теплопроводности и ее слой в 1–2 мм уже значительно ухудшает тепловосприятие стенок газоходов печей. Сажа, находясь на стенках газоходов, способствует повышению температуры отходящих азов, удаляемых в дымовую трубу. При наличии сажи на стенках газоходов, температура отходящих газов в трубе достигает 400 °С и более.

Сажа бывает 6 видов:

1. *Летучая сажа* – рыхлая порошкообразная масса состоящая из мелких частиц угля и пепла (золы). Обычно цвет черный, но бывает бурый. В пожарном отношении летучая сажа менее опасна, чем другие, т.к. горит медленно, не развивает высокой температуры, не дает пламени;

2.*Блестящая (глянцевая) сажа* – плотная масса темнобурого и черного цвета. Состоит из пека и др. смолистых веществ. Похожа на битум или смолу в застывшем состоянии. Удалить ее чисткой не представляется возможным. Ее выжигают. Блестящая сажа наиболее опасна в пожарном отношении. Загорается при 253 °С. Горит с образованием пламени и развивает температуру более 1000 °С. Блестящая сажа образуется, главным образом, в тех случаях, когда сжигают дрова хвойных пород. Торф и каменный уголь, т.е. такое топливо, которое склонно к сухой перегонке;

3.*Мелкозернистая сажа* – довольно плотная масса, имеющая такой же состав, как и блестящая сажа, но отличающаяся от последней тем, что она крупнее и имеет губчатое (пористое строение). В пожарном отношении почти также опасна, как и блестящая сажа;

4.*Жирная сажа* – состоит из летучей сажи и жирных веществ, в виде мягких комков черноватого цвета. В пожарном отношении жирная сажа опасна. Образуется жирная сажа в дымоходах, в которые попадают жиры (например, в дымоходах от кухонных, столовых, ресторанных плит);

5.*Мажущая сажа.* По внешнему виду – полужидкая масса или эмульсия. Почти черного цвета, легко мажется. Состоит из летучей сажи перемешанной со смолистыми веществами, а также пеком. Если в своем составе содержит воду – то в пожарном отношении менее опасна, если сажа обезвоженная, то опасна так же как жирная каша. Образуется при сжигании тех же сортов топлива, которые способствуют образованию блестящей сажи, а также при сжигании минерального топлива;

6.*Смешанная сажа.* Смесь перечисленных наименований называются смешанной сажей. Но основой являются летучие с примесями блестящей, жирной или мелкозернистой.

- РАВНОВЕСИЕ (химическое) – состояние, в котором прямая и обратная реакции имеют одинаковые скорости, в результате в системе во времени результирующих изменений не происходит.

РЕАГЕНТЫ РЕАКЦИИ – исходные компоненты, между которыми протекает реакция. В органической химии основной реагент реакции принято называть субстратом, а группу атомов, которые присоединяются к субстрату или отщепляются от него, называют агентом, например: $C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$. Здесь молекула бензола является субстратом, а молекула водорода – агентом.

РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ – удаление кислорода с одновременным присоединением водорода к ненасыщенным соединениям.

РЕКЦИЯ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ (отщепления) – реакция распада многоатомной молекулы с образованием двух молекул.

- САПРОПЕЛИТЫ – одна из основных групп горючих ископаемых, которые представляют собой продукты превращения органической массы планктона, а также спор и пыльцы растений в условиях озер и мелководья морей.

СЖИГАНИЕ (полное) – процесс полного соединения топлива с кислородом с получением газов (CO_2, H_2O и других) и твердого остатка – золы и шлака, характеризуется максимальным выделением тепла.

СИЛИКАТНЫЙ КИРПИЧ – искусственный камень, изготовленный из смеси извести (8–5 %) и кварцевого песка (92–95 %) и отвердевший под действием пара, имеющего высокое давление и температуру в автоклаве. Водопоглощение его должно быть не менее 8 (как у глиняного) и не более 16 % (для глиняного нет этого показателя) от веса кирпича, высушенного до постоянного веса. Силикатный кирпич применяют для возведения многоэтажных зданий. Не следует использовать его в местах с повышенной влажностью (стены подвалов и др.) и там, где он подвергается воздействию высоких температур (печи, дымовые канала).

СИСТЕМА ОЦЕНОК УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПО КАТЕГОРИЯМ:

A_1 – эксплуатируемые месторождения или полностью изученные и готовые к эксплуатации;

A_2 – месторождения, запасы которых детально изучены, могут быть использованы для проектных разработок;

B – необходимо более детальное изучение найденного сырья для последующего проектирования промышленных предприятий;

C_1 – необходимы дополнительные геологические изыскания, запасы детально не установлены, свойства полезных ископаемых недостаточно изучены;

C_2 – запасы определены лишь по геофизическим или геологическим прогнозам, на их основе возможно перспективное планирование геологоразведочных работ.

СИТАЛЛЫ – представляют собой стеклокристаллические материалы, получаемые из стекла в результате его полной или частичной кристаллизации. Сырьем для получения ситаллов служат те же природные материалы, что и для стекла, а также ряд специальных добавок (например, соединения лития).

СЕРНИСТОСТЬ УГЛЯ – массовая доля обшей серы (S^d_t) в углях колеблется в широких пределах. По этой величине угли разделяются на низкосернистые (до 1,5 %), среднесернистые (1,5-2,5 %), сернистые (2,5-4 %) и высокосернистые (более 4 %). Сера входит в состав органического вещества, минеральной части угля, иногда присутствует

в виде элементарной. Выделяют следующие разновидности серы: органическую (S_o), сульфидную (S_s), сульфатную(S_{SO4}).

СЖИГАНИЕ (полное) – процесс полного соединения топлива с кислородом с получением газов (CO_2, CO и др.) и твердого остатка – золы и шлака, характеризуется максимальным выделением тепла.

СОЛЬВОЛИЗ – реакции (замещения, фрагментации, отщепления), протекающие под воздействием растворителя.

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ЕДИНИЦАМИ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ:

Единица измерения	**Значение коэффициента для пересчета**			
	г/т	**мкг/г**	**ppm**	**%**
г/т	1	1	1	10^{-4}
мкг/г	1	1	1	10^{-4}
ppm	1	1	1	10^{-4}
%	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	1

СПЕКАЕМОСТЬ УГЛЕЙ – способность измельченных углей при нагревании до определенной температуры без доступа воздуха образовывать сплошную твердую массу (коксовый остаток).

СРЕДНЕСТАТИСТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРНАЯ ЕДИНИЦА – понятие введено в углехимию по аналогии с элементарным фрагментом в полимерах регулярного строения из-за схожести химической структуры отдельных участков макромолекул нерегулярного строения органической массы угля. Естественно, что при этом процентные содержания элементов в среднестатистической структурной единице должны равняться их значениям в органической массе угля. Кроме того, среднестатистическая структурная единица должна включать в себя те структурные фрагменты (насыщенные, ароматические, функциональные группы), которые обнаруживаются в органической массе угля.

СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ – состояние реакционной системы, при котором концентрации компонентов по времени не меняются.

СТЕКЛООБРАЗНЫЕ СИСТЕМЫ – системы, в которых замораживается неупорядоченная структура жидкости при быстром охлаждении и отсутствует трансляционная симметрия дальнего порядка; имеют конечную энтропию при абсолютном нуле и представляют собой исключение из третьего закона термодинамики.

СТЕКЛОВАНИЕ – процесс перехода вещества из жидкого состояния в твердое с сохранением ближнего порядка (без изменения фазы).

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ – устанавливает количественное соотношение между продуктами и реагентами реакции; например, *aA* +

bB = *cC* + *dD*, где *A, B, C* и *D* – компоненты реакции, а *a, b, c* и *d*– стехиометрические коэффициенты.

СТРУКТУРНАЯ ФОРМУЛА МОЛЕКУЛЫ – последовательность соединения атомов в молекуле, например: H–O–H.

- ТВЕРДОСТЬ – свойство тел, проявляющееся в способности оказывать сопротивление попыт-кам упруго или пластически деформировать их или разделить, либо свойство тела сопротив-ляться проникновению в него другого тела, не получающего остаточных деформаций.

ТЕКСТУРА – определяется взаимным расположением и ориентировкой в пространстве отдельных мозаик.

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ УГЛЯ (Q) – используется для сопоставления тепло–технических свойств углей различных месторождений, марок между собой и с другими видами топлива. Определение теплоты сгорания производится замером количества тепла, выделяемого единицей массы угля при полном сгорании его в калориметрической бомбе в среде сжатого кисло-рода в стандартных условиях. Соответствующими пересчетами величин теплот сгорания полу-чают значения высшей теплоты сгорания (Qdafs) с исключением тепла, полученного за счет кислотообразования, и низшей (Qri) теплоты сгорания с дополнительным исключением тепла, полученною за счет испарения воды.

ТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ – реакция, которая протекает только под воздействием тепла и реагенты которой активируются за счет теплового движения. Реакция называется изотермической, если она протекает при постоянной температуре, и адиабатической, если не имеет место теплоотвод.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ ЗАМКНУТАЯ СИСТЕМА – система, стенки которой пропускают энергию, но не пропускают вещество.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕЗАМКНУТАЯ СИСТЕМА – система, которая обменивается со своим окружением, как энергией, так и веществом.

ТОЛЩИНА ПЛАСТИЧЕСКОГО СЛОЯ – расстояние между поверхностями раздела «уголь–пластическая масса» и «пластическая масса–полукокс», которое определяется методами пластометрии.

ТУРБОСТРАТНАЯ СТРУКТУРА – кластеры в виде параллельно расположенных, но азимутально не ориентированных слоев.

- УСЛОВНОЕ ТОПЛИВО (у.т.) – теплота сгорания 7000 ккал/кг (29 288 кДж/кг).

УПРУГОСТЬ – свойство твердого тела, в силу которого оно стремится восстановить свои пер-воначальные размеры и форму после устранения сил деформации.

УСЛОВНОЕ ТОПЛИВО (у.т.) – теплота сгорания 7000 ккал/кг (29 288 кДж/кг). Коэффициенты пересчета в т.у.т для угля – 0,7; для газа – 1,14; для нефти – 1,41.

- ФАЗА – система, состоящая из одного однородного вещества.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ:

первого рода – изменение фазового состояния вещества (твердый, жидкий, газ) при постоянной температуре, сопровождаемое тепловым эффектом и изменением удельного объема;

второго рода – характерны для веществ в твердом состоянии (переход одной формы надмолекулярного строения или упаковки в другую). Происходят со скачкообразным изменением теплоемкости без заметного теплового эффекта и изменения удельного объема.

ФЕРМЕНТЫ – биологические катализаторы, которые состоят из глобулярных белков.

ФИБРИЛЛЫ – тонкие волоконца.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРУПКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ:

прочность – способность сопротивляться разрушению под действием напряжения;

твердость– способность оказывать сопротивление упругим или пластическим деформациям;

пластичность – способность твердого тела сохранять деформацию вплоть до предела текучести после устранения деформирующего усилия;

упругость – способность твердого тела восстанавливать свои первоначальные размеры и форму после устранения сил деформации;

хрупкость – способность материала разрушаться без заметного поглощения механической энергии в необратимой форме;

***д**робимость*– свойство, определяемое совокупностью твердости, вязкости и трещиноватости.

ФОРКАМЕРА – назначение форкамеры – прием и постепенный спуск горячего кокса в камеру тушения.

ФУЛЬВОКИСЛОТЫ – часть гуминовых кислот, растворимая в воде.

- ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ – функция состояния системы, определяемая параметрами состояния: $\mu_i = f(T, P, n), \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\,P,nj}$,

где n_i– число молей i-го компонента системы.

ХРУПКОСТЬ – свойство материала разрушаться без заметного поглощения механической энергии в необратимой форме (без заметной пластической деформации).

- ЦАПФА – конвертер цапфами опирается на роликовые опорные подшипники, закрепленные в опорных станинах. Подшипники обеспечивают возможность вращения конвертера вокруг оси цапф; при

этом один подшипник фиксированный, а другой “плавающий”, что дает возмож-ность перемещения вдоль оси цапф на 15–30 мм.

ЦЕМЕНТЫ – это собирательное название искусственных неорганических вяжущих материа-лов. При смешивании с водой или другими жидкостями цементы образуют пластичную массу, которая со временем затвердевает и превращается в прочное камневидное тело. Цемент состоит из клинкера и, при необходимости, гипса или его производных и добавок Существует несколько разновидностей цемента: безусадочный, быстросхватывающийся, водонепроницаемый расширяющийся, высокоглиноземистый, глиноземистый, гидротехнический, гипсоглиноземистый расширяющийся, гипсошлаковый, зольный, кислотоупорный, кладочный низкомарочный, напрягающий, нефелиновый.

ЦЕТАНОВОЕ ЧИСЛО – введено для характеристики самовоспламеняемости дизельных топлив и определяется аналогично октановому числу бензина. Условно принято, что цетановое число вещества цетана ($C_{16}H_{34}$) равно 100, а вещества α-метилнафталина ($C_{11}H_{10}$) – 0. Цетановое число сильно зависит от вещественного состава топлива и для дизельных топлив колеблется в пределах 40-55. Для повышения цетанового числа топлива в него добавляют присадки (перекиси и нитраты).

- ШИХТА – смесь материалов в определённой пропорции, подлежащих переработке в металлур-гических, химических и других агрегатах. Шихта рассчитана на получение конечных продук-тов с заданными физическими и химическими свойствами. В состав металлургической шихты могут входить руды, рудные концентраты и агломераты, оборотные шлаки, пыль из улови-тельных устройств, металлы (главным образом в виде лома), флюсы, а иногда и топливо (например, при доменной плавке чугуна, выплавке ферросплавов). Шихта загружается в до-менную печь либо в виде однородной смеси (порошковой, кусковой, брикетированной), приготовленной вне печи, либо порциями, состоящими из отдельных компонентов шихты.

ШЛАКОСИТАЛЛЫ – это стеклокристаллический материал, получаемый путем управляемой гетерогенной кристаллизации стекла, сваренного на основе металлургического шлака, кварце-вого песка и некоторых добавок и характеризуемый мелкозернистой кристаллической структурой. Обладают высокой химической стойкостью, износостойкостью, водонепроницаемостью, отличаются повышенной механической прочностью и твердостью по сравнению со стеклом и каменным литьем.

- ЭБУЛИОСКОПИЯ – повышение температуры кипения раствора, содержащего нелетучие компоненты, по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

ЭКЗАЛЬТАЦИЯ – отклонение свойств смеси от аддитивности.

ЭКСТЕНСИВНАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ – функция, зависящая от массы компонентов системы.

ЭКСТРАКЦИЯ (ЭКСТРАГИРОВАНИЕ) – процесс полного или частичного разделения смеси жидких или твердых веществ с помощью растворителя, в котором составные части смеси неодинаково растворимы.

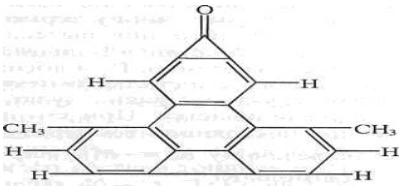
ЭНЕРГИЯ – имеет те же единицы измерения, что и работа (1 Дж = 1 Н·м). В этом смысле энергия – мера совершенной телом работы. Энергия разделяется на два типа: кинетическую и потенциальную. Кинетическую энергию тело приобретает при движении, а потенциальную – при нахождении в потенциальном поле. Их сумма называется полной энергией. Теплота – это сумма кинетических энергий атомов и молекул вещества. Энергии химических связей и межмолекулярных взаимодействий составляют потенциальную энергию. Энергия идеального газа включает в себя только кинетическую часть энергии (потенциальная энергия по определению равна нулю). Энергия из одного типа может переходить в другую (тепло, энергия излучения, химическая и ядерная энергии). При сообщении телу тепла его температура увеличивается: $\Delta T = \Delta Q/C$, где C – теплоемкость тела.

ЭНЕРГИЯ АТОМИЗАЦИИ – энергия, необходимая для разрыва вещества на атомы.

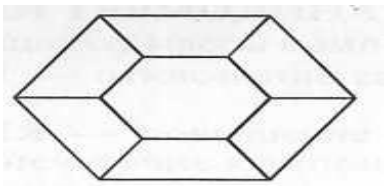
ЭНТРОПИЯ – функция состояния системы; в отличие от энергии характеризует свойства статистического набора молекул, не относится к экспериментально измеряемым величинам, а определяется по второму закону термодинамики ($dS = dQ/T$). Физический смысл энтропии вытекает из уравнения Больцмана: $S = k\ln W$, (k – константа Больцмана; W – термодинамическая вероятность системы). При абсолютном нуле энтропия для невырожденного кристалла (имеющего единственную кристаллическую структуру) равна нулю. В необратимых процессах энтропия увеличивается. При смешении идеальных газов (по 1/2 моля) при постоянной температуре энтропия системы увеличивается на величину $\Delta S = -R(x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2) = Rx_1 ln2$, что составляет 5,77 Дж/моль·К.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

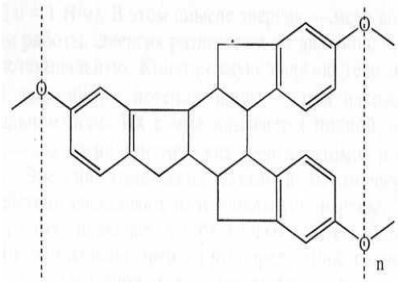
ИЕРАРХИЯ РАЗВИТИЯ МОДЕЛЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ



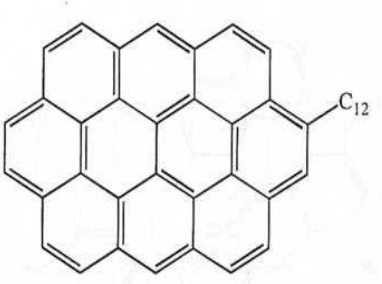
Мук (1891 г.)



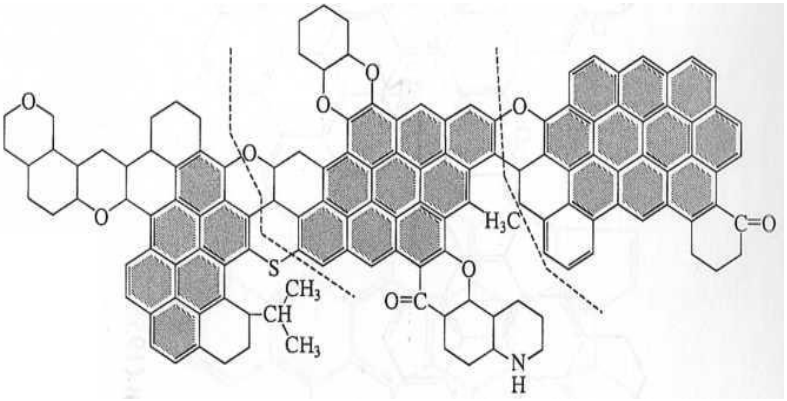
Дьюар (1908 г.)



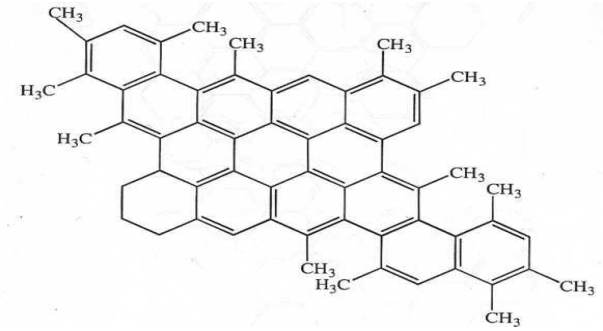
Шторх и Орчин (1951 г.)



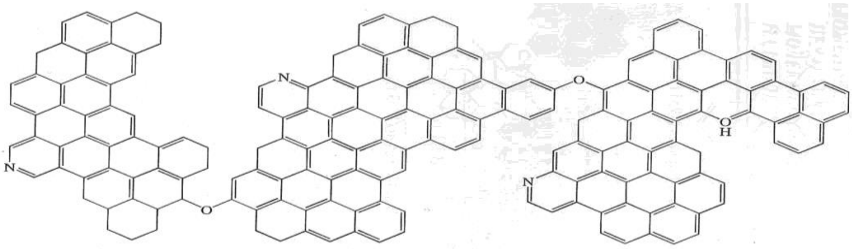
Гук и Карвейл (1953 г.)



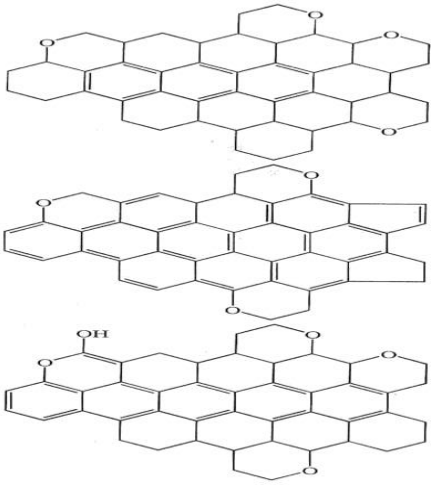
Ван-Кревелен (1953 г.)



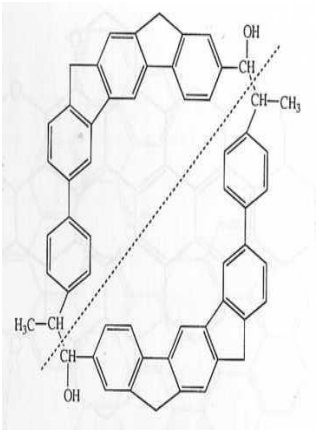
Драйден и Грифитс (1953 г.)



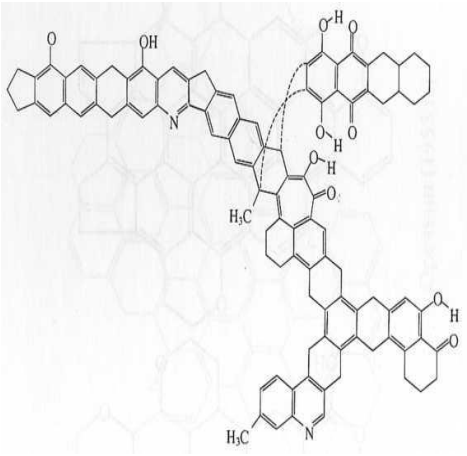
Оречкин (1955 г.)



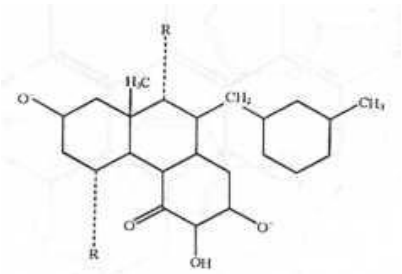
Медведев (1957 г.)

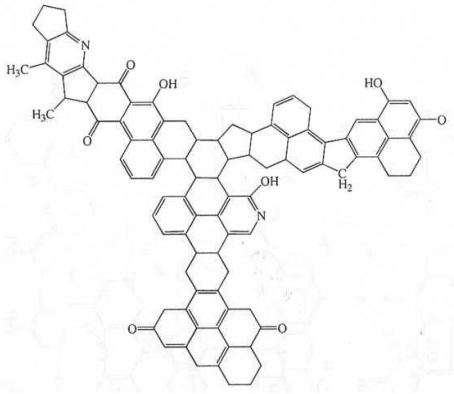


Джилет (1958 г.)



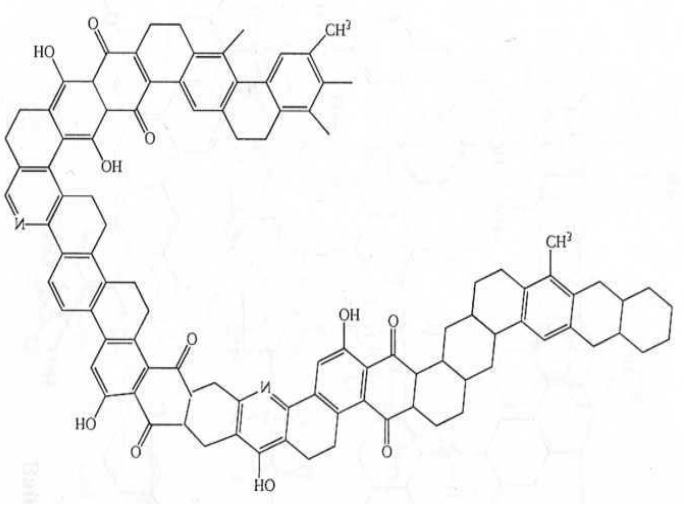
Гивен (1960 г.)



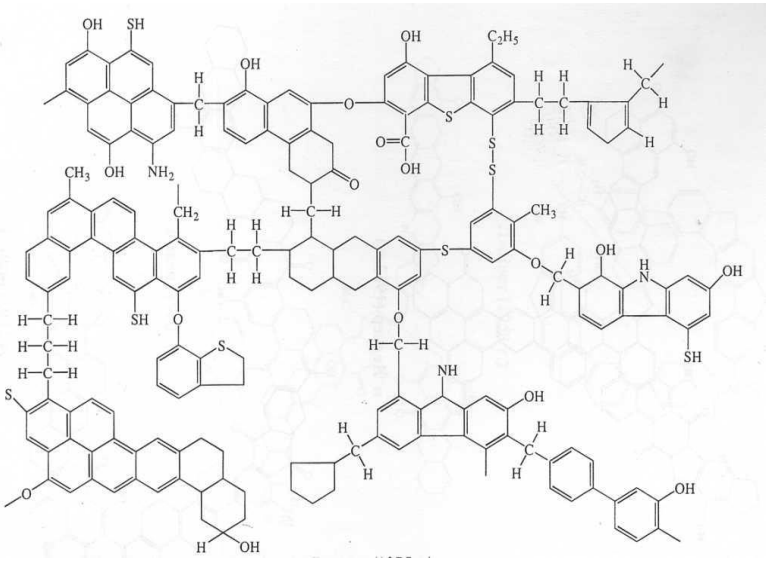


Лахири (1962 г.)

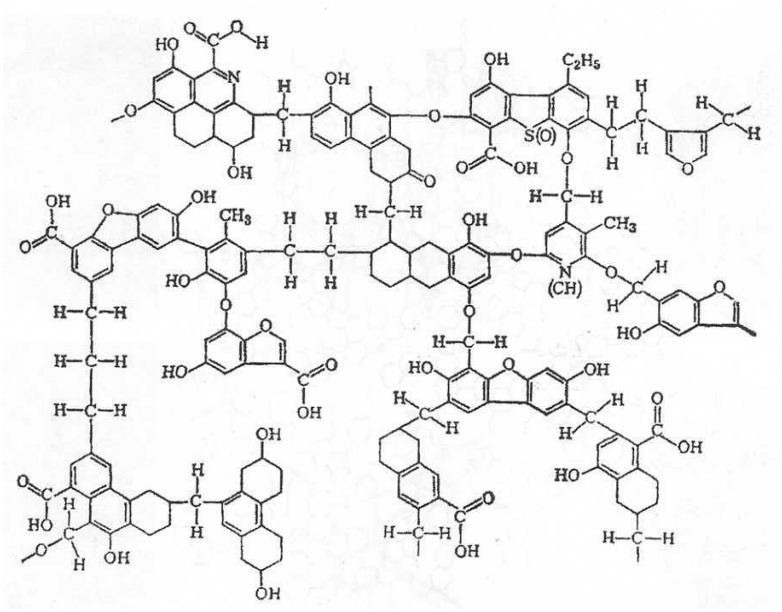
Леднер (1963 г.)



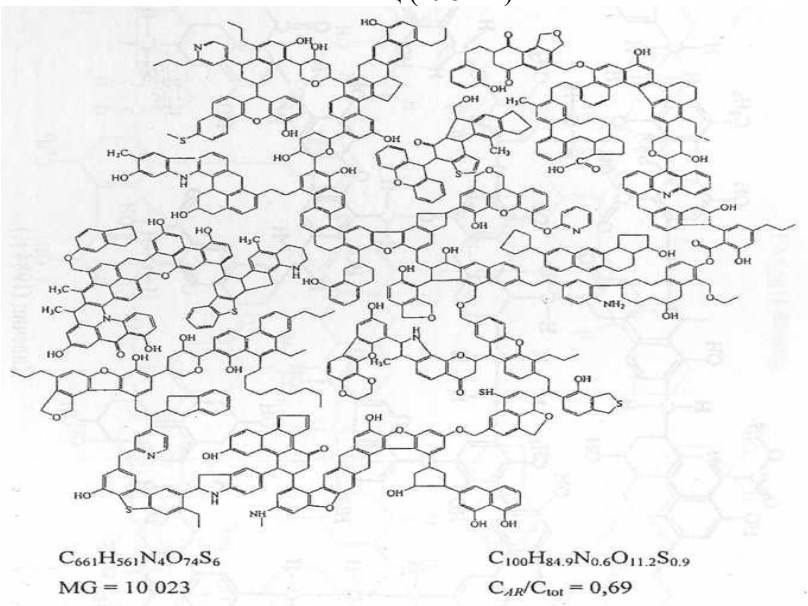
Пит (1972 г.)



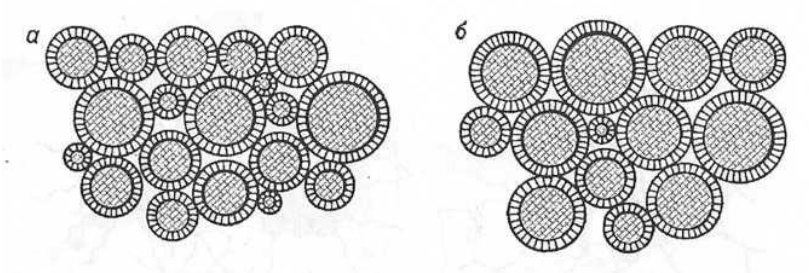
Вайзер (1975 г.)



Калечиц (1984 г.)

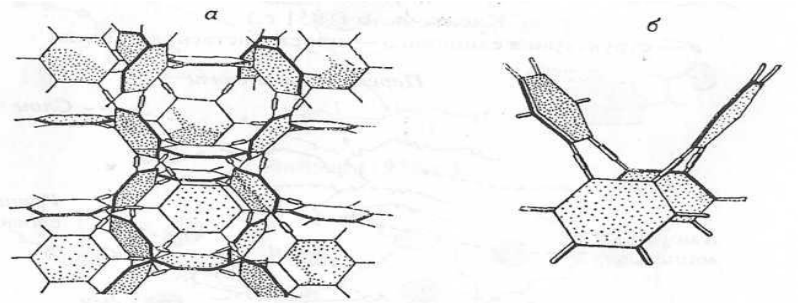


Шинн (1984 г.)



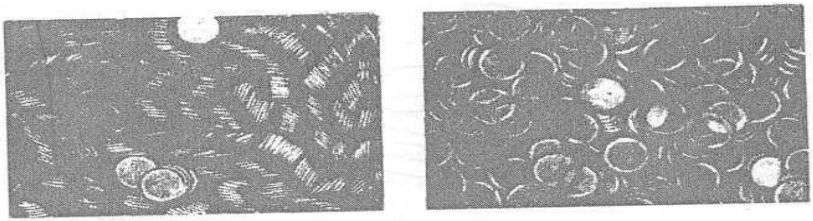
а – газовые угли; б – коксовые угли

Крейлен (1934)



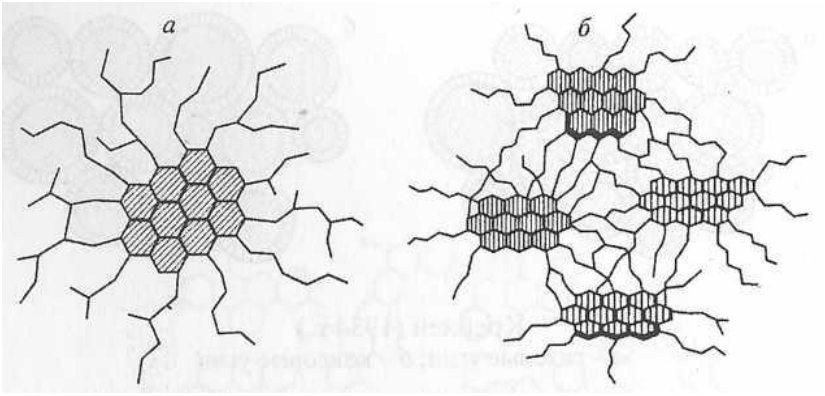
а – общий вид; б – ромбоэдрический элемент решетки

Биско и Уоррен (1942 г.)



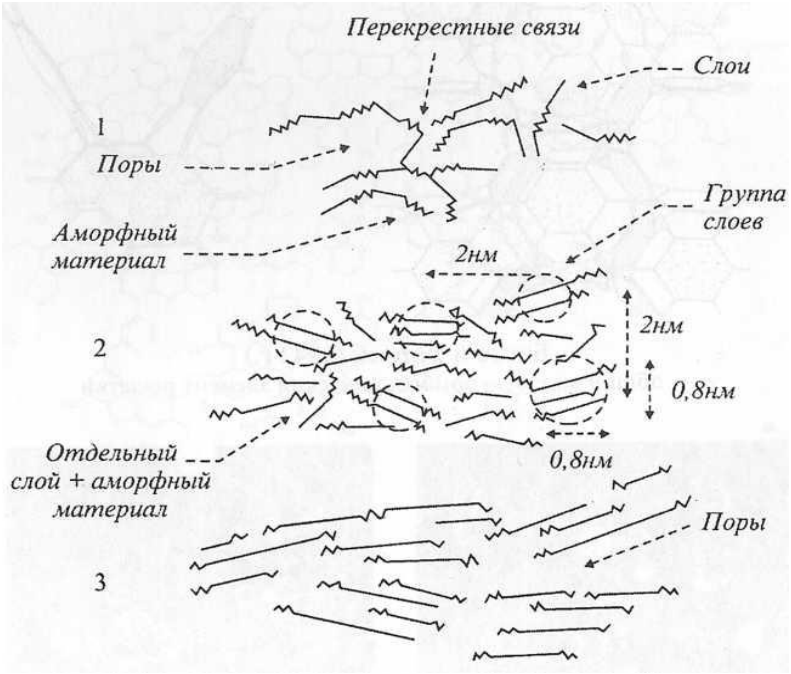
а б

Райли (1943 г.)

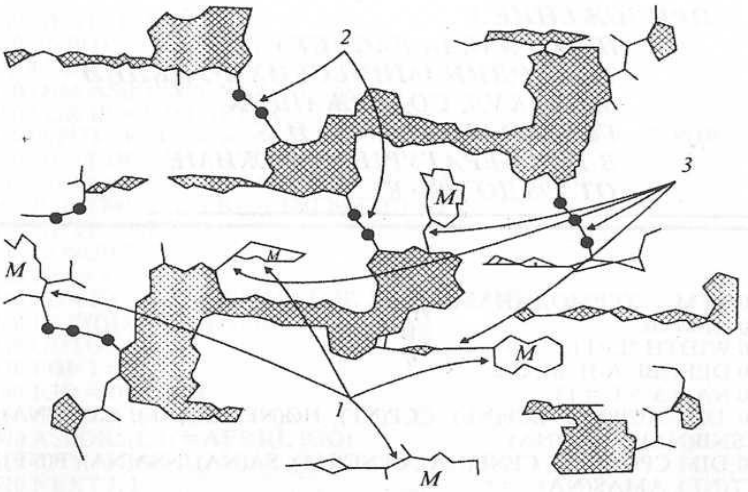


а – структурная единица; б – пространственная модель

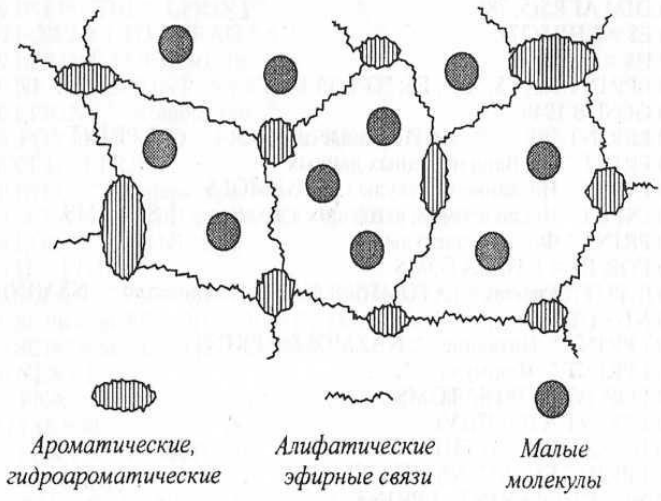
Касаточкин (1951 г.)



Хирш (1954 г.)



Вайзер (1975 г.)



Хайнел, Коллин, Зандер (1989 г.)

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

МИРОВЫЕ ЗАПАСЫ И РЕСУРСЫ УГЛЯ

Нефть, сланец, торф, уголь, газ относятся к невозобновляемым ресурсам. В настоящее время в мире на душу населения в среднем потребляется 3,5 т условного топлива (УТ) (табл. 1).

Таблица 1

Структура мировых запасов горючих ископаемых в настоящее время

Вид ресурсов	Геологические запасы			Условно доступные для извлечения запасы		
	млрд. т	млрд. т УТ	%	млрд. т	млрд. т УТ	%
Уголь	16 000	10 126	89,53	4000	2880	82,66
Нефть	520	743	6,57	260	372	10,68
Природный газ	180·1012 $м^3$	229	2,02	40·1012 $м^3$	178	5,11
Торф	261	98	0,88	70	26	0,75
Горючие сланцы	356	114	1,0	90	28	0,80

Наибольшими запасами твердых горючих ископаемых обладают СНГ (суммарно), США, Канада, Китай (табл. 2). Эти же страны добывают наибольшее количество углей.

Таблица 2

Геологические данные об угольных ресурсах

Страны	Каменные угли, млрд т	Бурые угли, млрд т
СНГ	4649	2157
США	2920	2573
Канада	1234	Нет данных
Китай	1500	Нет данных
Германия	423,3	103
Англия	189,5	—
Индия	125	Нет данных
Австралия	16,4	97,7
Казахстан	111,32	65,38
в том числе:		

Страны	Каменные угли, млрд т	Бурые угли, млрд т
Восточный Казахстан	2,84	4,67
Западный Казахстан	1,83	1,08
Северный Казахстан	51,53	30,27
Центральный Казахстан	34,34	20,17
Южный Казахстан	20,80	12,20

Структура размещения запасов углей по территории Казахстана (табл. 3).

Таблица 3

Структура размещения запасов углей по территории Казахстана

Наименование	Геологические запасы, млрд.т	Балансовые запасы, млрд.т
Восточный Казахстан	4,5	3,04
Западный Казахстан	2,9	1,79
Северный Казахстан	81,8	18,52
Центральный Казахстан	54,5	14,8
Южный Казахстан	33,0	0,48
Всего по Республике	176,7	38,63

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

КЛАССИФИКАЦИЯ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Существуют три типа классификаций твердых горючих ископаемых: генетическая, структурная и технологическая.

Генетическая классификация основана на представлениях о составе и свойствах исходного растительного материала, из которого образовались горючие ископаемые, условий его накопления и преобразования. Превращения высших растений, которые на 80-85% состоят из целлюлозы и лигнина, сопровождаются образованием гуминовых кислот и гумуса – бесструктурного вещества, не имеющего клетчатой структуры растений. На торфяной стадии зрелости органическое вещество представляет собой смесь гумуса, гуминовых кислот и еще неразложившихся растительных остатков. В процессе превращения низших растений, которые в основном состоят из липидов и белков, содержат незначительное количество целлюлозы и др. углеводов и не содержат лигнин, образуется сапропель. На торфяной стадии зрелости сапропель представляет собой студенистое вещество, которое по мере углубления метаморфизма превращается в твердую аморфную массу – сапропелит. Наконец, наиболее стойкие к разложению части высших растений – смолы, воски, споры, пыльца, окончания молодых побегов (кутикулы) – образуют липтобиолиты.

Генетические классификации. Согласно первой генетической классификации, предложенной Потонье, горючие ископаемые подразделяются на три класса: гумиты, сапропелиты и липтобиолиты.

Твердые горючие ископаемые гораздо разнообразнее нефти и газа, а их запасы несравненно больше. На их долю приходится более 84% всех пригодных к добыче горючих ископаемых, при этом 82,5% составляют каменные угли. К твердым горючим ископаемым относятся бурые и каменные угли, горючие сланцы и торф. Большое разнообразие твердых горючих ископаемых объясняется различием исходного материала, из которого они образовались, условий и времени его превращения в тот или иной вид горной породы.

Обычно горючие ископаемые принято различать по исходному материалу: гумусовые – образовавшиеся из остатков высших растений (гумус – перегной) и сапропелитовые (сапрос – гнилой, пелос – ил), образовавшиеся из морского или пресноводного планктона, преимущественно микроводорослей. По степени превращения (степени метаморфизма) горючие ископаемые оцениваются по стадиям: торфяной, буроугольной, каменноугольной и антрацитовой. По условиям образования залежей они называются: автохтонные

(местные), образовавшиеся на месте произрастания растений, из которых они образовались, и аллохтонные (алло – другой, хтон – земля), образовавшиеся в местах, куда были вынесены растения или их остатки водными потоками или ветром. Кроме того, различают лимнические (лимнос – озеро) и параллические (параллос – близкий к морю), т. е. ископаемые, которые образовались из озерных или морских отложений органического вещества (Табл. 4). Более детальные классификации, учитывающие не только исходный материал, но и условия его накопления и преобразования, предложены Ю.А. Жемчужниковым (Табл. 5) и Г.Л. Стадниковым (Табл. 6).

Чем больше в органической массе углерода, меньше водорода и кислорода, тем меньше выход летучих веществ при нагревании в одинаковых условиях. Большое значение имеет то, в состав каких веществ они входят. При высоком содержании битумов (веществ, экстрагируемых из угля ароматическими углеводородами, их смесями со спиртом и др. растворителями) наблюдается большой выход жидких продуктов и углеводородных газов. При высоком содержании гуминовых кислот наблюдается повышенное содержание воды и диоксида углерода.

Сернистые соединения крайне вредны, так как при сжигании образуются оксиды серы SO_2 и SO_3, отравляющие окружающую среду и корродирующие топливную аппаратуру. При термической переработке без доступа воздуха образуется ряд летучих сернистых соединений H_2S, CS_2, COS, переходящих в газовую фазу, однако большая часть серы переходит в твердый остаток – кокс.

Для технических целей достаточно знать общее содержание сернистых соединений в пересчете на общую серу (St или Sобщ).

По содержанию общей серы угли РФ делятся на четыре группы:

I группа – малосернистые угли St: 0,5-1,5 масс. %
II группа – среднесернистые угли St: 1,6-2,5 масс. %
III группа – сернистые угли St: 2,6-4,0 масс. %
IV группа – высокосернистые угли St: > 4,0 масс. %

Угли Кузбасса относятся к I группе, Донбасса – к III и IV группам.

Сернистые соединения представлены следующими видами веществ: органические сернистые соединения, минеральные сульфаты и сульфиды.

Органических сернистых соединений, как правило, мало и только в малосернистых углях их доля значительна; сульфатов – порядка 0,1-0,2 %. Основную часть сернистых соединений составляет минерал пирит FS2.

Г.Л. Стадников разработал естественную классификацию твердых горючих ископаемых, которая учитывает не только чисто гумусовые или сапропелитовые, но и горючие ископаемые смешанного происхождения.

В процессе превращения исходного материала под действием внешних факторов (температура, давление, природа вмещающих пород и грунтовых вод) происходит последовательное обогащение материала углеродом. Исходя из этого, им были выделены четыре принципиально различных стадии углеобразования, в результате которых образуются торф, бурый уголь, каменный уголь и антрацит.

Структурные классификации. Они учитывают строение вещества, в первую очередь основанное на его элементном составе. Кроме того, широко используются спектральные методы анализа, позволяющие определить наличие тех или иных атомных групп и их взаимное расположение. К методам структурного анализа относится и метод определения группового состава. С его помощью определяют основные виды веществ, слагающие твердые горючие ископаемые. К ним относятся битумы, гуминовые кислоты, выделяемые щелочью, и остаточный продукт, который не извлекается указанными экстрагентами.

Битумы в свою очередь делятся на воски и смолы, последние, как полярные компоненты, выделяются из битумов ацетоном или другим полярным растворителем (монтан-воск). Смолы имеют сложный состав. Это смесь кислородсодержащих производных терпенов и других полярных соединений.

Гуминовые кислоты также подразделяются на: фульвокислоты, растворимые в воде; гиматомилановые кислоты, растворимые в спирте, но не растворимые в воде; гумусовые кислоты, не растворимые в воде и спирте. В воде растворимы их натриевые соли.

Для технологических целей угли, как и нефть, оцениваются с помощью технического анализа. Он предусматривает определение следующих характеристик: влажность, зольность, выход летучих веществ при нагревании, общее содержание серы и величину пластического слоя, образующегося при нагревании угля.

К.Е. Ковалевым была представлена концепция структурно-химических превращений гуминовых кислот, бурых и каменных углей на молекулярном и надмолекулярном уровнях в процессе метаморфизма. Концепция основана на данных рентгеноструктурного анализа. Стадия превращения торфа в уголь – это геохимическая углефикация. Органическое вещество претерпевает непрерывную убыль массы, сопровождающуюся выделением летучих веществ, представленных в основном CO_2, H_2O и CH_4. Гуминовые кислоты, конденсируясь и теряя кислотные свойства, образуют нерастворимые в щелочах гумины.

Рентгеноструктурные исследования бурых углей различных месторождений показали, что ядерная часть макромолекул бурых углей состоит из 24-30 атомов, образующих в основном однозамещенные

бензольные кольца. Углеводородные ядра и кристаллиты сшиты алифатическими фрагментами, которые формируют трехмерную структуру с элементарными звеньями диаметром около 2 нм на расстояниях около 0,4 нм. При этом наблюдается некоторая азимутальная упорядоченность макромолекул. В общем, бурый уголь представляется как макромолекулярная матрица, в которой подвижная фаза удерживается ван-дер-ваальсовыми силами, водородными и донорно-акцепторными связями. В подвижной фазе, представленной водой, концентрируются реликтовые соединения, несущие информацию об исходном биологическом материале и условиях его преобразования.

Таблица 4

Элементный состав твердых горючих ископаемых

Наименование горючих ископаемых	**Содержание на горючую массу, масс. %**				
	C	**H**	**O**	**S**	**N**
Гумиты					
Торф	53,3–62,1	5,7–6,5	28,0–40,0	0,1–0,4	0,6–4,0
Бурые угли					
Землистые	63,4–76,5	5,0–6,7	20,9–31,6	0,5–1,2	0,2–1,1
Плотные	67,4–74,7	4,0–5,9	18,9–28,1	0,6–1,5	0,2–1,14
Каменные угли					
Длиннопламенные	76,0–86,0	5,0–6,0	от 10	до 17,5	1,8
Газовые	78,0–89,0	4,5–5,5	от 6,8	до 16,0	1,7
Жирные	84,0–90,0	4,0–5,4	от 3,1	до 10,5	1,6
Коксовые	87,0–92,0	4,0–5,2	от 3,0	до 8,0	1,5
Отощенно спекающиеся	89,0–94,0	3,8–4,9	от 2,0	до 5,0	1,4
Тощие	90,0–95,0	3,4–4,4	от 1,6	до 4,5	1,2
Сапропелиты					
Сапропели	48,9–60,5	6,1–8,9	25,0–41,4	0,3–3,1	2,0–5,7
Сапроколлиты (иркутские)	69,1–81,8	7,2–10,8	7,3–17,8	0,2–1,2	0,7–2,6
Кероген ленинградских горючих сланцев	69,3–78,3	7,2–9,8	11,6–16,2	1,6–2,6	0,3–0,9
Кероген кашпирских горючих сланцев	55,6–66,4	6,5–8,3	18,9–36,5	2,4–10,3	0,2–0,8

Таблица 5

Генетическая классификация*

По исходному материалу	**По результатам накопления и разложения**
Происходят из высших растений I группа: гумолиты	I класс: гумиты (лигнино-целлюлозные кутиновые элементы + смолы) II класс: липтобиолиты (только кутиновые элементы или смолы)
Происходят из низших растений и животного планктона II группа: сапроколлиты	III класс: собственно сапропелиты (сохраняются водоросли и планктонные остатки) IV класс: сапроколлиты (водоросли не сохраняются, превращаются в бесструктурную массу)
* По Ю.А. Жемчужникова.	

Таблица 6

Естественная классификация твердых горючих ископаемых*

Стадии превращения	**Класс I**	**Класс II**	**Класс III**	**Класс IV**
	Сапропелитовые угли	Гумусовые угли	Сапропелито-гумусовые угли	Гумусо-сапропелитовые угли
А. Стадия торфа	Сапропелитовые торфы	Гумусовые торфы	Болотные сапропели	Болотные торфы
Б. Стадия бурого угля	1. Богхеды 2. Кеннели 3. Сапропелиты	1. Гумусовые бурые угли 2. Гумусовые кеннели	1.Богхедоподобные плотные бурые угли 2. Сапропелито-гумусовые угли(блестящие)	Бурые угли, рыхлые или плотные
В. Стадия каменного угля	Богхеды (более зрелые, чем в буроугольной стадии), спекающиеся	Блестящие угли с высоким содержанием углерода	Каменные угли (черные блестящие), спекающиеся	Каменные угли (черные менее блестящие, чем каменные угли III класса), не спекающиеся или плохо спекающиеся
* По Г.Л. Стадникову				

В общем виде углефикацию можно представить в виде циклического эндотермического процесса преобразования исходного растительного материала в стабильный углеродистый материал (табл. 7).

Таблица 7

Структурные параметры макромолекул гуминовых кислот почв, торфа, бурого и каменного углей, антрацита, графита

Характеристика образца	**d002, нм**	**La, нм**	**Lc, нм**	**n***
Гуминовые кислоты чернозема южного	0,356	1,804	1,197	4
Торф верховой, залежь	0,356	1,104	0,814	3
Бурый уголь, Александрийское месторождение	0,349	1,010	0,970	4
Каменный уголь марки Г, пласт m^3	0,358	2,138	1,519	5
Каменный уголь марки К, пласт m^3	0,357	—	2,117	7
Каменный уголь марки ОС, пласт m^3	0,357	2,398	1,929	6
Антрацит, пласт m^3	0,351	4,538	1,654	6
Метаантрацит, пласт hg	0,356	3,803	1,455	5
Графит, месторождение Курейка	0,338	5,850	13,600	40
* n – количество макромолекул в кристаллите.				

Структурные преобразования органической массы в процессе углефикации предопределяются деструкцией и циклополиконденсацией. В процессе метаморфизма происходит рост конденсированных ароматических ядер макромолекул угля, за исключением углей коксующихся марок, где размер углеводородных ядер меньше, чем в углях низкой стадии метаморфизма и антрацитах.

Структурирование и совершенствование строения органической массы проявляется в том, что углеводородные ядра макромолекул угля ассоциируются в пачки (кристаллиты). К.Е. Ковалев относит ископаемые угли к гибким гуминовым плейномерам, макромолекулы которых (гумины) имеют молекулярную массу от 1000 до 10 000.

В ископаемых углях могут существовать гуминовые сополимеры двух типов:

а) сополимеры с функциональными группами (–OH, –COOH, HN< и др.), образующие по реакциям поликонденсации более высокомолекулярные соединения. Это каменные угли;

б) сополимеры с π-сопряжением, содержащие и не содержащие функциональные группы. Это антрациты, метаантрациты, шунгиты, графиты различного происхождения.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕЙ

Механическая прочность. Способность угля противостоять ударам и истиранию рассматривается как его механическая прочность. Она имеет большое значение при оценке пригодности углей для коксования, газификации, производства термоантрацитов, электродного и литейного производств. Для углей, предназначаемых к сжиганию в пылевидном состоянии, важное значение имеет их размолоспособность. Она оценивается по сопротивлению и затратам энергии на измельчение.

Механическую прочность углеродных материалов характеризуют сопротивлением их резанию или вдавливанию индентеров различной формы. Механическая прочность углей зависит от их петрографического состава и стадии метаморфизма. Наибольшей прочностью обладают матовые угли, наименьшей при прочих равных условиях – угли средних стадий метаморфизма (III-V).

Твердость и микротвердость. Минералогическая твердость углей по шкале Мооса изменяется от 1 до 5. Твердость витринита в бурых углях не превышает 2, а в антрацитах достигает 4. Микротвердость (Н/мм^2) углей в России определяют на приборе ПМТ-3. Микротвердость отдельных микрокомпонентов углей существенно колеблется с изменением стадии их метаморфизма. Витринит в бурых углях имеет микротвердость 100-200 Н/мм^2, в каменных – 300-500 Н/мм^2, в антрацитах – 1000-2000 Н/мм^2. Микротвердость липтинита в каменных углях не превышает 250 Н/мм^2, а интернита изменяется от 500 до 1500 Н/мм^2.

Действительная плотность. Действительная плотность угля (dr) – масса единицы объема угля (г/см^3) без учета пор и трещин – приведена в табл. 8.Плотность углей в процессе их метаморфизма вначале снижается до минимального значения 1,27-1,28 г/см^3 при содержании углерода 85-87 %. Затем она повышается, достигая максимального значения 1,5-1,8 г/см^3 в антрацитах. С увеличением содержания в угле минеральных примесей плотность его повышается в среднем ≈ на 0,01% (на каждый процент зольности). Из петрографических компонентов каменных углей наименьшую плотность имеет липтинит (1,12-1,18 г/см^3), а наибольшую – инертинит (1,48-1,50 г/см^3).

Электропроводность углей. Удельное электрическое сопротивление ρ (Ом · м) бурых углей колеблется в пределах 10-200, каменных – 102-106, антрацитов – 10-103.

Элементный состав. Содержание водорода в гумусовых углях изменяется от 1,3 до 6,5 %, в бурых углях – от 4 до 6,5 % и каменных – от 3,5 до 6 %, в антрацитах – от 1,3 до 3 %. В сапропелитовых углях содержание водорода может достигать до 7,5-10,5 %. Содержание

водорода в гумусовых углях зависит от петрографического состава, оно возрастает с увеличением количества липтинита и уменьшается в фюзинитовых углях (табл. 9).

Содержание углерода возрастает от бурых углей к антрацитам с 69 % до 96 %. Содержание кислорода в бурых углях – 20-30 %, в каменных – 2-18 % и антрацитах – 0,1-2 %. Содержание азота в гумусовых углях варьируется в пределах 0,3-3 масс. %. Максимально высокое содержание азота обнаружено в углях пермского возраста (Кузбасский, Тунгусский, Минусинский и Печорский бассейны). В этих углях азота почти в 2 раза больше, чем в углях карбонового (Донбасс, Караганда) и юрского (Иркутский, Южно-Якутский, Канско-Ачинский бассейны) возрастов.

Групповой состав углей. В составе углей выделяют органическими растворителями битумы, щелочами с последующим подкислением – гуминовые кислоты. Битумы – продукты превращения смол и восков растений. Каменные угли содержат не более 1 % битумов. В бурых углях битумов больше (около 2 % в углях Подмосковного бассейна и до 8% в углях Днепровского и Южно-Уральского бассейнов).

При характеристике твердых горючих ископаемых и продуктов их переработки различают органическую, горючую, сухую, аналитическую, рабочую массы. В состав органической массы входят углерод, водород, кислород, азот и органическая сера (в составе органических молекул). В состав горючей массы входят органическая масса и колчеданная (пиритная) сера.

Сухая масса состоит из горючей массы и безводной минеральной части. Аналитическая (лабораторная) масса (проба) представляет собой сухую массу и влагу, находящуюся в равновесии с влагой воздуха в лаборатории. Рабочая масса состоит из сухой массы и влаги, содержащейся в топливе на месте потребления.

Таблица 8

Действительная плотность (dr) углей различной стадии метаморфизма в зависимости от выхода летучих и содержания углерода на горючую массу

Вид угля	**Выход летучих - V^{daf}, %**	**Содержание углерода- Cdaf, %**	**Истинная плотность- dr, г/см^3**
Бурые	64	62	1,46
	—	65	1,45
	57	67	1,49
	50	70	1,42
	48	73	1,39
Каменные	44	75	1,37

	40	78	1,35
	37	80	1,33
	34	82	1,31
	30	85	1,28
	26	87	1,27
	23	89	1,30
	15	90	1,31
	13	92	1,34
Антрациты	7	93	1,42
	5	94	1,50
	2	95	1,80

Таблица 9

Элементный состав без учета серы (% на горючую массу) и высшая теплота сгорания гумусовых углей различных стадий метаморфизма

Стадия метамор-физма	Содер-жание углерода - Cdaf	Содер-жание водорода – Hdaf	Содер-жание кислорода – Odaf	Содер-жание азота – Ndaf	Высшая теплота сгорания – Qdaf, МДж/кг
O1	63-71	4,4-6,3	20-28	0,7-1	25,5-28,9
O2	65-76	4,1-5,3	17-24	0,7-1,2	25,5-29,7
O3	68-77	4-5,8	16-22	1-1,4	27,6-32,6
I	74-80	5,1-5,7	12-16	1-2,5	30,6-33,5
II	79-83	5,2-5,9	8-12	1,3-2,5	32,2-34,7
III	83-87	5-5,6	5-9	1,1-2,5	34,5-35,6
IV	87-90	4,7-5,1	3-6	1,1-2,5	34,7-36,8
V	89-91	4,2-4,6	2,5-3	1,1-2,5	35,4-36,6
VI	90-92	3,7-4,4	2-3	1-2,5	34,5-36,2
VII–VIII	90-95	1,8-3,7	1-2	1-1,5	35,6-35,2
IX–X	94-97	1-2	до 1-2	до 1	33,9-33,5

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

ФОРМУЛЫ ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Состояние топлива обозначается следующими индексами: r – рабочее; a – аналитическое; d – сухое; daf – сухое беззольное; o – органическое (табл. 10).

Твердое топливо = органическая масса + минеральные вещества + влага:

$$A^r + C^r + H^r + O^r + N^r + S_t^r + (CO_2)_k^r + W^r = 100\ \%,$$

где *Cr, Hr, Or, Nr, Str*– содержание элементов в топливе на рабочую массу; *(CO₂)kr* – количество диоксида углерода в карбонате пробы; *Wr* – содержание влаги в топливе; *Ar* – количество золы на рабочую массу.

Содержание карбонатов в минеральной части каменных углей незначительно. Поэтому (CO_2)kr учитывается при расчетах элементного и технического составов, если его содержание в углях ≥ 2 %. Содержание карбонатов в сланцах – более 10 %. При определении количества углерода в топливе надо знать содержание (CO_2)kr и вносить необходимые поправки. При определении количества золы минеральные компоненты подвергаются различным превращениям. Истинное содержание минеральных веществ рассчитывают по формуле:

$$A_м = A + \frac{5}{8S_k} + (SO_3)_y - (SO_3)_д A + H_2O + CO_2$$

где, *Ам* – истинное содержание минеральной части угля, %; *A* – зольность топлива, определенная стандартным способом, %; *Sk* – содержание колчеданной серы в угле, %; *(SO₃)y* – содержание SO_3 в сульфатах угля, %; H_2O – конституционная влага минеральных веществ, %; CO_2 – содержание диоксида углерода в карбонатах, %.

В составе формул лежат следующие представления: масса топлива в аналитическом состоянии составляет 100 %, масса сухого топлива (%) равна 100 – Wa, горючего топлива – 100 – (Wa + Aa). Органическая масса топлива – 100 – (Wa + Ma), где *M* – минеральная масса, %.

В СССР был введен в действие ГОСТ 27313–87 «Топливо твердое. Обозначение аналитических показателей и формулы перерасчета результатов анализа для различных состояний топлива». В нем установлено новое обозначение индексов для ряда показателей свойств:

1. Влага общая на рабочее состояние топлива W_t^r
2. Зольность на сухое состояние Ad
3. Выход летучих веществ на сухое беззольное состояние Vdaf

4. Содержание общей серы на сухое состояние S_t^d

5. Содержание углерода, водорода, азота на сухое беззольное состояние Cdaf, Hdaf, Ndaf

6. Содержание фосфора на сухое состояние Pd

7. Показатель свободного вспучивания SI

8. Показатель Рога RI

9. Показатель Грей-Кинга GK

10. Дилатометрические показатели A, b, tI, tII, tIII

11. Выход смолы полукоксования на сухое беззольное состояние T_{sk}^{daf}

12. Толщина пластического слоя Y

13. Пластометрическая усадка X

14. Действительная плотность dr

15. Высшая теплота сгорания Q_s^{daf}

Формулы для вычисления теплоты сгорания твердого топлива

Теплота сгорания твердого топлива определяется сжиганием навески в калориметрической бомбе (Qб) в токе кислорода, кДж/кг. Полученное значение (Qб) выше истинной теплоты сгорания, так как содержащаяся в топливе сера окисляется в бомбе до SO_3, а не до SO_2, как в случае горения на воздухе. При сжигании топлива в бомбе образуется некоторое количество оксидов азота, поэтому при определении истинной (высшей) теплоты сгорания твердого топлива (Qв) вносят поправку на образование серной и азотной кислот.

Таблица 10

Формулы для пересчета компонентов топлива (при $(CO_2)kr \leq 2$ %)

Состояние топлива, символ	Пересчет на состояние топлива				
	Рабочее, r	Аналитическое, a	Сухое, d	Горючее, daf	Органическая масса, o
Рабочее, r	—	$\frac{100 - W^a}{100 - W_i^r}$	$\frac{100}{100 - W_i^r}$	$\frac{100}{100 - (W_i^r + A^r)}$	$\frac{100}{100 - (W_i^r - M^r}$
Аналитическое, a	$\frac{100 - W_i^r}{100 - W^a}$	—	$\frac{100}{100 - W^a}$	$\frac{100}{100 - (W^a + A^a)}$	$\frac{100}{100 - (W^a + M^a)}$
Сухое, d	$\frac{100 - W_i^r}{100}$	$\frac{100 - W^a}{100}$	—	$\frac{100}{100 - A^d}$	$\frac{100}{100 - M^d}$
Горючее, daf	$\frac{100 - (W_i^r + A^r}{100}$	$\frac{100 - (W^a + A^a)}{100}$	$\frac{100 - A^r}{100}$	—	$\frac{100 - A^r}{100 - M^r}$

Состояние топлива, символ	Пересчет на состояние топлива				
	Рабо-чее, r	Аналитичес-кое, a	Сухое, d	Горючее, daf	Органическая масса, o
Органическая масса, o	$\frac{100-(W^r+M^r)}{100}$	$\frac{100-(W^a+M^a)}{100}$	$\frac{100-M^d}{100}$	$\frac{100-M^d}{100-A^d}$	—

В высшей теплоте сгорания топлива не учитываются затраты тепла на испарение содержащейся в топливе влаги и тепла конденсации водяных паров. При учете этих затрат тепла получают низшую теплоту сгорания твердого топлива (QH).

Теплофизические свойства некоторых углей и сланцев

Основные теплофизические свойства углей и сланцев характеризуются коэффициентами температуропроводности, теплопроводности и теплоемкостью (табл. 11). Коэффициент температуропроводности a характеризует скорость распространения температуры в теле. Коэффициент теплопроводности характеризует скорость передачи тепла через единицу площади при температурном градиенте 1 град/м.

Величины, характеризующие теплофизические свойства топлива, связаны следующей зависимостью:

$$a = \frac{\lambda}{c\rho}, \text{ м}^2/\text{ч},$$

где, a – коэффициент температуропроводности, м^2/ч; λ – коэффициент теплопроводности, ккал/(м · ч · град) или кДж/(м · ч · град); c – удельная теплоемкость, ккал/(кг · град) или кдж/(кг · град); ρ – кажущаяся плотность, кг/м^3.

Теплота сгорания, определенная сжиганием твердого топлива в калориметрической бомбе

а) $Q_{\text{Е}}^{\text{а}} = 4{,}18Q_{\text{б}}^{\text{а}}(22{,}5S^{\text{а}} + 0{,}0015Q_{\text{б}}^{\text{а}})$, кДж/кг

где, $22{,}5S^{\text{а}}$ – поправка на образование серной кислоты и растворение ее в воде. $0{,}0015Q_{\text{б}}^{\text{а}}$ – поправка на образование азотной кислоты и растворение ее в воде;

б) $Q_{\text{Е}}^{r} = \frac{Q_{E}^{\text{а}}(100-W^r)}{100-W^{\text{а}}}$, кДж/кг;

в) $Q_{\text{Н}}^{r} = Q_{\text{Е}}^{r} - 6(W^r - 9\text{Н}^r)$, кДж/кг ,

где, Н^r – содержание водорода в рабочей пробе топлива, масс. %;

г) $Q_{\text{б}}^{d} = Q_{\text{б}}^{\text{а}}\frac{100}{100-W^{\text{а}}}$, кДж/кг.

Таблица 11

Зависимость теплофизических характеристик углей различных марок от температуры их предварительной термообработки

Температура предварительной обработки, °С	Теплоемкость, кДж/(кг·град) / ккал/(кг·град)				Теплопроводность, кДж/(м·ч·град) / ккал/(м·ч·град)				Температуропроводность, м²/ч · 10⁻⁴			
	Д	Ж	Г	А	Д	Ж	Г	А	Д	Ж	Г	А
Необработанные	1,38 0,33	1,38 0,33	1,43 0,32	1,04 0,25	0,543 0,130	0,585 0,140	0,568 0,136	0,623 0,173	3,25	4,25	4,26	6,9
300	1,34 0,32	1,38 0,33	1,30 0,31	1,04 0,25	0,598 0,143	0,585 0,140	0,614 0,148	0,862 0,180	4,45	4,25	4,75	7,2
500	1,17 0,28	1,25 0,30	1,30 0,31	1,04 0,25	0,698 0,167	0,645 0,152	0,940 0,225	0,752 0,180	5,95	5,05	7,25	7,2
700	1,04 0,25	1,17 0,28	1,17 0,28	0,86 0,23	0,811 0,194	0,819 0,196	1,003 0,240	0,828 0,198	7,75	7,25	8,55	8,6
900	1,17 0,28	0,92 0,22	0,96 0,23	0,92 0,22	0,936 0,224	1,037 0,248	1,313 0,314	1,045 0,250	9,75	11,25	13,56	11,3
1100	0,88 0,21	0,88 0,21	0,88 0,21	0,88 0,21	1,070 0,256	1,246 0,298	1,363 0,326	1,070 0,256	12,15	14,15	15,55	12,2

Теплота сгорания, рассчитанная по данным элементного анализа

Вычисление теплоты сгорания топлива по элементному составу дает хорошие, но менее точные результаты, чем определение сжиганием в калориметрической бомбе. Наиболее часто используются нижеприведенные формулы расчета:

а) формула Д.И. Менделеева:

$$Q_{\text{Н}}^{r} = 4{,}18(81C^{r} + 300\text{Н}^{r} - 26(O^{r} - S^{r}) - 6(9\text{Н}^{r} + W^{r})),$$

кДж/кг;

б) формула Дюлонга:

$$Q_{\text{Е}}^{r} = 338C^{r} + 1444\left(\text{Н}^{r} - \frac{\text{О}^{r}}{8}\right) + 94S^{r}, \text{ кДж/кг}$$

в) наиболее точные результаты расчета теплоты сгорания получают при расчете по формуле Р. Фондрачека:

$$Q_{\text{Н}}^{r} = 4{,}18((89{,}1 + 0{,}062C^{daf})C + 270(\text{Н} - 0{,}10) - 25S - 6(W + 9\text{Н}), \text{ кДж/кг}$$

Содержание всех элементов в вышеприведенных формулах дается в расчете на любую массу, кроме углерода в формуле Фондрачека (Cdaf);

г) формула В. Штейера:

$$Q_{\text{Е}}^{r} = 4{,}18\left(84\ \left(C_{\text{ш}}^{r} - \frac{3}{8O_{\text{ш}}^{r}}\right) + \frac{57*3}{8O_{\text{ш}}^{r}} + 345\left(H_{\text{ш}}^{r} - \frac{O_{\text{ш}}^{r}}{16}\right) + 25S_{\text{ш}}^{r}\right),$$

кДж/кг

При необходимости перехода к низшей теплоте сгорания угля на рабочую массу $Q_{\text{н}}^{r}$ пользуются выражением:

$$Q_{\text{в}}^{r} - Q_{\text{н}}^{r} = 6(W_{\text{ш}}^{r} + 9H_{\text{ш}}^{r}) * 4{,}18, \text{ кДж/кг}$$

где, *6* – тепло конденсации 0,01 кг воды, содержащейся в продуктах сгорания, кДж/кг.

Для практического расчета низшей теплоты сгорания жидких альтернативных топлив, полученных ожижением твердых горючих ископаемых, а также углеводородных нефтяных топлив рекомендуется видоизмененная формула Д.И. Менделеева:

$$Q_{\text{н}}^{r} = 33{,}9\text{C} + 103{,}0H - 10{,}9(O - S), \text{ кДж/кг},$$

где, *C, H, O, S* – массовые доли отдельных элементов (C + H + O + S = 1).

Между низшей и высшей теплотами сгорания топлив существует следующая зависимость:

$$Q_{\text{н}} = Q_{\text{в}} - 2{,}512C_{\text{п}}$$

где, *Cп* – количество водяных паров, образующихся при сгорании 1 кг топлива; 2,512 – теплота парообразования воды, МДж/кг.

Теплота сгорания, определенная по данным технического анализа

Расчет теплоты сгорания проводится по формуле Гуталя с точностью ± 3% от теплоты сгорания по калориметрической бомбе (Qб):

$$\text{Qав} = 82\text{K} + \text{aVa},$$

где, *K* – выход беззольного кокса, масс. %; Va – содержание летучих веществ в аналитической пробе топлива, масс. %; a – коэффициент, зависящий от выхода летучих продуктов (Vdaf) в расчете на горючую массу топлива (табл. 12).

Таблица 12

Значение коэффициента a

Vdaf, масс. %	**a**	**Vdaf, масс. %**	**a**
25	103	25	103
30	98	30	98
35	94	35	94
40	80	40	80

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

УГЛИ

Ниже представлены ресурсы ископаемых углей России (млрд. т):

Бассейн	**Общие ресурсы**	**Характеристика углей**
Подмосковный	15,5 (5)*	Бурые
Печорский	265 (61)	Коксовые, жирные
Камский	10	Бурые, газовые
Кизеловский	0,66	Гумусовые, высокосернистые
Челябинский	0,9	Бурые
Кузнецкий	637 (548)	Коксующиеся (216 млрд т), энергетические, антрациты, бурые
Горловский (Новосибирск)	6	Антрациты
Минусинский	29 (20)	Коксующиеся, энергетические
Тунгусский	2299	Гумусо-сапропелитовые, длиннопламенные, слабоспекающиеся, высокометаморфизованные
Таймырский	217 (185)	Газовые, тощие, антрациты
Канско-Ачинский	638	Бурые малозольные, малосернистые
Ленский	1647	Гумусовые от бурых до антрацита
Южно-Якутский	44 (39,5)	Жирные, коксующиеся, энергетические
Иркутский	76	Бурые и длиннопламенные
Партизанский (южная часть Сихотэ-Алиня)	1,5	Гумусовые от длиннопламенных до тощих
Буреинский (Дальний Восток)	12,8	Длиннопламенные и газовые
* Цифра в скобках — пригодные для добычи.		

Классификация

Угли бурые, каменные и антрацит ГОСТ Р5191–2000. Общие технические требования.

Общая характеристика углей стран СНГ приведена в табл. 13-16. Классификация бурых углей (марки Б) приведена в табл. 15. В качестве основного показателя при классификации бурых углей принято содержание влаги в рабочем топливе. Классификация углей по

генетическим и технологическим параметрам, установленным ГОСТ 25543–88, приведена в табл. 17-25.

Угли классифицируются по маркам в зависимости от выхода летучих веществ, в расчете на горючую массу V г, толщины пластического слоя и по характеристике нелетучего остатка-королька.

Бурые угли Днепровского бассейна (Украина) в зависимости от содержания влаги, отнесенной к беззольной массе, естественной влаги (We) и выхода смолы на горючую массу (Tdaf) разделяются на группы и подгруппы.

по содержанию влаги (We)*	**по выходу смолы (TI)****
1 группа– более 50 %	1 подгруппа – до 10 % (вкл.)
2 группа– 50 и до 30 %	2 подгруппа – более 10 % и до 20 % (вкл.)
3 группа– 30 % и менее	3 подгруппа – более 20 %
* Украинские бурые угли разделяются на три группы в зависимости от содержания рабочей влаги, которая отнесена к беззольной массе, названной естественной влагой: $W^e = W^r \frac{100}{100 - A^r}, \%.$	
** В зависимости от выхода смолы на горючую массу Tdaf украинские бурые угли разделяются на три подгруппы и условно обозначаются буквой Б с двумя цифровыми индексами через дефис. Первая цифра означает группу по естественной влажности, вторая – подгруппу по выходу смолы на горючую массу. Например, Б1-2 означает, что уголь относится к первой группе по влаге и ко второй подгруппе – по выходу смолы.	

Таблица 13

Характеристика различных углей

Уголь	**Марка**	**Vdaf, масс. %**	**y*, мм**	**Нелетучий остаток**
Длиннопламенный	Д	> 37		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Газовый	Г	> 37	6-15	Спекшийся, оплавленный, рыхлый
Жирный	Ж	27-37	13-25	Спекшийся, оплавленный, плотный или умеренно плотный
Коксовый жирный	КЖ	18-27	20-25	
Коксовый	К	18-27	14-20	
Отощенный спекающийся	ОС	14-24	6-13	Спекшийся, без порошка
Слабоспекающийся	СС	17-37		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Тощий	Т	9–17		

Антрацит	А	> 9		Неспекшийся, порошкообразный или слипшийся
* у – толщина пластического слоя.				

Таблица 14

Классификация каменных углей бассейнов СНГ

	Группа	Показатели				Характеристика нелетучего остатка
		V daf, масс. %		у, мм		
		от	до	от	до	
Донецкий бассейн						
Длиннопламенный (Д)	—	37 и более		—	—	Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Газовый (Г)	Г6*1	35 и более		6	15	
	Г16	35 и более	16	25		
Жирный (Ж)	Ж13	27	Менее 35	13	20	
	Ж21*2	27	Менее 35	21 и более		
	КЖ	18	Менее 27	21 и более		
	К14	18	Менее 27	14	20	
Отощенный спекающийся (ОС)	ОС6	14	22	6	13	Спекшийся, без порошка
	ОС	14	22	Менее 6		
Тощий (Т)*3	—	9	17	—		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Полуантрацит (ПА)	—	Менее 9		—		—
Антрацит (А)	—	Менее 9		—		—
Львовско-Волынский бассейн						
Длиннопламенный (Д)	—	33 и более		—		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Газовый (Г)	Г6*4	33 и более		6	11	—
	Г12	33 и более		12	20	
Жирный (ГЖ)	—	33 и более		18	34	—
(Ж)*4	—	27	33	10 и более		
Печорский бассейн						
Длиннопламенный (Д)	—	37 и более		—		Порошкообразный, слипшийся,

	Группа	Показатели				Характеристика нелетучего остатка
		V daf, масс. %		y, мм		
		от	до	от	до	
						слабоспекшийся
Газовый (Г)	—	37 и более		6*4 и более		—
Жирный (Ж)	Ж19	27	37	19 и более		—
	Ж10	27	37	10	18	
Коксовый (К)	—	Менее 27		14 и более		—
Отощенный спекающийся (ОС)	—	Менее 27		6*4	13	—
Тощий (Т)	—	Менее 17		—	—	Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Бассейны и месторождения Урала						
Кизеловский бассейн						
Длиннопламенный (Д)	—	37 и более		—		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Газовый (Г)	Г6	37 и более		6*4	12	—
Жирный (Ж)	Ж13	36 и более		13	17	—
	Ж18	36 и более		18 и более		—
Булнашское месторождение						
Газовый (Г)	Г6	37 и более		6*4	12	—
Егоршинское месторождение						
Полуантрацит (ПА)	—	—		10	—	—
Кузнецкий бассейн						
Длиннопламенный (Д)	—	Более 37		—		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Газовый (Г)	Г6	Более 37		6*4	16	—
	Г17	Более 37		17	25	—
Газовый жирный (ГЖ)	—	Более 31	37	6*4	25	—
Жирный (Ж)	1Ж26	Более 33		26 и более		—
	2Ж26	33 и менее	26 и более	—		
Коксовый жирный (КЖ)	КЖ14	25	31	14	25	—
	КЖ6	Более 25	31	6*4	13	

	Группа	Показатели				Характеристика нелетучего остатка
		V daf, масс. %		y, мм		
		от	до	от	до	
Коксовый (К)	К13	Менее 25		13	25	—
	К10	17	25	10	12	
Коксовый второй (К2)	—	17	25	6*4	9	—
Отощенный спекающийся (ОС)	—	Менее 17	6*4	9	—	
Слабоспекающийся (СС)	1СС	более 25	37	—		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
	2СС	17	25			
Тощий (Т)	—	Менее 17		—		—
Антрацит (А)	—	Менее 9		—		—
Месторождения Восточной Сибири						
Черемховское, Владимирское, Забитуйское, Букачачинское						
Длиннопламенный (Д)	—	37 и более		—		Порошкообразный, слипшийся слабоспекшийся
Газовый (Г)	Г6	35 и более		6*4	12	—
Жирный (Ж)	—	33 и более		26 и более		—
Коксовый жирный (КЖ)	—	35 и менее		6 и более		—
Месторождения Дальнего Востока						
Липовецкое						
Длиннопламенный (Д)	—	37 и более		—		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Ургальское и Сучанское						
Газовый (Г)	Г6	35 и более		6*4 и более		—
Сучанское						
Жирный (Ж)	Ж6	25	Менее 35	6*4	12	—
	Ж13	25	Менее 35	13 и более		
Коксовый второй (К2)	—	20	Менее 25	6 и более		—
Подгородненское и Сучанское						
Тощий (Т)	—	8	20	—		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Месторождения о. Сахалин						
Длиннопламенный (Д)	—	37 и более		—		Порошкообразный, слипшийся,

	Группа	Показатели				Характеристика нелетучего остатка
		V daf, масс. %		y, мм		
		от	до	от	до	
						слабоспекшийся
Газовый (Г)	Г6	37 и более		6*4	13	—
	Г14	37 и более		14 и более		
Жирный (Ж)	—	27	Менее 37	18 и более		—
	К8	17	Менее 27	8	13	
Коксовый (К)	К14	17	Менее 27	14 и более		—
Тощий (Т)	—	Менее 18		—		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Закавказские месторождения						
Длиннопламенный (Д)	Д	От 36 и более		—		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Газовый	Г	От 36 и более	От 6 до 17 вкл.	При y менее 6 мм нелетучий остаток спекшийся		
Жирный	Ж18	От 27 и более		От 18 до 29 вкл.		—
	Ж30	От 27 и более		От 30 и более		—
Коксовый	К	Менее 27		От 14 и более		—
Карагандинский бассейн						
Газовый (Г)	—	Более 33		6	24	—
Жирный (Ж)	—	23 и более		25 и более		—
Коксовый жирный (КЖ)	—	33 и менее		19	24	—
Коксовый (К)	—	33 и менее		12	18	—
Коксовый второй (К2)	—	23	33	6*4	11	—
Отощенный спекающийся (ОС)	—	Менее 22		6*4	11	—
Месторождения Средней Азии						
Кок-Янгакское, Ташкумырское, Джергаланское						
Длиннопламенный (Д)	—	36 и более		—		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся

	Группа	Показатели				Характеристика нелетучего остатка
		V daf, масс. %		y, мм		
		от	до	от	до	
Шаргуньское						
Слабоспекающийся (СС)	—	17		36	—	Порошкообразный, слипшийся слабоспекшийся
Месторождения Северо-Восточных районов						
Аркагалинское, Галимовское, Бухта угольная, Сангарское, Джебарики-Хайское и Зырянское						
Длиннопламенный (Д)	—	37 и более		—		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Газовый (Г)	Г6	37 и более		от 6 и более		—
Жирный (Ж)	Ж13	27	37	от 13 и более		—
Слабоспекающийся (СС)	—	27	37	—		Порошкообразный, слипшийся, слабоспекшийся
Антрацит (А)	—	Менее 9		—		—

Примечание. По Донецкому бассейну полуантрацит (ПА) имеет объемный выход летучих веществ от 220 до 330 см^3/г, антрацит (А) – менее 220 см3/г.
*1 Цифры, входящие в условное обозначение групп, указывают нижний предел спекаемости углей, выраженный толщиной пластического слоя у.
*2 При выходе летучих веществ 35% и более и толщине пластического слоя более 25 мм донецкий уголь относится к группе Ж21.
*3 Уголь с выходом летучих веществ менее 9%, но имеющий объемный выход летучих веществ более 330 см3, относят к марке Т. При выходе летучих веществ от 9 до 17% уголь относят к марке Т независимо от объемного выхода летучих веществ.
*4 При толщине пластического слоя менее 6 мм и спекшемся нелетучем остатке уголь относят соответственно к маркам Г (Г6), ГЖ, КЖ (КЖ6), К2, ОС. При толщине пластического слоя 25 мм и более уголь Львовско-Волынского бассейна, независимо от выхода летучих веществ, относят к марке Ж.

Таблица 15

Классификация бурых углей

Бассейн месторождения	Группа угля	Показатели	
		Vdaf, %	Wr, %
Подмосковный	Б1	—	Более 30
	Б2	—	От 30 до 40 вкл.
	Б3	—	До 30

Бассейн месторождения	Группа угля	Показатели	
		Vdaf, %	Wr, %
Урал			
Челябинский	Б3	40 и более	До 25 вкл.
Волчанское, Богословское, Веселовское	Б2	40 и более	Более 25 до 35 вкл.
Маячное, Бабаевское	Б1	40 и более	Более 35
Восточная Сибирь			
Харанорское	Б1	40 и более	Более 40
	Б2	40 и более	Более 30 до 40 вкл.
Назаровское, Ирша-Бородинское, Черновское	Б2	40 и более	Более 30 до 40 вкл.
Арбарагское, Тарбагатайское, Гусиноозерское, Азейское	Б3	40 и более	До 30 вкл.
Дальний Восток			
Бикинское, Реттиховское, Чихезское	Б1	40 и более	Более 40
Райчихинское, Майхинское	Б2	40 и более	Более 30 до 40 вкл.
Артемовское, Тавричанское, Хасанское	Б3	40 и более	До 30 вкл.
о. Сахалин	Б3	42 и более	До 30 вкл.
Казахстан			
Карагандинский	Б3	37 и более	До 30 вкл.
Юбилейный (Каражыра)	Б3	45,4	13,5
Кендерлыкский	Б3	38,2	13,9
Шубаркольский	Д	43,3	4,8
Екибастузский	От Г до К	26,0	5,8
Ой-Карагай	Б3	35,3	7,8
Кияктинский	Б3	41,2	9,5
Майкюбенский	Б3	40,7	12,2
Мамыт	Б3	34,82	9,00
Средняя Азия			
Ангренское	Б2	28 и более	30–40
Сулюктинское, Шурабское, Кызыл-Кийское, Алмалыкское, Согутинское, Ленгерское	Б3	28 и более	18–30
Месторождения северо-восточных районов СНГ			

Бассейн месторождения	Группа угля	Показатели	
		Vdaf, %	Wr, %
Согинское	Б1	40 и более	Более 40
Кангалласское	Б2	40 и более	Более 30 до 40
Анадырское	Б3	40 и более	До 30

Таблица 16

Классификация антрацита, каменного и бурого угля по крупности кусков

Класс	Условное обозначение класса	Размер кусков, мм
Каменный уголь и антрацит		
Плитный	П	> 100
Крупный	К	50–100
Орех	О	25–50
Мелкий	М	13–25
Семечко	С	6-13
Штыб	Ш	< 6
Рядовой	Р	Для углей не ограничен, для антрацита < 100
Бурый уголь		
Крупный	БК	50-100
Орех	БО	25-50
Мягкий	БМ	13-25
Семечко со штыбом	БСШ	< 13
Рядовой	БР	< 300

Таблица 17

Технические требования к углям

Наименование показателя	Норма для продукции			Метод испытания
	Обогащенный уголь	Необогащенный рассортированный уголь	Родовой уголь, промпродукт, шлам	
Зольность Ad, %, не более:				
каменный уголь	29	38	45	ГОСТ 11022–81
бурый уголь	34	–	–	
Массовая доля общей серы S_d^t, %, не более	2,8	3,0	4,5	ГОСТ 8606–93

Массовая доля хлора Cld, %, не более	0,6	0,6	0,6	ГОСТ 9326–90
Массовая доля мышьяка Asd, %,не более	0,02	0,02	0,02	ГОСТ 10478–93

Таблица 18

Показатели качества углей для агломерации руд

Наименование продукции	Марка угля	Размер кусков, мм	Показатели качества	
			Ad, %, не более	Wtrat, %, не более
Обогащенные и необогащенные угли	Т, А	0-50 0-25 0-13	17,0	10,0

Таблица 19

Показатели качества углей для печей цветной металлургии

Наименование продукции	Марка угля	Размер кусков, мм	Показатели качества, %, не более		
			Ad	Wtrat	Vdaf
Необогащенные угли	ДГ	0-50 0-25 0-13	25	13	30
	Г		20	11,5	30
	СС		25	13	27

Таблица 20

Показатели качества углей для доменного и недоменного использованиявзамен кокса

Наименование продукции	Марка угля	Размер кусков, мм	Показатели качества, %, не более		
			Ad	Wtrat	Vdaf
Обогащенные и необогащенные	Т, А	40 (50) 100 (200)	13	7,5	13,0

Таблица 21

Показатели качества углей для приготовления пылеугольного топлива для вдувания в горн доменной печи

Наименование продукции	Марка угля	Размер кусков, мм	Показатели качества, %, не более	
Обогащенные угли	Д, ДГ, Г, СС, Т	0–100 (200)	13,0	12,0
	Т	13–100 (200)	13,0	10,0
Необогащенные угли	Д, ДГ, Г, СС	0–200 (300)	13	12,0
	Г, СС, Т	0–13, 0–25, 0–50	13	10,0
	А	25–40	16,5	14,0

Таблица 22

Показатели качества углей для полукоксования

Наименование продукции	Марка угля	Размер кусков, мм	Зольность, Ad, %, не более		
			Для рабочего топлива, %, не более	Для мелочи размером менее нижнего предела, %, не более	
Обогащенные угли	Д	13-100 13-200	5,5	10,0	20,0
Необогащенные угли	Д	13-200 13-25	10,0	10,0	20,0

Таблица 23

Показатели качества углей для изготовления активных углей

Наименование продукции	Марка угля	Размер кусков, мм	Ad, %, не более	Wtrat, %, не более	Vdaf, %, не более
Обогащенные и необогащенные угли	СС (ЗСС)	25-200 (300)	6	9	17
	Т	50-200 (300)	6	9	22

Таблица 24

Характеристика показателей качества углей для коксования

Наименование продукции	Марка угля	Размер кусков, мм	Зольность Ad, %, не более	Общая влага в рабочем топливе Wtrat, %, не более	
				С 1 октября по 15 апреля	С 16 апреля о 30 сентября
Обогащенные угли	Г, ГЖО, ГЖ, Ж, К, КО,	0-50 0-100	10,5	7	9,5

	КСН, КС, ОС, ТС	0-150 13-100			
	Г, КСН, КС	50-200 13-200 13-50	10,5	9	9
Необогащенные угли	Г, ГЖО, ГЖ, Ж, К, КО, КСН, КС, ОС, ТС	0-200 (300) 50-200 13-200 0-13 (25) 0-6	12	9	9
Угли для обогащения	Г, ГЖО, ГЖ, Ж, К, КО, КСН, КС, ОС, ТН, Г, ГЖ, КСН	0-200 (300) 0-50	30	9	9
		0-13 (25)	30	13	13

Таблица 25

Показатели качества углей для производства ферросплавов

Наименование продукции	**Марка угля**	**Размер кусков, мм**	**Ad, %, не более**	**Wtrat, %, не более**	**Массовая доля кусков размером менее нижнего предела, %, не менее**
Обогащенные и необогащенные угли	СС	25-50 13-50	10	10	20
	Т	25-50 13-50	13	8	20
		13-50	14	9	20
	А	25-40	12	5	20

Кодификация

Угли бурые (угли низкого ранга). Кодификация. ГОСТ 28663–90.

Кодовая система показателей качества, отражающих генетические особенности и основные технологические параметры разведываемых и разрабатываемых пластов необогащенных и обогащенных углей и угольных смесей. Границу между бурыми углями и торфом устанавливают по содержанию общей влаги Wattr или максимальной влагоемкости Watmax, а между бурыми углями и каменными – по среднему показателю отражение витринита RO и высшей теплоте сгорания QatS в соответствии с нижеприведенными значениями для бурого угля:

содержанием общей влаги Wattr, % или максимальной влагоемкостью Watmax, %, менее 70;

средним показателем отражения витринита Q_{atS}, менее 0,6;

высшей теплотой сгорания на влажное беззольное состояние Q_{atS}, МДж/кг.

Кодовое число включает 11 цифр, соответствующих основным параметрам, и 7 цифр, соответствующих дополнительным параметрам.

Пример кода угля: 02-520-151103-02-1131.

Для технологических целей предназначены неокисленные угли и антрацит по ГОСТ 25543–88 размерами кусков по ГОСТ 19242–73:

- для коксования – обогащенные и необогащенные угли марок Г, ГЖО, ГЖ, Ж, КЖ, К, КО, КСН, КС, ОС, ТС;
- для полукоксования — обогащенные и необогащенные угли марки Д;
- для изготовления активных углей – обогащенные и необогащенные угли марок СС (ЗСС) или марки Т;
- для производства ферросплавов – обогащенные и необогащенные угли марок СС (ЗСС) или марки Т;
- для производства ферросплавов – обогащенные и необогащенные угли марок СС, Т и А;
- для доменного и недоменного использования взамен кокса – обогащенные и необогащенные угли марок Т и А;
- для приготовления пылевидного топлива для вдувания в горн доменной печи – обогащенные и необогащенные угли марок Д, ДГ, Г, СС, Т и А;
- для агломерации руд – обогащенные и необогащенные угли марок Т и А;
- для плавки медных концентратов в отражательных печах – угли марок ДГ и СС.

Показатели, подлежащие кодированию, приведены ниже:

Показатель	**Количество цифр кода**
Генетические	
Средний показатель отражения гуминита или витринита Qats,	2
Общая влага Wattr, %, или максимальная влагоемкость Watmax, %	1
Сумма гелифицированных мацералов (без минеральных включений) ΣС, %	1
Сумма инертинитовых (фюзенированных) мацералов (без минеральных включений) ΣОК^{o} , %	1
Технологические	

Выход смолы полукоксования Tdafsk, %	2
Зольность Ad, %	1
Низшая теплота сгорания рабочего топлива Qats, МДж 1 кг	2
Серая общая Sat, %	3
Дополнительные	
Содержание текстинита Htt, %	2
Суммарное содержание оксидов Na и K	2
Температура плавкости золы Tв, °C	1

Разделение углей на классы

В зависимости от размера кусков антрацит, каменные и бурые угли разделяются на классы.

Класс	Размер, мм
Плитный (П)	100-200 (300)
Крупный (К)	50-100
Орех (О)	25-50
Мелкий (М)	13-25
Семечко (С)	6-13
Штыб (Ш)	0-6
Рядовой (Р)	0–200 (300)

Допускаются классы с заменой соответственно верхнего и нижнего пределов крупности: 100 – на 80 мм, 50 – на 40 мм, 25 – на 20 мм, 13 – на 10 мм и 6 – на 5 (8) мм, а также совмещенные классы ПК, КО, ОМ, МС (при условии соотношения между нижним и верхним пределами не боле 1:4) и классы ОМСШ, МСШ и СШ.

Верхний предел 300 мм в классе «плитный» и в рядовом угле распространяется только на предприятия с открытым способом добычи. Для наименования классов углей различных марок к условному обозначению класса добавляют наименование марки, например:

ГР (0-200) – газовый, рядовой, класса 0-200 мм;

АК (50-100) – антрацит, крупный, класса 50-100 мм;

ГМСШ (0-25) – газовый, мелкий, с семечком штыбом, класса 0-25 мм.

Буквы означают марку угля и класс, а цифры в скобках – нижний и верхний пределы по крупности. Классы, не предусмотренные стандартом, допускаются в случаях специального назначения углей и антрацита в соответствии с установленными на них стандартами.

Рассматривая химическую и физическую структуру угля, следует отметить, что в угле имеются различные минеральные включения, содержание которых может колебаться в широких пределах для разных

углей. Некоторые минеральные вещества плавятся в процессах горения и переработки угля.

С выбросами при удалении смолы и шлака теряется некоторая доля теплоты. Кроме того, такие выбросы представляют собой экологическую проблему. Однако в ряде случаев минеральные включения могут способствовать конверсии угля, играя роль катализатора.

Среди органических микрокомпонентов каменных и плотных бурых углей выделяют витринит Vt, семивитринит Sv, инертинит I, липтинит L. В землистых бурых углях вместо витринита и семивитринита выделяется гуминит H.

Оптические свойства углей характеризуются показателем отражения витринита, используемого для оценки их степени метаморфизма. Показатель отражения неодинаков у различных микрокомпонентов углей.

Наиболее высоким показателем отражения отличаются микрокомпоненты группы инертинита, наименьшим – группы липтинита, витринит занимает промежуточное положение. На основе показателя отражения витринита, определяемого в иммерсионном масле (R0) или воздушной среде (Ra), разработана шкала метаморфизма углей (табл. 26, 27).

Таблица 26

Петрографический состав (%) углей основных бассейнов СНГ

Бассейн	Витринит (Vt)	Семивитринит (Sv)	Липтинит (L)	Инертинит (I)
Донецкий, средний карбон	10-95	3-6	1-14	5-14
Донецкий, нижний карбон	45-55	5-7	18-25	22-24
Кузнецкий	20-90	2-25	1-5	5-55
Карагандинский	45-80	5-20	2-12	5-35
О-в Сахалин	85-95	1-2	3-10	1-5
Канско-Ачинский	58-97	1-12	1-5	1-25
Якутский	75-90	1-3	2-5	5-15
Печорский	64-85	5-20	1-5	10-20

Таблица 27

Метаморфизм углей

Вид угля	Стадии метаморфизма*	R_0, %	Ra, усл. ед.
Бурый	О1	Менее 0,30	Менее 58
	О2	0,30-0,39	58-66
	О3	0,40-0,49	67-69

Каменный	I	0,50-0,64	70-76
	I-II	0,65-0,74	77-79
	II	0,75-0,84	80-82
	II-III	0,85-0,99	83-86
	III	1,00-1,14	87-90
	III-IV	1,15-1,29	91-93
	IV	1,30-1,48	94-97
	IV-V	1,50-1,74	98-102
	V	1,75-1,99	103-107
	VI	2,00-2,39	108-114
Антрацит	VII-VIII	2,40-2,99	115-123
	VIII-IX	3,00-3,59	124-131
	IX	3,60-4,49	132-142
	X	4,50 и более	143 и более
Примечание.R – показатель отражения витринита на различных стадиях углеобразовательыого процесса. R_0 – показатель отражения витринита в масле, %. Ra – показатель отражение в воздушной среде, усл. ед. * По И.И. Амосову .			

Угли важнейших месторождений СНГ

В табл. 28 приведены показатели элементного, технического анализа углей и состав золы некоторых углей, торфа и сланцев месторождений СНГ.

Таблица 28

Состав золы некоторых углей, торфа и сланцев

Название	**Содержание в золе, масс. %**									
	SiO_2	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**SO_3**	**P_2O_5**	**K_2O**	**Na_2O**	**MnO**
Торф	9,9–54,6	4,7–43,0	4,4–42,4	4,1–50,8	0,5–1,8	2,5–12,2	До 3	До 3,2	До 1,0	До 0,5
Подмосковные бурые угли	46,0–48,0	26,0–38,4	6,2–17,3	4,2–6,0	0,1–0,7	3,2–4,5	От следов до 10,7	—	—	—
Украинские бурые угли	3,8–66,9	1,1–32,0	2,4–29,7	1,9–35,4	От следов до 8,3	1,9–44,5	От следов до 0,02	—	—	—
Кузнецкие каменные угли	36,4–75,5	14,7–36,4	1,6–16,9	0,2–3,8	0,2–2,1	0,4–3,6	0,1–2,0	—	—	—

Донецкие каменные угли	6,3–60,1	0,4–42,6	2,4–88,5	0,3–47,1	0,0–7,1	0,0–30,0	0,0–29,0	—	—	—
Донецкие антрациты	8,5–51,7	6,2–53,3	13,7–53,4	1,6–32,9	0,1–5,3	—	0,1–0,9	—	—	—
Сапропели	55,93	12,0	13,50	6,70	6,40	—	—	1,82	1,31	1,82
Споровые липтобиолит (среди Подмосковных бурых углей	39,85	28,69	23,89	2,26	0,45	1,01	—	—	—	—
Горючие Эстонские сланцы	28,8–51,6	6,4–11,3	3,6–8,8	26,9–51,8	1,1–2,7	3,6–9,3	—	2,1	6,3	—

Буроугольный битум и воск

Все видовое многообразие воска по производственному критерию можно свести к четырем основным типам:

1) исходный, или сырой, воск, представляющий собой экстракт, извлеченный теми или иными органическими растворителями из битуминозного бурого угля;

2) обессмоленный воск, полученный путем удаления из сырого исходного воска отдельных его компонентов, главным образом смолистой части;

3) рафинированный воск, т.е. осветленный, полученный преимущественно из обессмоленного воска;

4) этерифицированный воск, полученный путем этерификации рафинированного воска моно-, ди- или полиатомными спиртами или их смесями.

Для удобства эти четыре типа восковой продукции было предложено обозначить буквами:

ВБ – воск буроугольный, ВБО – воск буроугольный обессмоленный, ВБР – воск буроугольный рафинированный и ВБЭ – воск буроугольный этерифицированный. Буроугольный воск – продукт непостоянного состава; в зависимости от природы угля, из которого он извлекается, а также параметров экстракции, химический состав и качество воска могут изменяться в широком диапазоне (табл. 29).

Битумы по химической природе представляют собой конгломерат, содержащий восковые кислоты, спирты, эфиры, кетоны, углеводороды, терпеновые и другие соединения (табл. 30).

Внешний вид и свойства битумов резко различны и зависят от условий извлечения их из месторождения (табл. 31).

Таблица 29

Влияние природы растворителя на выход и качество буроугольного битума, извлекаемого из Александрийского бурого угля

	Выход битума (на органическую массу угля), %	Выход битума относительно аналитического содержания его в угле, %	ТК, °С	Содержание, %			Кислотное число, мг КОН/г	Элементный состав битумов (на органическую массу), %			
				воск	смола	зола		С	Н	S	O + N
Ацетон	8,97	43,76	148–151,9	30,11	69,78	0,11	55,14	75,7	10,2	2,2	11,9
Ацетон-бензол (1:1)	15,50	73,41	137–138,3	52,99	46,92	0,09	47,60	75,3	10,5	2,1	11,1
Спирт-бензол (1:1)	19,61	89,34	88,8	67,91	31,69	0,40	41,25	76,7	10,8	2,0	10,5
Дихлорэтан-спирт 3:1	20,16	92,85	91,1	69,35	30,31	0,34	43,39	75,9	10,6	1,9	11,6
5:1	18,89	86,78	89,1	69,31	30,50	0,19	39,87	75,3	10,4	1,8	12,5
Дихлорэта	14,36	64,92	87,8	76,25	23,57	0,18	31,06	80,1	12,3	2,0	5,6
Бензин «галоша»	9,30	44,15	86,4	90,24	9,70	0,06	21,05	80,0	11,0	1,5	7,5

Таблица 30

Соединения, выделенные из битумов бурого угля

Соединение	Химический состав	Молекулярная масса	Тпл, °С
I. Восковые кислоты (содержание в воске 17–19 %)			
	$C_{16}H_{25}O_5$	297	84,4 (75)
Гумусовая	$C_{19}H_{54}O_2$		
Арахиновая	$C_{20}H_{40}O_2$	312,3	75,2
	$C_{21}H_{35}O_7$		≈ 126
Пчелиная	$C_{22}H_{44}O_2$	340,4	80
	$C_{23}H_{46}O_2$		
Лигноцериновая	$C_{24}H_{48}O_2$	368,4	84
	$C_{24}H_{50}O_2$	356	
Церотиновая	$C_{25}H_{50}O_2$	396,4	83,2
	$C_{26}H_{52}O_2$		82
Карбоцериновая	$C_{27}H_{54}O_2$	410,4	87
Геоцериновая	$C_{28}H_{56}O_2$		

Соединение	**Химический состав**	**Молекулярная масса**	**Тпл, °С**
Неомонтановая (н-октокозановая)	$C_{28}H_{52}O_2$	424,4	90,5
Монтановая	$C_{29}H_{58}O_2$	438,5	90,1 (86–86,5
Мелиссиновая	$C_{31}H_{62}O_2$	466,5	92,1
	$C_{32}H_{64}O_2$		
	$C_{47}H_{47}O_2$		
II. Восковые спирты (содержание в воске 3–4 %, иногда — 25 %)			
	$C_{20}H_{40}O_4$	344	224–130
	$C_{21}H_{35}O_7$	399	выше 260
Тетракозанол	$C_{24}H_{49}OH$	356	83
Гексакозанол	$C_{26}H_{53}OH$		79
1-Триаконтанол	$C_{30}H_{61}OH$	438	88
1-Дотриаконтанол	$C_{32}H_{63}OH$		
Битуминол	$C_{32}H_{65}OH$		
III. Вторичные восковые спирты (содержание в воске около 1 %)			
Монтанол	$C_{55}H_{111}OH$		59–60 (66)
IV. Восковые эфиры (содержание в воске около 58–59 %)			
Октакозиловый	$C_{19}H_{41}C(O)OC_{28}H_{57}$		
	$C_{21}H_{45}C(O)OC_{28}H_{57}$		
	$C_{23}H_{49}C(O)OC_{28}H_{57}$		
Октакозилцеротат	$C_{26}H_{55}C(O)OC_{28}H_{57}$		81
Октакозилгидрооксиоктакозанат	$C_{26}H_{55}(OH)C(O)OC_{28}H_{57}$		93
Монтилмонтанат	$C_{28}H_{57}C(O)OC_{29}H_{59}$		89
Церилоктакозанат	$C_{27}H_{55}C(O)OC_{26}H_{53}$		85
Церилмонтанат	$C_{28}H_{55}C(O)OC_{27}H_{55}$		
Тетракозилнеомонтанат	$C_{28}H_{57}C(O)OC_{24}H_{49}$		
V. Кетоны — неомыляемая часть VI. (содержание в воске меньше 10 %)			
	$C_{12}H_{24}O$		
Симонелит	$C_{15}H_{20}$		
Гидрированный сесквитерпен	$C_{15}H_{26}$		155–190
	$C_{15}H_{28}$		230–249
	$C_{16}H_{32}O$		
	$C_{15}H_{30}$		
	$C_{20}H_{34}$		
	$C_{27}H_{64}$		
Гентриаконтан	$C_{32}H_{64}$		68,1
Церотон	$(C_{27}H_{55})_2CO$	59–60	
Монтанон	$(C_{29}H_{59})_2CO$		59,6 (95,5)
	$C_{42}H_{86}O$		
VII. Монтановая смола (содержание в воске до 56 %)			
	$C_9H_{14}O$		
Абиетиновая кислота	$C_{20}H_{30}O_2$		
Монтановая смола	$C_{24}H_{34}O_2$	241	
Бетулин	$C_{30}H_{48}(OH)_2$		254,5

Соединение	Химический состав	Молекулярная масса	Тпл, °С
Аллобетулин	$C_{30}H_{49}O(OH)$		264,5
Оксиаллобетулин	$C_{30}H_{47}O_2(OH)_2$		336–7
Триаконтан	$C_{30}H_{62}$		
	$C_{31}H_{50}O_3$	340	
Дотриаконтан	$C_{32}H_{66}$		

Таблица 31

Характеристика битумов, полученных в различных условиях

Растворитель	Условия извлечения битума	Выход битума, %, на сухую массу	Кислотное число, мг КОН/г	Число омыления, мг КОН/г	Внешний вид и свойства битума
Бутанол	В аппарате Сокслета	11,30	46	130	Темно-коричневый, почти черный. Блестящий с поверхности, твердый, хрупкий. Трудно загорается, при вынесении из пламени гаснет
	В металлическом экстракторе	9,20	31	141	Темно-коричневая, липкая, тягучая масса, измельчению не поддается. Горит коптящим пламенем. Издает приятный цветочный запах
Дихлорэтан	В аппарате Сокслета	7,40	34	92	Коричневый с красноватым оттенком, блестящий с поверхности, с раковистым изломом. Растирается в порошок. Трудно загорается, при удалении из пламени гаснет
Дихлорэтан	В металлическом экстракторе	5,20	20	161	Красновато-бурая масса, мягкая, неотвердевающая, растягивающаяся в эластичные нити. Быстро загорается, горит коптящим пламенем. При горении запах жженой резины
Бензол	В аппарате Сокслета	8,70	36	110	Бурого цвета. Слегка блестящий с поверхности, мажущийся, измельчению не поддается. Трудно загорается. При горении трещит, горящие частицы разбрасываются в разные стороны
	В металлическом экстракторе	6,00	60	189	Лимонно-желтого цвета, клейкая, полужидкая масса, с медленно загустевающей пленкой. Легко загорается, горит коптящим пламенем и дает легкий запах воска

Краткие сведения о зарубежных угольных бассейнах

Более половины запасов углей в США (≈60 %) находятся в западной части страны, в районе Скалистых гор, но главная добыча (≈90 %) сосредоточена в восточных районах, где находятся наиболее крупные бассейны – Пенсильванский, Аппалачский, Иллинойский, Западный – и располагаются мощные промышленные районы.

В Китае преобладают запасы каменных углей, часть из них пригодна для производства кокса, бурых углей мало. Основные месторождения располагаются в северо-восточном и южном районах, прилегающих к побережью Восточно-Китайского моря, и в нижнем течении реки Янцзы.

В Канаде преобладают запасы бурых углей, но довольно значительны запасы коксующихся углей – 283,7 млрд. т. Основные месторождения располагаются в восточных районах, прилегающих к Атлантическому океану, крупные запасы углей находятся на западе страны.

В Европе наиболее крупными запасами углей обладают Германия и Англия.

В Германии в западных регионах находятся в основном запасы каменных углей хорошего качества, на востоке – значительные запасы бурых углей – 49 млрд. т.

В Англии запасы составляют 18,5 млрд. т каменных углей, среди которых преобладают угли низкой и средней стадий метаморфизма.

В Индии запасы углей составляют 125 млрд. т, угли невысокого качества, с высокой зольностью, труднообогатимые.

В Австралии – 97,7 млрд. т бурого и только 16,4 млрд. т каменного угля. Спекающиеся угли расположены на востоке континента. Наиболее крупные месторождения бурых углей находятся в штатах Южный Уэльс и Квинсленд.

В Японии запасы углей невелики – 20 млрд. т, месторождения расположены на островах Хоккайдо и Кюсю. Имеются угли от бурых до антрацитов, коксующихся углей очень мало.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение ……..…… 3

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ……...…… 6

1.1.Характеристика угольных месторождений Западного Казахстана и перспективы их комплексного использования…….……..... 7
1.2.Физико-химический и петрографический состав углей…. 28
1.3.Термодинамика углей и органических соединений, моделирующих структура угля…….……..... 36
1.4.Кинетика гидрогенизации углей…….. 40
1.5. Разработка научно-технических основ процесса……..… 44
1.6.Концепция мультимерного строения органической массы угля……..…..…..... 50
1.7.Структура и свойства органической массы угля…..…….. 53
1.8.Структурные модели угля…….… 55
1.9.Зависимость степени превращения угля от структурных параметров…… 60
1.10.Применение органических соединений и угольных дистиллятов в качестве доноров водорода……..… 65
1.11.Гидрогенизация угля в присутствии нефтяного пастообразователя и химический состав полученных дистиллятов……..…...… 72
1.12.Катализаторы процесса……...… 75
1.13.Гидрогенизация переработка угольных дистиллятов ожижения угля ……..... 78
Литература……... 89

ГЛАВА 2. СВОЙСТВА УГЛЯ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ……..… 99

2.1. Обогощение углей……...… 100
2.2. Отбор и приготовление проб……..… 106
2.3. Физические свойства……...… 107
2.4. Теплофизические свойства……..……..... 111

2.5. Технические методы анализа углей…… 116
2.6.Современные физические методы исследования твердых горючих ископаемых……..…… 125
2.7. Элементный состав угля……....… 127
2.8.Определение молекулярного строения органической массы угля……..…….… 132
2.9. Микро- и макроструктура…….……..……....…. 145
Литература……..…...….. 150

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕЙ ……..…….. 155

3.1.Структурные характеристики твердых горючих ископаемых……...……..... 156
3.2.Химический состав, молекулярная структура и химические свойства углей. Функциональные группы…...… 167
3.3. Химические свойства…….…….. 180
3.4.Надмолекулярная и молекулярная структура углей…..… 203
3.5.Общие сведения об ископаемых углях и методах их переработки…….…..... 218
3.6. Физико-химические свойства и состав углей ….……..… 219
Литература…….…..… 230

ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ УГЛЕЙ МАМЫТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ…… 236

4.1.Определение физико-химических свойств Мамытского угля……..……. 237
4.2.Применение модифицированных железосодержащих катализаторов и предварительного озонирования угля месторождения Мамыт при гидрогенизации ……..…… 243
4.3.Влияние механохимической активации и γ-радиации на глубину каталитической гидрогенизации угля…….…… 252
4.4.Углеводородный состав продуктов каталитической гидрогенизации угля……..... 259
4.5. Кинетика и термодинамика процесса гидрогенизации угля Мамытского месторождения……..… 268

4.6.Исследование кинетики и термодинамики гидрогенизации угля Мамытского месторождения методом равновесно-кинетического анализа……...… 271
4.7.Схема маршрута процесса гидрогенизации Мамытского угля……... 280
4.8.Определить характеристики исходных и гидроочищенных угольных дистиллятов с т. кип. до 180 °С…….…….. 285
4.9.Исследование содержания фракции бензина из угольных дистиллятов ЯМР-методом…… 294
4.10.Определить характеристики исходных и гидроочищенных угольных дистиллятов с т.кип. 180-360 °С…. 303
4.11.Кинетика реакций гидроочистка угольных дистиллятов с т.кип. 180-360 °С …….. 309
4.12.Тепловой эффект реакций гидроочистки угольных дистиллятов с т.кип. 180-360 °С ……...… 316
Литература……...… 322

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ УГЛЕЙ МАМЫТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ…...…… 327

5.1.Определение физико-химических свойств Мамытского угля……..….. 328
5.2.Получение гуминовых кислот и исследование их физико-химических характеристик……... 330
5.3. Гидрирование гуминовых кислот на никель скелетном катализаторе..... 349
Литература……..…… 356

Заключение…… 357

Приложение 1……..…… 361
Приложение 2……..…… 365
Приложение 3……..…… 383
Приложение 4……..…… 391
Приложение 5……..…… 393
Приложение 6……...…… 399
Приложение 7……...…… 402
Приложение 8……...…… 407

Научное издание

Каирбеков Жаксынтай Каирбекович
Есеналиева Маншук Зинуллаевна
Суймбаева Салтанат Маликовна

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БУРЫХ УГЛЕЙ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА

Монография

Издается в авторской редакции

ИБ №15581
В печать подписано 31.01.2025. Формат 60x84 $^{1}/_{16}$.
Бумага офсетная. Объем 27 п.л.
Тираж 500 экз. Заказ №12311.

Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета им. аль-Фараби
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті»

ISBN 978-601-04-6936-5

