

УДК 662.74.314

**П. Л. Фалюшин**, доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник (Институт природопользования НАН Беларуси); **Е. И. Грушова**, доктор технических наук, профессор (БГТУ); **В. М. Дударчик**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник (Институт природопользования НАН Беларуси); **В. М. Крайко**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник (Институт природопользования НАН Беларуси); **А. О. Шрубок**, аспирант (БГТУ)

### СОСТАВ СМОЛЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ ЛЕЛЬЧИЦКОГО УГЛЕПРОЯВЛЕНИЯ

В работе представлены результаты исследования строения, свойств и направлений термохимической переработки бурых углей Лельчицкого углепроявления. Приведены данные по влажности, зольности, выходу летучих веществ, элементному и компонентному составу (гуминовые кислоты и битумы), теплоте сгорания. Установлен выход продуктов термического разложения углей, выполнен элементный и фракционный анализ состава смолы, определено содержание фенолов во фракциях. Показано, что бурые угли существенно отличаются по химическому составу.

The work describes studying of structure, properties and directions of thermal-chemical processing of brown coals of Lechitsky coal exposure. Data on humidity, ash content, volatile substances outcome, element and composition structure (humic acids and bitumens), combustion heat are given. The coals thermal decomposition products outcome has been revealed, elementary and fractional analysis of tar composition has been done, phenols content in fractions has been determined. It is shown that brown coals are substantially different in chemical composition.

**Введение.** Бурые угли Лельчицкого углепроявления существенным образом отличаются от ранее изученных углей Житковичского, Тонезского или Бриневского месторождений. Поэтому разработанные ранее для них рекомендации по использованию в народном хозяйстве не могут быть применимыми без серьезных дополнительных исследований этих углей. Угли Лельчицкого углепроявления отличаются более ранним геологическим периодом своего формирования и в генетическом ряду торф – бурые угли – каменный уголь по ряду показателей, включая степень метаморфизма, ближе к каменным углям.

Лельчицкое углепроявление расположено на западном окончании Южно-Ельской синклинарной зоны. В разрезе бобриковского горизонта на глубинах 70–533 м содержится от одного до семи пластов угля мощностью от 0,5 до 10,4 м. Мощность угленосной толщи изменяется в пределах 4,6–33,6 м. Основной (нижний) угольный пласт расщепляется и замещается прослоями песков и глин. Средняя суммарная мощность пластов углей, по имеющимся данным, составляет 6,7 м. Прогнозные ресурсы составляют 250 млн. т. Площадь – около 42 км<sup>2</sup>. Пласты имеют толщину 1,2–12,2 м, глубина залегания от 95 до 370 м. Прогнозные запасы угля на участке «Северный» около 110 млн. т, площадь 14 км<sup>2</sup>.

**Основная часть.** Всего было исследовано 60 образцов из 6 скважин Северного участка Лельчицкого углепроявления, ориентировочно характеризующего около 15% всего месторождения.

Определение влажности и зольности проводили по ГОСТ 11014-2001 и ГОСТ 11022-95 соответственно. Образцы по влажности являются достаточно однородными и распределяются в диапазоне 5–15%. На долю образцов с содержанием влажности до 10% приходится 42%, до 15%, соответственно, 84%. Распределение по влажности бурых углей независимо от скважины представлено на рис. 1.

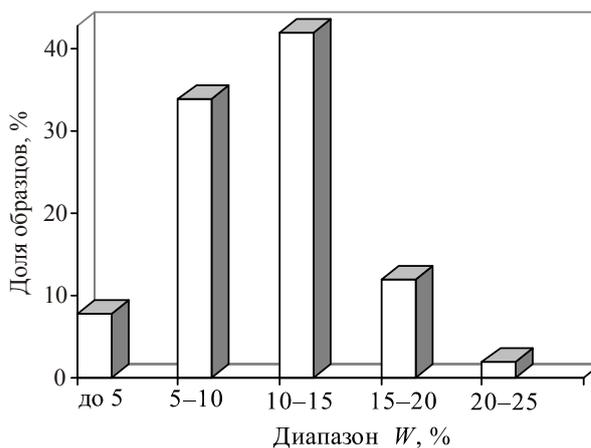


Рис. 1. Распределение образцов бурых углей Лельчицкого углепроявления по влажности

Таким образом, анализ проб бурых углей Лельчицкого углепроявления показал их невысокую естественную влажность, составляющую по всем скважинам в среднем 12,4%, что не требует дополнительной подсушки материала при его использовании в различных вариантах энерготехнологической переработки как при

прямом сжигании, так и с получением жидких или газообразных энергоносителей. Для сравнения, бурые угли Бриневского месторождения в среднем имели влажность около 55%. Согласно действующей классификации по показателю влажности угли Лельчицкого углепроявления относятся к группе БЗ.

Исследованные образцы бурых углей являются более однородными по составу органического вещества. В них по сравнению с Бриневскими бурыми углями практически не встречаются неразложившиеся растительные остатки, органическое вещество более однородно. Диапазон колебаний по зольности очень широк и составляет 9–80%. В целом представленные образцы Лельчицких бурых углей более высокозольны, чем Бриневские. Средняя зольность по исследованному скважинам составила 30%. На рис. 2 представлено распределение всех исследованных образцов по зольности.

Важной характеристикой бурых углей является оценка выхода летучих веществ. Образцы для исследований были выбраны с учетом представительства различных скважин и разной глубины, а также их различной зольности.

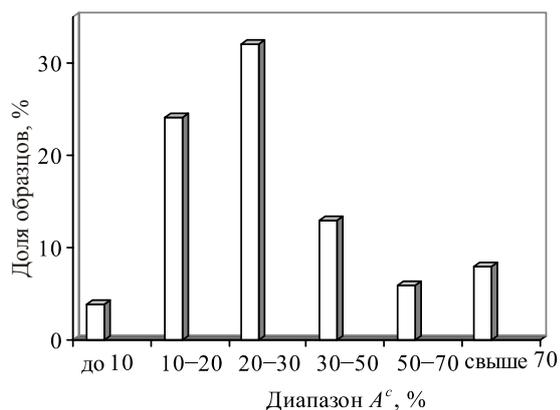


Рис. 2. Распределение образцов бурых углей Лельчицкого углепроявления по зольности

Выход летучих веществ в среднем составляет 33,7%, в пересчете на органическое вещество колеблется в пределах 40–60% со средним значением 43,8%. Для сравнения, аналогичный показатель для бурых углей Бриневского месторождения выше и составил 55%. Сравнение качественных показателей горючей массы бурых углей различных скважин по показателю выхода летучих веществ выявило некоторые различия.

Так, наибольший выход летучих веществ наблюдается из образцов скважины № 8 и в среднем составляет 59,1%. Наименьшее значение аналогичного показателя наблюдается для скважины № 25 – 42,7%. Таким образом, различия составляют около 38%, что указывает на их значимый, неслучайный характер.

Для более глубокой оценки качества бурого угля ряд проб был исследован на элементный состав органической части. Элементный состав определяли на С, Н, N, S, O-анализаторе фирмы ELEMENTAR, модель VARIO EL III. По элементному составу получены следующие данные (табл. 1).

В сравнении с Бриневскими бурыми углями наблюдается более высокая доля содержания углерода, что подтверждает вывод о более глубокой степени метаморфизма органического вещества бурых углей Лельчицкого углепроявления.

Теплоту сгорания определяли на калориметре ИКА С 5003 control (табл. 1). Низшие теплоты сгорания находятся в диапазоне 3800–5100 Ккал/кг на сухое вещество со средним значением 4100 Ккал/кг.

Для определения качественных показателей органического вещества бурых углей был исследован его групповой состав. Из компонентов определено содержание гуминовых кислот и битумов. Гуминовые кислоты определялись по ГОСТ 9517-94.

Таблица 1

**Элементный состав органического вещества и теплота сгорания образцов бурых углей Лельчицкого углепроявления**

Номер пробы	$A^c$ , %	Элементный состав, % на ОВ					$Q_p^p$ , Ккал/кг
		С	Н	N	S	O	
15	25,9	70,5	6,5	1,5	2,4	19,1	4575
22	25,1	70,3	4,3	0,9	1,4	23,1	3940
29	13,5	76,3	5,0	1,1	1,5	16,1	5105
31	12,6	71,4	5,1	1,1	1,5	20,9	–
32	10,1	72,0	4,8	0,9	1,5	20,8	–
43	26,4	72,2	4,4	0,8	1,2	21,4	3890
47	17,8	67,3	4,5	0,9	1,6	25,7	4240
48	29,5	68,6	4,5	1,0	1,7	24,2	3760
51	19,3	70,3	4,7	0,9	1,7	22,4	3620
Среднее значение	19,7	69,3	4,7	1,1	2,0	22,9	4100

Таблица 2

Выход продуктов пиролиза в стационарном слое Лельчицких бурых углей,  $T = 550^{\circ}\text{C}$ 

Номер скв.	Номер пробы	Интервал отбора	$A^c$ угля, %	$A^c$ кокса, %	Выход продуктов пиролиза, %			
					Смола	Подсмольная вода	Полукокс	Газ
8	16	228,8–229,9	27,5	43,4	17,0	7,6	65,7	9,7
	18	233,9–235,0	9,7	24,0	23,0	7,2	56,2	13,6
9	31	379,4–380,4	10,8	29,0	7,6	7,7	72,4	12,3
	33	381,4–382,5	7,5	13,1	9,0	8,6	65,1	17,3
	36	385,4–386,7	18,3	25,4	4,6	4,9	76,4	14,1
11	43	139,0–140,0	15,7	24,4	3,4	4,3	74,1	18,2

Содержание гуминовых кислот бурых углей Лельчицкого углепроявления по скважинам изменяется в пределах 8,2–13,4% со средним значением по всем исследованным образцам 10,4%, содержание битумов составляет 1,3%. Для бурых углей Бриневского месторождения среднее содержание гуминовых веществ составило 58,2%, битумов – 8,1%. Таким образом, по количественному содержанию компонентов органического вещества угли Лельчицкого углепроявления отличаются от углей Бриневского месторождения. Указанные различия компонентного состава свидетельствуют о большей степени метаморфизма углей Лельчицкого углепроявления и по этим показателям, также как и по влажности, могут быть отнесены к технологической группе БЗ.

Проведены исследования по термическому разложению углей. При низкоскоростном пиролизе бурого угля на установке в неподвижном слое топлива до конечной температуры процесса  $550^{\circ}\text{C}$  получены следующие данные (средние из серии опытов в процентах на сухое вещество): выход смолы – 4,0–24,0; пирогенетической воды – 1,2–6,5; полукокса – 61,0–84,1; газа – 7,3–13,9 (табл. 2).

Исследование состава газа показало, что при низких температурах основным компонентом является диоксид углерода (60–80%), с повышением температуры пиролиза его доля закономерно снижается и растет содержание горючих компонентов, среди которых при  $800^{\circ}\text{C}$  преобладают водород и монооксид углерода.

С целью более глубокого изучения состава и свойств смолы бурых углей были получены

4 образца в количествах, достаточных для проведения ряда исследований.

Наработка буроугольной смолы производилась на лабораторной установке по пиролизу бурого угля в стационарных условиях при конечной температуре полукоксования  $550^{\circ}\text{C}$ . В табл. 3 приведены данные по выходу продуктов полукоксования образцов бурых углей. Наибольшие выходы смолы обнаружены в образцах № 12, 16, 18 и 18а, из которых были наработаны партии смолы, достаточные для проведения комплекса специальных анализов, характеризующих ее свойства и компонентный состав. Для более глубокой оценки качества смолы бурого угля ряд образцов был исследован на элементный состав. Образцы смолы длительное время в мягких условиях (слабый нагрев и частое перемешивание) высушивали. Элементный состав определяли на С, Н, N, S, O-анализаторе фирмы ELEMENTAR, модель VARIO EL III. Полученные результаты приведены в табл. 3. Смола состоит из 83–86% углерода, 9–10% водорода. Исключение составляет образец, у которого 14,3% водорода и наименьшее содержание серы (1,3%). По содержанию азота, кислорода и серы остальные образцы различаются незначительно. По теплоте сгорания исследованные образцы близки и составляют диапазон 7200–7700 Ккал/кг.

При анализе смолы, согласно [1], определяют плотность, содержание фенолов, выходы фракций и пека, плотность и показатели преломления фракций смолы и др. Образцы смолы из бурых углей Лельчицкого углепроявления получены впервые и впервые исследован их фракционный состав.

Таблица 3

## Элементный состав смолы бурого угля Лельчицкого углепроявления

Номер пробы	Элементный состав, вес. % на ОВ						$Q$ , ккал/кг
	С	Н	С/Н	N	S	O	
10	84,5	9,8	8,4	1,4	2,2	2,1	7460
12	84,6	10,1	8,2	1,7	2,2	1,4	7280
18	84,7	10,5	6,0	1,6	1,3	1,9	7660
36	83,5	9,4	8,8	1,1	2,5	3,5	7730
33	83,1	9,3	8,8	1,4	2,3	3,9	7780
51	86,9	8,7	10,0	1,6	2,3	0,5	7170

Результаты определения относительной плотности смолы представлены в табл. 4, из которой следует, что несколько большая плотность наблюдается у образца № 12.

Таблица 4  
Относительная плотность смолы

Показатель	Номер образца			
	18	18а	16	12
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	941,16	946,13	945,08	1003,9

Результаты лабораторной ректификации смолы (фракционный состав) представлены в табл. 5.

Сравнение выходов различных фракций буроугольной смолы различных образцов показало существенные различия в их количественном составе. Так, количество легкой фракции в образце № 16 составляет 13,7 мас. %, в то время как у образца № 18 лишь 4,15 мас. %, коли-

чественный выход пека соответственно по указанным образцам 13,1 и 37,6 мас. %.

Так как исследуемые бурые угли ближе по генетической принадлежности к каменным углям, то представляло интерес сравнить их фракционный состав с каменноугольной смолой, для чего в табл. 6 представлен выход фракций из каменноугольной смолы.

Сравнение фракционного состава с аналогичными данными для каменноугольной смолы также показало значительные различия в количественных выходах. Так, буроугольная смола содержит больше легкой фракции (4,1–13,7%) против 0,4–0,5% у каменноугольной, а также антраценовой и поглотительной. В каменноугольной смоле, в свою очередь, несколько большее относительное содержание нафталиновой фракции и значительно больше пека.

В табл. 7 представлено содержание фенолов по фракциям полученных образцов смолы.

Таблица 5

Фракционный состав смолы

Показатель	Номер образца			
	18	18а	16	12
Начало кипения, °С	75	76	81	90
Легкая фракция (н. к. –180°С), мас. %	4,06	6,57	13,67	10,24
Фенольная фракция (180–200°С), мас. %	2,23	3,19	3,89	4,02
Нафталиновая фракция (200–227°С), мас. %	4,56	5,83	5,18	7,16
Поглотительная фракция (227–270°С), мас. %	9,78	9,64	14,07	10,70
Антраценовая фракция (270–360°С), мас. %	38,57	50,11	46,91	64,1*
Пек, мас. %	37,59	18,20	13,07	
Потери, мас. %	3,20	6,46	3,21	3,78

\* Суммарный выход антраценовой фракции и пека

Таблица 6

Выход фракций каменноугольной смолы [2]

Фракция	Пределы выкипания, °С	Выход, % на безводную смолу
Легкая	До 170	0,4–0,5
Фенольная	170–200	2–6
Нафталиновая	200–240	8–12
Поглотительная	240–270	5–9
Антраценовая	270–350	21–24
Пек	Более 350	55–60

Таблица 7

Содержание фенолов во фракциях смолы, мас. %

Фракция	Номер образца			
	18	18а	16	12
Легкая фракция	8,28	1,97	3,26	2,01
Фенольная фракция	36,25	24,99	26,28	15,40
Нафталиновая фракция	22,22	12,05	14,84	35,55
Поглотительная фракция	2,58	3,48	7,03	14,13

Данные по содержанию фенолов во фракциях смолы указывают на существенные расхождения в значениях, что подтверждает неоднородность смолы, полученной из разных образцов. По характеристике отдельных фракций полученной смолы выявлено следующее.

*Легкая фракция смолы.* Содержание более высококипящих компонентов в начальной (до 5% отгона) и хвостовой (более 90% отгона) частях фракции характерно для образца смолы № 18а, а для образца № 12 – в средней части фракции.

*Фенольная фракция.* Начальная фракция образцов № 12 и 16 содержит более высококипящие компоненты, чем образцы № 18 и 18а, а вот в хвостовой фракции более высококипящие компоненты присутствуют в образце № 16.

*Нафталиновая фракция.* Отгон второй половины образца № 16 осуществляется при более высокой температуре, чем образцов № 18, 18а и 12.

*Поглотительная фракция.* Образец № 16 отличается меньшей температурой выкипания начальных отгонов и более высокой температурой кипения 70% и последующих отгонов.

*Антраценовая фракция.* По температурам выкипания образцы можно расположить в следующий возрастающий ряд:  
образец № 16 > образец № 18а > образец № 18.

**Заключение.** Таким образом, анализ экспериментальных данных по составу и свойствам буроугольной смолы Лельчицкого углепроявления показывает, что исследуемые образцы смолы различаются своими качественными показателями за счет различий в химическом и фракционном составе, а также количественными выходами, что указывает на существенные различия в химическом составе самих бурых углей Лельчицкого углепроявления.

#### Литература

1. Химия и переработка угля / под ред. В. Г. Липовича. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
2. Свентославский, В. В. Физическая химия каменноугольной смолы / В. В. Свентославский. – М.: Издатинлит, 1958. – 370 с.
3. Чистяков, А. Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол / А. Н. Чистяков. – Челябинск: Metallургия, 1990. – 158 с.
4. Химическая технология твердых горючих ископаемых / под ред. Макарова Г. Н. [и др.]. – М.: Химия, 1986. – С. 64–69.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ. Проект № Х09М-002 от 15 апреля 2009 г.

Поступила 21.02.2011