

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ім. Л.М.ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

ШЕВКОПЛЯС Володимир Миколайович

ВИВЧЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПЕРЕБІГУ ПІРОЛІЗУ
ВУГІЛЛЯ НИЗЬКОГО І СЕРЕДНЬОГО СТУПЕНЯ
МЕТАМОРФІЗМА В ПРИСУТНОСТІ НЕОРГАНІЧНИХ
СПОЛУК

02.00.13 Нафтохімія та вуглехімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Донецьк - 1997



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України.

Науковий керівник – доктор технічних наук, професор
Саранчук Віктор Іванович

Офіційні опоненти – доктор технічних наук, с.н.с.
Білецький Володимир Стефанович
кандидат хімічних наук, с.н.с.

Кучеренко Володимир Олександрович

Провідна організація – Донецький державний університет
Міністерство освіти України, м. Донецьк.

Захист відбудеться " 10 " вересня 1997 р. о ____ год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 06.10.01 в Інституті
фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН
України /340114, м. Донецьк, вул. Р.Люксембург, 70/.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту
фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН
України / 340114, м.Донецьк, вул. Р.Люксембург, 70/.

Автореферат розісланий " 4 " листопада 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, доктор хімічних наук

О.М.Шендрік

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ. В умовах дефіциту нафти та газу, що негативно впливає на економічний стан в Україні виникла необхідність пошуку нових альтернативних джерел енергозабезпечення.

Одним з перспективних шляхів комплексної переробки твердих горючих копалин /ТТК/ є їх піроліз в присутності неорганічних речовин. Цей напрямок дозволяє значно розширити сировинну базу вуглехімії за рахунок використання у процесі переробки твердих копалин різного ступеня метаморфізму /від бурого вугілля до антрацитів/. В першу чергу можливо використовувати буре вугілля Дніпровського басейну, а також довгополум'яне та газове вугілля Донбасу, що мають значні поклади. Проте систематичних досліджень у цьому напрямку немає. В літературі відсутні роботи по встановленню загальних закономірностей піролізу вугілля в ряду метаморфізму в присутності неорганічних речовин різних класів. Знання структурних особливостей вугілля, що використовується, а також імовірних шляхів взаємодії хімічних реагентів з органічною масою вугілля /ОМВ/ дозволять цілеспрямовано керувати процесом перетворення ТТК у необхідні синтетичні продукти.

Робота виконана згідно з планом науково-дослідних робіт відділу хімії вугілля ІнФОВ ім. Л.М.Литвиненка НАН України за темами: "Розробка нових засобів комплексної переробки бурого та солоного вугілля" /№ держ.реєст. 01900010158/, "Удосконалення і розробка дослідно-промислових методик отримання коксу із шихти з підвищеним вмістом вугілля, що не спікається" /№ держ.реєст. 01900048430/, "Вивчення складу та пошук шляхів переробки рідких і газоподібних продуктів піролізу низькометаморфізованого вугілля" /№ держ.реєст. 0195V009162/.

ЛІТВІНЕНКО В. В. Стефаніка
АН України

МЕТА РОБОТИ. Встановлення загальних закономірностей активованого піролізу вугілля низького і середнього ступеня метаморфізму та різного генезису, дослідження структурних особливостей вугілля і зміни його структури на стадії імпрегнування розчинами деяких речовин лужного та кислотного характеру, а також кількісна і якісна характеристика рідких, газоподібних та твердих продуктів активованого піролізу вугілля.

НАУКОВА НОВИЗНА. Показано, що імпрегнування вихідного вугілля неорганічними речовинами веде до зміни структурних параметрів $/L_c, L_a/$ та зниження показника $/h/\ell_{002}/$ у 2-3 рази, що свідчить про значне розпорядкування загальних елементів структури вже на стадії підготовки вугілля до піролізу. Встановлені закономірності зміни структури твердого залишка вихідного і активованого вугілля в інтервалі температур піролізу 500-700 °С, що свідчить про перебіг конденсаційних процесів і утворення ароматичних фрагментів, які розташовуються лінійно-уздовж у "загальній структурній одиниці" вугілля, внаслідок чого покращуються пластометричні показники дослідженого вугілля та підвищується їх здатність до спікання. Знайдена залежність вихіда рідких продуктів піролізу від структурних показників вихідного та імпрегнуваного вугілля. Запропоновано загальні маршрути активованого піролізу дослідженого вугілля.

ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ. Результати структурних досліджень розширюють уявлення про структурну реорганізацію вугілля під впливом неорганічних речовин різних класів, що дозволяє цілеспрямовано впливати на поведінку органічної маси в процесі піролізу, і при цьому змінювати кількість і якість продуктів різного агрегатного стану та призначення. Запропоновано засіб комплексної переробки низькометаморфізованого вугілля, що дозволяє отримати з 1 т УМВ до 40-45 % рідких продуктів. Запропоновано засоби

отримання якісного півкоксу та коксу із вугільної шихти, яка містить до 60 % вугілля, що не здатне до спікання.

АПРОБАЦІЯ РОБОТИ. Основні результати роботи були подані на I Всесоюзній науково-технічній конференції "Підвищення ефективного використання палива в енергетиці, промисловості і на транспорті" /Київ, 1989 р./; Всесоюзній науково-практичній конференції "Створення високоефективних процесів переробки і використання твердих горючих копалин, отримання альтернативних моторних палив і нафтохімічних продуктів з вугілля" /Донецьк, 1989 р./; III З'їзді "Карбохімія" /Росток, Німеччина, 1990 р./; УП Нафтохімічному симпозиумі /Київ, 1990 р./; IX Всесоюзній геологічній вугільній нараді "Ресурси, якість, комплексне використання вугілля. Екологія" /Ростов-на-Дону, Росія, 1991 р./; Всесоюзній конференції "Сучасні проблеми геології і геохімії твердих горючих копалин" /Львів, 1991 р./; II Інтернаціональній конференції "Каталіз і адсорбція в процесах переробки палива та охорона навколишнього середовища" /Вроцлав, Польща, 1996 р./.

ПУБЛІКАЦІ. За матеріалами дисертації надруковано 15 статей та тези 10 доповідей на конференціях, отримано 3 авторських свідоцтва на винаходи.

СТРУКТУРА І ОБСЯГ РОБОТИ. Дисертація викладена на 183 сторінках друкованого тексту і складається з вступу, чотирьох розділів, висновків і додатка, переліку цитованої літератури з 147 найменувань, містить 23 таблиці та 44 малюнків.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

I. Стан питання /огляд літератури/.

Проведено аналіз вітчизняних та світових досліджень з питань складу, властивостей і структурних особливостей вугілля різного ступеня метаморфізму. Описано сучасні уявлення про струк-

туру вугілля в ряду метаморфізму. Проаналізовано дані про вплив фізико-хімічних параметрів на термічну деструкцію вугілля різного ступеня метаморфізму. Проведено огляд літературних джерел по вивченню впливу неорганічних речовин на піроліз, а також на здатність вугілля до спікання та коксування.

2. Експериментальна частина.

У якості об'єкту дослідження було використано вугілля різного ступеня метаморфізму /табл.І/.

Таблиця І. Характеристика вихідного вугілля.

Родовище, шахта	Пласт	Марка вугілля	Технічний аналіз, %				Елементний аналіз, % на <i>daf</i>			R _o
			W ^a	A ^d	S ^d	V ^{df}	C	H	O+N	
Олександрійське Україна	-	Б	50	14,9	3,4	62,0	64,3	6,1	26,2	0,35
"KWB Turgów" Польща		Б	51	10,4	3,1	59,0	71,0	5,0	20,9	0,38
"Новомосковське"	C ₁	БД	9,9	6,8	1,3	45,0	74,9	5,3	18,5	0,45
"Кураховська"	l ₄	Д	3,0	5,3	1,0	57,0	79,0	5,1	14,9	0,66
"Кураховська"	l ₂	Д	1,9	8,6	5,6	43,0	76,2	5,2	13,0	0,52
"Лідиївська"	l ₃	Д	1,6	8,4	2,3	38,0	82,2	5,4	10,1	0,82
"Лідиївська"	l ₁	Г	1,2	3,8	1,0	35,0	82,7	5,3	11,0	0,86
"Комсомолець"	m ₆ ²	Ж	0,6	18,0	5,0	33,0	87,2	5,5	2,3	0,96

Імпрегнування вугілля проводили І М розчинами КОН /ч.д.а. - ГОСТ 8677-76/, HCl /х.ч.-ГОСТ 3118-77/ або H₂O у ваговому співвідношенні 2:1 в.ч. /вугілля-розчин/. Наважку вугілля /фракція < 0,5 мм/ змішували з розчином неорганічної речовини. Отриману суміш поміщали у автоклав, вакуумували і нагрівали до необхідної температури зі швидкістю 10 °C/хвл. Піроліз вугілля проводили в інтервалі температур 200-900 °C. Структурні параметри вугілля, кінетичні характеристики процесу, кількісний і якісний склад газоподібних, рідких та твердих продуктів піролізу вивчали методами рентгеноструктурного аналізу /РСА/ і дериватографії, газової

хроматографії ІЧ-, ПМР- і ЕПР-спектроскопії. Пластометричні показники вугілля визначали методом Сапожнікова /ГОСТ ІІ86-62/, міцносні характеристики методами Грязнова /ГОСТ 952І-74/ і Гінсбурга.

3. Основні результати роботи.

Таблиця 2. Структурні показники вугілля, імпрегнованого неорганічними речовинами.

Активуюча речовина	$d_{сгг}$ нм	$d_{дл}$ нм	\bar{L}_c нм	\bar{L}_a нм	h/l 002	h/l 01	S_{002} у.е.	n
буре вугілля								
вихідне	0,387	0,520	1,42	2,29	0,97	1,00	71,0	4,67
H ₂ O	0,387	0,520	1,37	3,12	0,92	0,93	71,9	4,54
СаО	0,387	0,520	1,14	3,13	0,52	0,67	74,0	3,95
КОН	0,387	0,520	0,94	3,08	0,35	0,24	80,3	3,43
НСІ	0,387	0,520	1,35	2,87	0,80	0,73	72,2	4,49
жирне вугілля								
вихідне	0,365	0,510	2,32	2,48	1,26	0,87	62,6	7,36
H ₂ O	0,365	0,510	1,73	2,81	1,17	0,83	66,2	5,74
СаО	0,365	0,510	1,59	2,66	0,80	0,64	66,6	5,36
КОН	0,365	0,510	1,63	2,32	0,64	0,47	66,8	5,47
НСІ	0,365	0,510	1,90	2,81	1,05	0,73	64,3	6,21

Із табл.2 видно, що вже на стадії імпрегнування неорганічними речовинами суттєво впливають на структуру вихідного вугілля, але активуюча дія хімічного домішка визначається природою неорганічної речовини. Зниження показника h/l_{002} у 2,7 рази для бурого і у 2,0 рази для жирного вугілля в присутності КОН вказує на значне розпорядкування загальних елементів їх структури. Збільшення показника \bar{L}_a у імпрегнованого вугілля у 1,2-1,4 рази в порівнянні із вихідним свідчить про укрупнення пакету у продольному напрямку при одночасному зменшенні товщини поліаренових пакетів / \bar{L}_c /.

Очевидно, при взаємодії КОН із вугіллям відбувається лужний гідроліз відповідних елементів ОМВ, при якому розриваються С-О-С і С-С полярізовані зв'язки, на що вказує зниження інтен-

сивності смуг поглинання при 1710 і 1270 cm^{-1} на ІЧ-спектрах імпрегнованого вугілля. Одночасно відбувається ліквідація Н-зв'язків за рахунок заміщення водня у COOH -і OH - групах на іони лужного металу K^+ , про що свідчать зниження інтенсивності смуг поглинання при 3400 і 1170-1100 cm^{-1} .

При взаємодії з CaO також перебігає лужний гідроліз, проте менш сильний, що обумовлено властивостями реагенту. У даному випадку руйнування міжшарових Н-зв'язків відбувається за рахунок утворення COOCa - і OSa -комплексів /зниження інтенсивності смуг поглинання при 3400, 1710 і 1270-1100 cm^{-1} /.

Розвпорядкування структури вугілля при взаємодії HCl з OMB відбувається за рахунок руйнування C-C і органімінеральних зв'язків, а також усунення катіон-комплексуютьвачів, про що свідчить зменшення інтенсивності смуг поглинання при 940-920, 790-690 і 540-470 cm^{-1} .

Проведеними дослідженнями /рис.1-2/ встановлено, що вивчені неорганічні речовини активують деструкцію дослідженого вугілля. Показано, що незалежно від метаморфізму вугілля і температури піролізу ступінь перетворення OMB у рідкі та газоподібні продукти активованого вугілля значно більша, ніж у вихідного. Найбільший активуючий вплив на деструкцію OMB має KOH , використання якого збільшує вихід рідких продуктів у 1,5-2,0 рази проти вихідного /рис.1/. Крім того, активація вугілля веде до зниження початкової температури деструкції OMB , а також сприяє зміщенню температури найбільш інтенсивного розпаду OMB у низькотемпературну область на 50 $^{\circ}\text{C}$ /рис.2/.

Знайдена зворотньопропорційна залежність між вихідом рідких продуктів піролізу /при 500 $^{\circ}\text{C}$ / і показником h/ℓ_{002} вихідного та імпрегнованого неорганічними речовинами вугілля. Отримані дані добре корелюють з даними термогравіметричного аналізу.

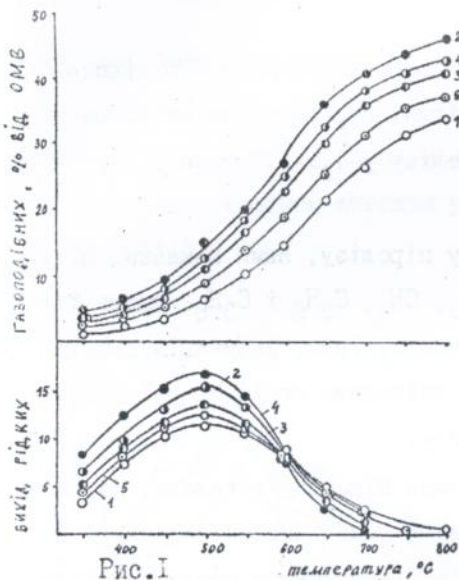


Рис. 1

температура, °С

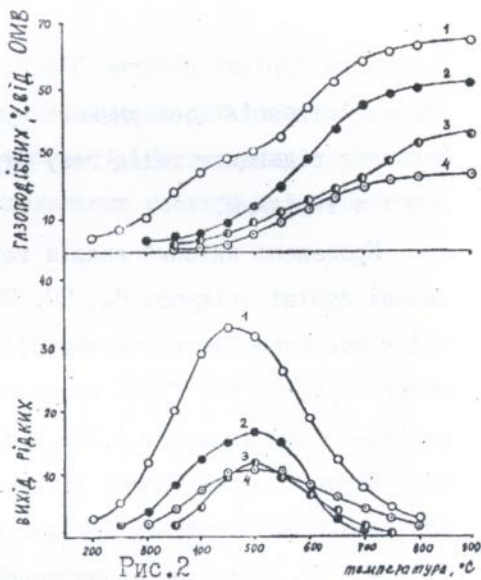


Рис. 2

температура, °С

Рис. 1 Залежність утворення рідких та газоподібних продуктів піролізу із довгополум'яного вугілля від температури: 1-вихідне, 2-активоване КОН, 3-НСІ, 4-СаО, 5-Н₂О

Рис. 2 Закономірності утворення рідких та газоподібних продуктів піролізу із вугілля різного ступеня метаморфізму: 1-буре, 2-довгополум'яне, 3-газове, 4-жирне

Встановлено, що активація дослідженого вугілля неорганічними речовинами веде до зниження ефективною енергії активації $E_{\text{еф.}}$ процесу піролізу у 1,5-2,0 рази в інтервалі температур основного термічного розкладу ОМВ. Із зростанням ступеня метаморфізму вугілля значення $E_{\text{еф.}}$ зростає і дорівнює для вихідного вугілля 40, 73 і 86 кДж/моль, а для активованого КОН 27, 42 і 48 кДж/моль відповідно.

Вивчено закономірності утворення газу піролізу із вихідного і активованого вугілля в залежності від температури. Визначено, що найбільша кількість газу утворюється із бурого вугілля, і при піролізі до 800 °С його кількість досягає 400 л/кг ОМВ. Із зростанням метаморфізму вугілля вихід газу піролізу зменшується і при піролізі до 800 °С для солоного, довгополум'яного, газового

і жирного вугілля досягає 310, 246, 226 і 212 л/кг ОМВ відповідно. Активація дослідженого вугілля неорганічними речовинами дозволяє підвищити вихід газу піролізу у 1,2-1,3 рази у порівнянні з вихідним.

Проведено якісний аналіз газу піролізу, який показав, що усі газові суміші вміщують H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 і C_3H_8 , проте їх кількість визначається метаморфізмом вугілля. Активація дослідженого вугілля KOH і HCl дозволяє збільшити вихід H_2 у 1,7-1,8 разів, а вуглеводнів у 1,3-1,4 разів.

Вивчення фракційного складу смол піролізу показало, що із зростанням метаморфізму вугілля вихід низькокиплячої фракції А /до 200 °С/ смоли дещо знижується за виключенням смоли із жирного вугілля. Активація вугілля неорганічними речовинами здатна впливати на фракційний склад смол піролізу із дослідженого вугілля. Також знайдена різниця у елементному складі досліджених смол.

Аналіз І4-спектрів досліджених смол показав, що вони мають смуги поглинання, характерні для аліфатичних $/CH_3-$, $CH_2=$, $CH\equiv/$ і ароматичних $/C-C$, $C-N/$ зв'язків, а також зв'язків, характерних для кисневовмісних груп $/C=O$, $O-N/$. Кількість смуг поглинання, їх розміщення і інтенсивність залежать від метаморфізму вугілля, температури кипіння фракцій та природи активуючої речовини.

Співвідношення долі ароматичних $/Нар./$ і аліфатичних $/Нал./$ протонів у фракціях досліджених смол визначали методом ПМР-спектроскопії. Показано, що використання хімічних речовин веде до їх перерозподілу у фракціях смол піролізу. Встановлено, що активація вугілля KOH дозволяє отримувати смоли з більшим вмістом $Нар$.

Методом ЕПР-спектроскопії вивчені тверді залишки піролізу дослідженого вугілля у інтервалі температур 350-800 °С. Експериментально встановлено, що концентрація парамагнітних центрів

/ПМЦ/ термообробленого вугілля вища за вихідне.

Знайдена близька до симбатної залежність між вихідом рідких продуктів піролізу та зміною концентрації ПМЦ з температурою, яка обумовлена значним внеском радикальних реакцій в процесі піролізу /рис.3/.

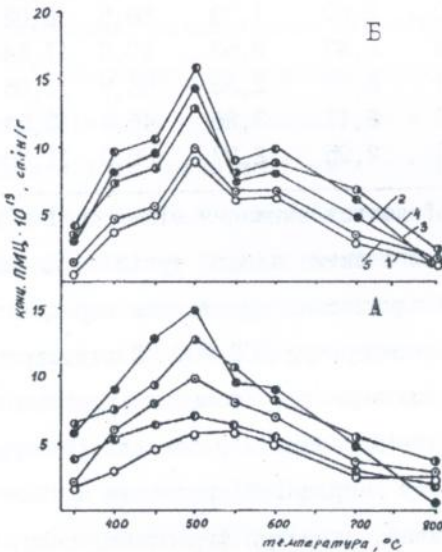


Рис.3 Залежність конц.ПМЦ у твердих залишках піролізу із вихідного /А/ та активованого КОН /Б/ вугілля від температури: 1-буре, 2-солоне, 3-довгопопудум"яне, 4-газове, 5-жирне

Показано, що активація дослідженого вугілля неорганічними речовинами сприяє як зростанню концентрації ПМЦ у 1,5-2,0 рази порівнянні із вихідним вугіллям, так і зміщенню максимуму їх концентрації у твердих залишках піролізу бурого і солоного вугілля, а також зміщенню максимального виходу рідких продуктів у низькотемпературну область на 50 $^{\circ}\text{C}$.

Проведеними дослідженнями встановлено, що усі активатори мають однаковий характер підвищення міцності твердих залишків піролізу в інтервалі температур 500-700 $^{\circ}\text{C}$, яке свідчить про домінування процесів конденсації дуже вдало реєструємих методом РСА /табл.3/.

Таблиця 3. Структурні показники твердих залишків піролізу жирного вугілля, активованого неорганічними речовинами /час процесу - 1 год./

Активуюча речовина	Температура °С	d_{002} , нм	\bar{L}_c , нм	\bar{L}_a , нм	h/l 002	S_{002} у.е.	n
вихідне	500	0,350	3,02	2,48	2,30	61,0	9,63
"-	700	0,342	2,40	2,60	1,73	68,5	8,02
КОН	500	0,342	3,88	2,47	2,52	57,0	11,34
"-	700	0,342	3,71	3,02	2,33	56,9	11,85
НСІ	500	0,342	4,29	2,17	3,26	46,5	13,54
"-	700	0,342	3,55	2,95	2,27	58,5	11,38

У процесі піролізу спостерігається зниження міжшарової відстані d_{002} як для вихідного, так і активованого вугілля. Деяке зниження товщини пакету / \bar{L}_c / з одночасним зростанням середнього діаметру шару / \bar{L}_a / в інтервалі температур 500-700 °С підтвержує перебіг реакцій структурування, що веде до утворення ароматичних фрагментів, які розташовуються лінійно-уздовж у "загальній структурній одиниці" вугілля. При цьому неорганічні реагенти приймають участь в утворенні поліконденсованих структур фуранового типу, які відіграють провідну роль в процесі карбонізації вугілля.

Таким чином, структурні зрушення, які відбулися у вихідному вугіллі на стадії імпрегнування неорганічними речовинами не тільки полегшують деструкцію ОМВ в процесі піролізу, але також передухвалюють перебіг реакцій структурування, що дозволяє цілеспрямовано впливати на поведінку вугілля при термодеструкції.

На базі літературних даних та отриманих результатів досліджень було розроблено перспективні засоби одержання облагороджених вуглецевих продуктів різного агрегатного стану.

ВИСНОВКИ

1. Методом РСА визначені загальні структурні параметри вугілля низького і середнього ступеня метаморфізму та різного ге-

незісу. Показано, що імпрегнування вугілля неорганічними речовинами веде до зміни структурних параметрів / \bar{L}_c , \bar{L}_a /, та зниження показника / h/ℓ_{CO_2} / у 2-3 рази, що свідчить про значне розвпорядкування загальних елементів структури вже на стадії підготовки вугілля до піролізу. Запропоновано імовірні маршрути реакцій взаємодії вивчених реагентів з ОМВ на стадії імпрегнування та в процесі активованого піролізу вугілля.

2. Показано, що піроліз дослідженого вугілля в присутності неорганічних речовин перебігає з більшою швидкістю, а глибина конверсії їх органічної маси у рідкі і газоподібні продукти збільшується у 1,5-2,0 рази. Активація дослідженого вугілля неорганічними речовинами веде до зниження Е еф. у 1,5-1,8 разів.

3. Знайдена зворотньопропорційна залежність між виходом рідких продуктів піролізу при температурі 500 °С і показником h/ℓ_{CO_2} вихідного та імпрегнованого неорганічними речовинами вугілля, що дозволяє прогнозувати хід їх термодеструкції. Показано, що активований піроліз /до 800 °С/ дозволяє збільшити у складі газу кількість H_2 у 1,7-1,8, а вуглеводнів у 1,3-1,4 разів. Використання хімічних реагентів веде до перерозподілу Нар. і Нал. протонів у фракціях смол піролізу.

4. Встановлені закономірності структурної перебудови дослідженого вугілля в інтервалі температур піролізу 500-700 °С. Активація вугілля реагентами сприяє збільшенню кількості ПМЦ у 1,5-2,0 рази, а також зміщенню максимуму їх концентрації в твердих залишках піролізу /як і максимального виходу рідких продуктів/ у низькотемпературну область на 50 °С.

5. Показано, що активація вугілля HCl дозволяє підвищити товщину пластичного шару газового і жирного вугілля на 15-20 %, та збільшити міцність твердого залишку відповідно з 64 до

84 % і з 92 до 94 %. На базі проведених досліджень запропоновано перспективні засоби отримання синтетичних рідких, газоподібних та твердих продуктів із вугілля, що не здатне до спікання та коксування.

Основний зміст дисертації викладено у роботах:

1. Влияние температуры на парамагнитные свойства бурьих углей, обработанных щелочами или кислотами /Саранчук В.И., Тамко В.А., Шевкопляс В.Н., Лукьяненко Л.В. //Химия твердого топлива, 1987. - №4.-С.14-18.
2. Тамко В.А., Шевкопляс В.Н. Исследование закономерностей процесса и продуктов, полученных при термической деструкции модифицированных бурьих углей //Сб.научн.трудов. Физико-химическая активация углей.-Киев: Наукова думка, 1989.-С.51-64.
3. Жидкие продукты термодеструкции буроугольной пыли в присутствии неорганических веществ /Саранчук В.И., Тамко В.А., Шевкопляс В.Н., Плотникова Л.А. //Информационный бюллетень по новым методам утилизации углей, Главный институт горного дела, Катовице, Польша, 1987-2/32, 1988-1/33.-С.35-46.
4. Термическая деструкция соленых углей Западного Донбасса, предварительно обработанных растворами неорганических веществ/ Саранчук В.И., Тамко В.А., Шевкопляс В.Н., Шендрик Т.Г. //Химия твердого топлива.-1990.-№2.-С.29-36.
5. Состав жидких продуктов термической деструкции соленых углей, обработанных растворами щелочей или кислот /Тамко В.А., Саранчук В.И., Шевкопляс В.Н., Плотникова Л.А. // Химия твердого топлива, 1990.-№4.-С.26-32.
6. Саранчук В.И., Тамко В.А., Шевкопляс В.Н. Влияние кислотной и щелочной модификации бурого угля на процесс спекания буроугольного полукокса //Сб.научн.трудов. Химия и физика угля.-Киев: Наукова думка, 1991.-С.23-30.

7. Активирующее влияние водных растворов неорганических щелочей и кислот на процесс пиролиза газовых углей /Тамко В.А., Саранчук В.И., Шевкопляс В.Н., Карпужин Е.А., Квасов А.В., Лукьяненко Л.В. //Химия твердого топлива.-1992.-№2.-С.48-57.
8. О возможностях использования низкосортных углей для получения кокса и полукокса /Тамко В.А., Шевкопляс В.Н., Карпужин Е.А., Квасов А.В. //Кокс и химия.-1992.-№4.-С.24-27.
9. Изучение закономерностей протекания процесса термодеструкции соленых углей, модифицированных водными растворами неорганических кислот и щелочей /Тамко В.А., Саранчук В.И., Шевкопляс В.Н., Лагунов В.А., Симонова В.В. //Сб.научн.трудов. Физико-химические свойства угля.-Киев: Наукова думка, 1992.-С.32-43.
10. Влияние органических пероксидов на процесс термодеструкции бурых углей /Тамко В.А., Саранчук В.И., Шевкопляс В.Н., Туровский Н.А. //Сб.научн.трудов. Термодеструкция угля.- Киев: Наукова думка, 1993.-С.3-12.
11. Тамко В.А., Шевкопляс В.Н. Изучение состава и свойств жидких продуктов пиролиза бурых углей /на примере месторождений Польши//Геология и геохимия горючих ископаемых, 1995.-№1-2.-С.93-99.
12. Тамко В.А., Шевкопляс В.Н. Влияние неорганических щелочей и кислот на пиролиз бурых углей /на примере месторождений Польши//Геология и геохимия горючих ископаемых.-1995.-№1-2.-С.99-107.
13. Тамко В.А., Шевкопляс В.Н. Влияние неорганических щелочей и кислот на выход и состав жидких продуктов пиролиза низкометаморфизованных углей //Химия твердого топлива.-1995.-№5.-С.67-77.
14. Tamko V.A., Shevkoptyas V.N. Catalytic influence of inorganic substances on the pyrolysis of different rank coals //Proc. of 11 International Conference Catalysis and Adsorption in Fuel Processing and Environmental Protection.- Wroclaw, Poland.-1996.-P.227-232.

15. Безотходная переработка бурого угля Александрийского месторождения /Тамко В.А., Шевкопляс В.Н., Саранчук В.И., Бутхареит Л.В., Носик В.Н. //Уголь Украины.-1996.-№9.-С.16-20.
16. А.С. 1562352 СССР, МКИ С 10 9/02 Способ переработки бурого угольной пыли /Тамко В.А., Саранчук В.И., Шевкопляс В.Н., Туровский Н.А., Опейда И.А. -№ 4453040/31-26; Заявлено 22.04.88; Оpubл. 1990.-Бюл.№ 32.10с.
17. А.С. 1663015 СССР, МКИ С 10 57/04 Способ получения кокса /Тамко В.А., Саранчук В.И., Шевкопляс В.Н. -№ 4386490/26; Заявлено 29.02.88. Оpubл. 1991.-Бюл.№ 26.-12с.
18. А.С. 1748434 СССР, МКИ С 10 57/08 Способ подготовки угольной шихты к коксованию /Тамко В.А., Саранчук В.И., Шевкопляс В.Н., Карпучин Е.А., Квасов А.В., Кауфман С.И.-№ 4826868/26; Заявлено 04.04.90.-Оpubл.1992.-12с.

ABSTRACT. Shevkoptyas V.N. A study of pyrolysis course regularities of low and middle rank coals in the presence of inorganic compounds. Thesis, Candidate of Sciences (Chemistry), Speciality - Oil Chemistry and Coal Chemistry. L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of Sciences of Ukraine, Donetsk, 1997.

General regularities of activated pyrolysis of low and middle rank coals and different genesis ones have been established. It has been shown that impregnation by compounds of alkaline and acidic character results to change of the coal structural organization and favorises easing of destruction of their organic mass in the process of pyrolysis. In this case the depth of COM conversion into liquid and gaseous products is increased in 1,5-2,0 times. Qualitative analysis of liquid, gaseous and solid products of activated pyrolysis has been carried out. Probable itineraries of interacting of principal structural

fragments of coal on the stage of impregnation and in the process of pyrolysis have been determined. Perspective ways of the obtaining of improved carbon products of different aggregate state have been proposed.

АННОТАЦІЯ. Шевкопляс В.Н. Изучение закономерностей протекания пиролиза углей низкой и средней стадии метаморфизма в присутствии неорганических соединений. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия и углехимия. Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, 1997.

Установлены общие закономерности активированного пиролиза углей низкой и средней стадии метаморфизма и разного генезиса. Показано, что импрегнирование веществами щелочного и кислотного характера приводит к изменению структурной организации углей и способствует облегчению деструкции их органической массы в процессе пиролиза. При этом глубина конверсии ОМУ в жидкие и газообразные продукты увеличивается в 1,5–2,0 раза. Проведен качественный анализ жидких, газообразных и твердых продуктов активированного пиролиза. Определены вероятные маршруты взаимодействия указанных неорганических веществ с основными структурными фрагментами углей на стадии импрегнирования и в процессе пиролиза. Предложены перспективные способы получения обогащенных углеродных продуктов различного агрегатного состояния.

Ключові слова: структура вугілля, імпрегнування лугами та кислотами, піроліз, рідкі і газоподібні продукти, твердий залишок.

433719

AB 38.324