

COAL RAW BASE OF COKE-CHEMICAL PRODUCTION OF METINVEST HOLDING, LLC: SITUATION AND PERSPECTIVES OF DEVELOPMENT

© Popov E.S., Gavrilyuk V.I. (METINVEST HOLDING, LLC), Kovalev E.T., Doctor of Technical Sciences, Drozdniuk I.D, PhD in technical sciences, Bidolenko N.B. (SE "UKHIN")

The analysis of a situation and perspectives of development of coal raw material base of coking of the enterprises of METINVEST HOLDING, LLC has been presented. Its inter-basin character for all coke-chemical productions of Ukraine has been justified, both now and in the future. It is shown that, given the complexity of the formation and logistic support of the coal coking feedstock, blast furnace coke produced by the company's enterprises, is characterized by good quality indicators and high mechanical and thermomechanical strength.

Keywords: coal, coke, inter-basin feedstock, reactivity, pulverized coal.

УДК 552.574: 66.094.7: 543.442.3

РЕОРГАНИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ ПРИ ИМПРЕГНИРОВАНИИ ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ

© В.А. Кучеренко¹, *Ю.В. Тамаркина², И.Б. Фролова³, М.И. Чернышова⁴, В.А. Саберова⁵

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, 02160, г. Киев, ул. Харьковское шоссе, 50, Украина

¹Кучеренко Владимир Александрович, докт. хим. наук, ст. науч. сотр., ведущий научный сотрудник отдела химии угля, e-mail: v.o.kucherenko@nas.gov.ua

²Тамаркина Юлия Владимировна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., старший научный сотрудник отдела химии угля, e-mail: tamarkina@nas.gov.ua

³Фролова Ирина Борисовна, канд. хим. наук, научный сотрудник отдела химии угля, e-mail: i.b.frolova@nas.gov.ua

⁴Чернышова Марина Ивановна, младший научный сотрудник отдела химии угля, e-mail: samoi_mi@mail.ru

⁵Саберова Виктория Александровна, ведущий инженер отдела химии угля, e-mail: saberova@nas.gov.ua

Исследованы изменения надмолекулярной структуры и парамагнитных свойств каменных углей ($C^{daf} = 80-92\%$) разной степени метаморфизма (СМ) при импрегнировании гидроксидом калия при соотношениях $KOH/уголь R_{KOH} \leq 15$ ммоль/г. На примере длиннопламенного угля ($C^{daf}=80\%$) установлено, что увеличение количества щелочи (до $R_{KOH}=10$ ммоль/г) вызывает рост межслоевого расстояния, числа полиареновых слоев, высоты и объема кристаллитов. Оценены изменения этих величин с возрастом СМ. Щелочная обработка вызывает увеличение (на 6-27 %) концентрации неспаренных электронов, что доказывает контакт KOH с радикалами на молекулярном уровне. Результаты интерпретированы в рамках модели интеркалирования KOH в уголь, вызывающего реорганизацию пространственного каркаса.

Ключевые слова: уголь, щелочное импрегнирование, изменение структуры.

Термолиз импрегнированных гидроксидами щелочных металлов (МОН) каменных углей, или щелочная активация, представляет собой перспективный метод получения нанопористых адсорбентов (НПА) с высококоразвитой удельной поверхностью (≥ 1500 м²/г). Основные области применения НПА: улавливание экотоксикантов, адсорбционное хранение природного газа, криоадсорбция водорода в устройствах водородной энергетики.

* Автор для переписки

концентрирование органических токсичных соединений в процессах их окислительного обезвреживания, синтез электродных материалов для суперконденсаторов – ионисторов [1-4]. Процесс получения НПА включает три обязательные стадии:

1. Щелочную обработку угля;
2. Нагревание до температуры 700-900°C в режиме программируемого нагрева (4-10 град/мин) [5] или теплового удара [6, 7];
3. Охлаждение, отмывку щелочного реагента и сушку.

Первая стадия может выполняться в двух вариантах: смешение угля с твердой щелочью или импрегнирование – пропитка угля водным раствором щелочи с последующей сушкой при 105-120 °С. Смешение является быстрой операцией (≤ 30 мин) и его применяют при использовании больших весовых соотношений щелочь/уголь $R_{\text{МОН}}$ (обычно варьируемых в интервале $R_{\text{МОН}} = 2-7$ г/г), когда образование НПА осуществляется практически в щелочном расплаве [8].

Настоящая работа ориентирована на получение НПА при значительно меньших соотношениях ($R_{\text{МОН}} \leq 1$ г/г). В перспективе использование количеств МОН, близких к каталитическим ($R_{\text{МОН}} \leq 0,1$ г/г). В этом случае более эффективно импрегнирование. Очевидно, что уже на этой стадии осуществляется реорганизация угольного пространственного каркаса как структурный отклик на интеркалирование МОН. Ранее установлено [9], что щелочная обработка бурого угля при $R_{\text{МОН}} \leq 1$ г/г вызывает существенные изменения его рентгеноструктурных параметров и парамагнитных характеристик, закономерно зависящих от соотношения

МОН/уголь и природы МОН ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$). Последующая термохимическая конверсия (щелочная активация) бурого угля наследует инициированные щелочью структурные изменения, что влияет на реакционную способность угля и характеристики надмолекулярной и пористой структуры НПА [6, 10].

Данная работа посвящена исследованию структурных изменений каменных углей разной степени метаморфизма (СМ), импрегнированных гидроксидом калия – наиболее эффективным активантом при термохимической конверсии угля в НПА.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов выбраны образцы каменных углей разной СМ (пласт с геологическим индексом I_4) Донецкого угольного бассейна. Размер частиц угольных образцов составляет 0,16-0,25 мм. Технический и элементный анализы приведены в табл. 1. Содержание фенольных $[-\text{OH}]$ и карбоксильных $[-\text{COOH}]$ групп определяли ионообменными методами с помощью $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [11], а содержание карбонильных групп $[=\text{C}=\text{O}]$ – восстановлением боргидридом натрия NaBH_4 [12] (табл. 2).

Щелочную обработку каменных углей выполняли импрегнированием: высушенный уголь (10 г) смешивали с 20 см^3 водного раствора KOH , выдерживали 24 ч при комнатной температуре и сушили до постоянного веса (110 ± 5 °С). Концентрацию щелочного раствора подбирали таким образом, чтобы обеспечить заданное весовое соотношение $\text{KOH}/\text{уголь}$ (R_{KOH} , ммоль/г). В холостом опыте уголь обрабатывали водой в тех же условиях.

Таблица 1

Характеристики угольных образцов

Угольный образец	Технический анализ, %			Элементный анализ, % daf				
	W^a	A^d	V^{daf}	C	H	S	N	O
Д	11,1	1,8	43,8	80,0	5,3	1,0	1,9	11,8
G_1	2,7	6,0	41,6	81,0	5,6	3,1	1,7	8,6
G_2	2,9	0,7	35,6	83,5	5,2	0,9	1,7	8,7
Ж	2,0	2,2	30,6	85,0	5,2	1,0	1,6	7,2
K_1	2,4	0,9	26,9	86,4	4,6	0,9	1,5	6,6
K_2	0,6	4,8	20,7	88,6	4,8	1,6	1,4	3,6
OC_1	1,5	2,9	19,2	89,4	4,9	1,3	1,4	3,0
OC_2	1,6	1,1	17,2	90,0	4,4	0,9	1,6	3,1
OC_3	0,6	0,9	15,6	90,8	4,1	0,9	1,4	2,8
Т	1,2	4,8	5,1	91,2	3,3	2,8	1,2	1,5

Содержание в углях кислородных функциональных групп

Содержание групп, ммоль/г	Угольный образец									
	Д	Г ₁	Г ₂	Ж	К ₁	К ₂	ОС ₁	ОС ₂	ОС ₃	Т
[–ОН]	2,00	1,25	1,20	0,30	0,15	0,11	0,06	0,06	0,02	0,01
[–СООН]	0,10	0,05	0,02	0,02	0,01	0	0	0	0	0
[=C=O]	0,80	0,57	0,32	0,13	0,15	0,11	0,11	0,09	0,06	0,04

Оценку структурных изменений угольных образцов осуществляли методом рентгенографии с помощью дифрактометра ДРОН-3 УМ (CuK α , длина волны 0,154 нм) аналогично подходу к оценке изменений структуры антрацитов при взаимодействии с гидроксидами МОН [13]. Анализировали изменения межслоевого расстояния d_{002} , высоты L_c и объема $V_{кр}$ кристаллита, среднего диаметра полиаренового слоя L_a , и среднего числа N полиареновых слоев в кристаллите. Параметры L_a и L_c рассчитывали по формулам Уоррена, $V_{кр} = \pi \cdot L_a^2 \cdot L_c / 4$, $N = 1 + L_c / d_{002}$; подробности расчетов описаны в работе [14]. Экспериментально определенные погрешности составляют $\pm 0,002$ нм (d_{002}); $\pm 0,006$ нм (L_c); $\pm 0,02$ нм (L_a); $\pm 0,05$ нм³ ($V_{кр}$).

Спектры ЭПР регистрировали радиоспектрометром Radiopan SE/X 2544 в X (3 см) диапазоне при комнатной температуре. Параметры спектров определяли сравнением с дифенилпикрилгидразилом. Эталон концентрации спинов – ионы Mn²⁺ в решетке MgO; расчет концентрации неспаренных электронов [e] выполняли по методу [15].

Адсорбционную емкость угля по отношению к ионам калия С(K⁺) (мг-ион/г угля) определяли следующим образом. Уголь (1 г) приводили в контакт с 50 см³ водного раствора КОН (0,1 М) и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Через заданное время суспензию фильтровали, отбирали аликвоту (10 см³) и титровали водным раствором соляной кислоты (0,1 М) с индикатором – фенолфталеином. Поскольку содержание ОН-групп в каменных углях разной СМ значительно отличается (в 10-20 раз), для каждого образца подбирали концентрацию раствора щелочи и величину навески таким образом, чтобы соотношение (КОН/ОН-группы угля) было примерно одинаково для всех образцов и составляло 2,5-3,0.

Результаты и обсуждение

В контакте со щелочным раствором уголь сорбирует ионы калия. На рис. 1 и 2 приведена кинетика адсорбции углями Д и Г₁ в начальный период контакта (рис. 1) и за время 7 суток (рис. 2). Однозначно наблюдаются две стадии.

На первой стадии адсорбция ионов калия протекает быстро и за первые 1-2 ч достигаются значения адсорбционной емкости, соответствующие содержанию ОН-

кислотных групп угля (табл. 2). Зависимости на рис. 1 хорошо описываются уравнениями кинетики первого порядка с коэффициентами корреляции 0,982 (уголь Д) и 0,993 (уголь Г₁). При увеличении продолжительности до 7 суток наблюдается вторая стадия – практически линейное повышение адсорбционной емкости в интервале времени 4-170 ч (рис. 2). Для угля Д и Г₁ это повышение описывается линейными уравнениями $S(K^+) = 0,0037t + 2,0274$ (коэффициент корреляции 0,975) и $S(K^+) = 0,0009t + 1,2525$ (коэффициент корреляции 0,980). Для менее метаморфизованного угля Д описанный эффект выражен ярче. Определенная за первые 5 мин контакта начальная скорость первого процесса выше скорости второго примерно в 2000 раз ($2,0 \cdot 10^{-3}$ мг-ион/г·с против $1,03 \cdot 10^{-6}$ мг-ион/г·с) для угля Д и в 6000 раз ($1,5 \cdot 10^{-3}$ мг-ион/г·с против $0,25 \cdot 10^{-6}$ мг-ион/г·с) для угля Г₁. При длительном суспензировании каменных угля в щелочных средах возможно окисление угля кислородом воздуха и образование дополнительного числа ОН-кислотных групп на поверхности угля. Эта версия экспериментально исключена, поскольку образование новых ОН-групп после 10 суток контакта угля со щелочным раствором при температуре 20-25 °С не обнаружено.

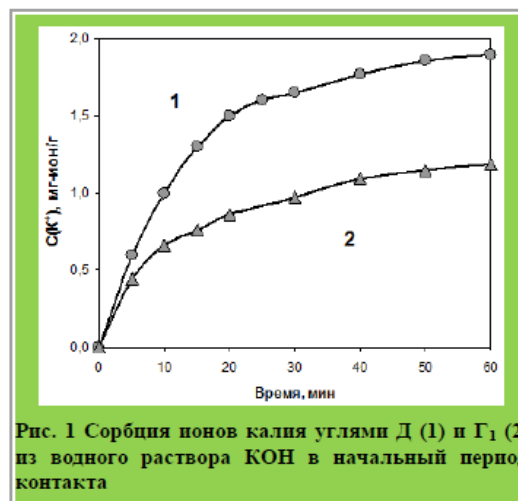


Рис. 1 Сорбция ионов калия углями Д (1) и Г₁ (2) из водного раствора КОН в начальный период контакта

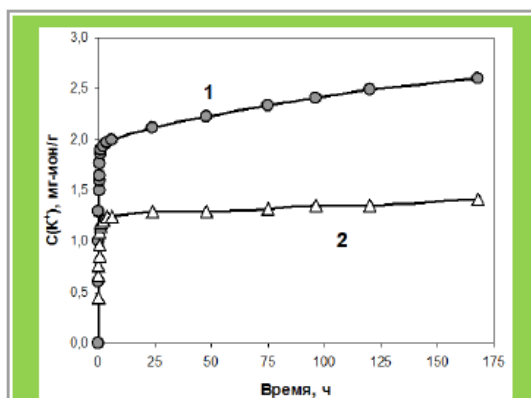


Рис. 2 Сорбция ионов калия углями Д (1) и Г₁ (2) из водного раствора КОН

Таким образом, при взаимодействии угля с водным раствором КОН наблюдаются два процесса:

- быстрый ионный обмен протонов ОН-кислотных групп угля на ионы калия;
- медленное поглощение углем ионов К⁺ и/или молекул КОН из водного раствора.

Основываясь на известных данных о конформационной подвижности угольных каркасов и реакционной способности ископаемых углей можно заключить, что причина второго процесса – диффузия молекул щелочи

в пространственный каркас угля, что вызывает снижение концентрации КОН в водной фазе. Процесс должен сопровождаться структурной реорганизацией пространственного каркаса, как это происходит при интеркалляции графита [16], образовании соединений включения бурого угля с КОН [9] или целлюлозы с NaOH [17], комплексов «гость-хозяин» с краун-эфирами [18] или других супрамолекулярных соединений.

Логично предположить, что удаление воды из системы «уголь-КОН-Н₂O» и сопутствующее дегидратации дополнительное интеркалирование КОН в уголь вызовет более глубокие изменения структуры угольного пространственного каркаса. Гипотетическая модель явления такова. В период существования жидкой фазы образовавшиеся при диссоциации ионы К⁺ и ОН⁻ уже диффундируют в угольную решетку. Уменьшение количества воды при высушивании вызывает рост концентрации К⁺ и ОН⁻ на поверхности угля в сравнении с его объемом. Возникающий концентрационный градиент является движущей силой принудительного интеркалирования молекул и ионов в молекулярные полости пространственного угольного каркаса. Таким образом, при высушивании, то есть при переходе от системы «уголь-КОН-Н₂O» к системе «уголь-КОН» можно ожидать наиболее существенные структурные изменения.

В табл. 3 приведены рентгеноструктурные параметры образцов угля Д, импрегнированных при возрастающем весовом соотношении КОН/уголь.

Таблица 3

Параметры кристаллитов угля Д, импрегнированного КОН

R _{КОН} , ммоль/г	d ₀₀₂ , нм	L _c , нм	L _a , нм	V _{кр} , нм ³	N _{кр}
0	0,407	0,872	1,68	1,93	3,14
2	0,409	0,862	1,70	1,96	3,11
4	0,415	0,884	1,66	1,91	3,13
6	0,416	0,889	1,68	1,97	3,14
8	0,422	0,937	1,64	1,95	3,22
10	0,428	0,974	1,64	2,06	3,28
12	0,426	0,964	1,65	2,05	3,27
15	0,426	0,973	1,67	2,14	3,28

С увеличением содержания КОН (ростом R_{КОН}) межслоевое расстояние в кристаллитах растет почти линейно до R_{КОН} ≤ 10 ммоль/г и далее не меняется (рис. 3). Рост значений d₀₀₂ невелик и составляет 4,7 %, тогда как эта величина у бурого угля составляет 18,9 % [9]. Средний диаметр полиаренового слоя практически постоянен (L_a = 1,67 ± 0,03 нм) и от присутствия щелочи не зависит. Объем V_{кр} и число слоев N_{кр} кристаллитов импрегнированного угля Д возрастают, но эти изменения значительно меньше по сравнению с бурым углем.

Увеличение V_{кр} составляет 11 %, тогда как у бурого угля – 53 % [9]. Среднее число слоев показывает монотонный рост с увеличением количества КОН (рис. 4), но этот эффект мал и не позволяет констатировать формирование дополнительных слоев в кристаллитах угольного каркаса.

Сравнение структурного отклика на щелочное импрегнирование углей разной СМ выполнено при одинаковом для всех образцов соотношении R_{КОН} = 10 ммоль/г (табл. 4). Структурная реорганизация заметна

для всех углей, что наглядно видно при сопоставлении рентгеноструктурных параметров исходных и импрегнированных углей на рис. 5, 6 и 7. Эффект структурной перестройки более характерен для образцов с $C^{daf} \leq 89\%$; пространственные каркасы высокометаморфизованных углей слабо откликаются на импрегнирование щелочью. Структурные изменения обратимы. После удаления КОН последовательными обработками соляной кислотой, затем водой до отрицательной реакции на ионы хлора (по $AgNO_3$) и сушкой ($105\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч) характеристики возвращаются к исходным значениям.

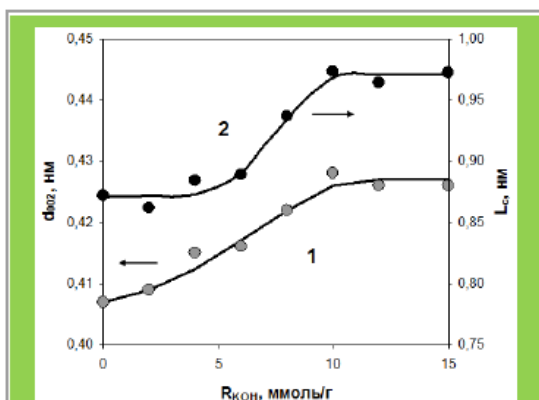


Рис. 3 Межслоевое расстояние (1) и высота (2) кристаллитов угля Д как функция соотношения КОН/уголь

Межслоевое расстояние (d_{002}) угольных кристаллитов уменьшается с увеличением СМ (рис. 5). Величина d_{002} углей низкой СМ в присутствии щелочи увеличива-

ется, высокой СМ – уменьшается. В области углей средней СМ ($C^{daf} = 88-90\%$) наблюдается инверсия зависимости. С ростом СМ высота кристаллитов исходных углей немного увеличивается при $C^{daf} \rightarrow 89\%$, а затем резко возрастает к высокометаморфизованным углям (рис. 6). Диаметр кристаллитов L_a варьируется в относительно широких пределах и не проявляет какой-либо зависимости от содержания углерода в угле. При импрегнировании его значения меняются, но закономерный отклик на присутствие КОН отсутствует.

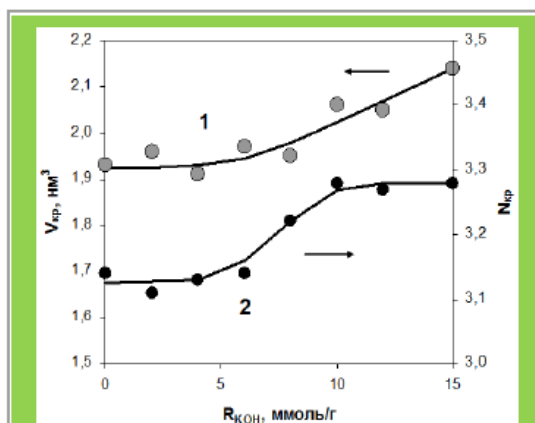


Рис. 4 Объем (1) и число слоев (2) кристаллитов угля Д как функция соотношения КОН/уголь

Таблица 4

Параметры кристаллитов исходных и импрегнированных углей разной степени метаморфизма

Параметр	Реагент	Угольный образец									
		Д	Г ₁	Г ₂	Ж	К ₁	К ₂	ОС ₁	ОС ₂	ОС ₃	Т
d_{002} , нм	—	0.407	0.403	0.395	0.393	0.388	0.383	0.377	0.375	0.370	0.365
	КОН	0.428	0.406	0.406	0.400	0.399	0.391	0.377	0.371	0.367	0.360
L_c , нм	—	0.872	0.891	0.893	0.928	0.927	0.966	1.039	1.152	1.156	1.157
	КОН	0.974	0.943	0.956	0.948	0.947	0.977	1.050	1.188	1.210	1.260
L_a , нм	—	1.68	1.54	1.59	1.68	1.61	1.53	1.51	1.57	1.56	1.74
	КОН	1.64	1.66	1.66	1.74	1.60	1.61	1.48	1.57	1.63	1.77
V_{kp} , нм ³	—	1.93	1.66	1.77	2.06	1.89	1.78	1.86	2.23	2.21	2.75
	КОН	2.06	2.04	2.07	2.25	1.95	1.99	1.81	2.30	2.52	2.85
N_{kp}	—	3.14	3.21	3.26	3.36	3.39	3.52	3.76	4.13	4.12	4.17
	КОН	3.28	3.21	3.35	3.37	3.37	3.50	3.79	4.20	4.29	4.50

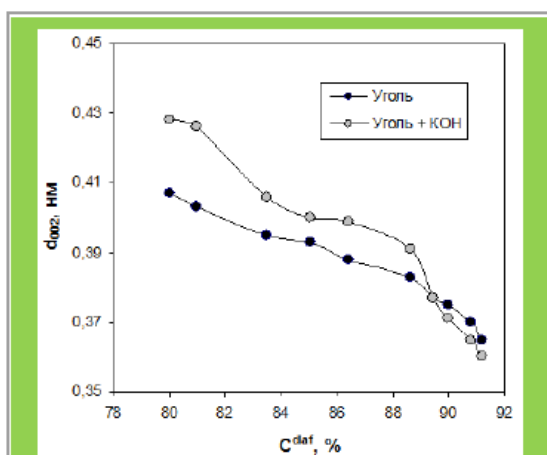


Рис. 5 Межслоевое расстояние кристаллитов исходных и импрегнированных KOH углей разной степени метаморфизма

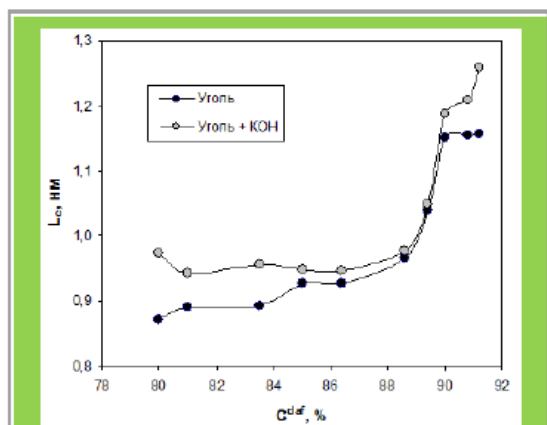


Рис. 6 Высота кристаллитов исходных и импрегнированных KOH углей разной степени метаморфизма

Объем кристаллитов (рис. 7) проявляет те же тенденции, что и параметр L_c . С ростом CM углей с $C^{daf} \leq 89\%$ значения V_{sp} , вероятно, не меняются, хотя наблюдается их разброс в интервале $V_{sp} = 1,7-2,1 \text{ нм}^3$. При переходе к более высокометаморфизованным углям объем кристаллитов резко возрастает до $V_{sp} = 2,8 \text{ нм}^3$.

После щелочной обработки объем увеличивается почти для всех угольных образцов. Исключение составляет уголь ОС₁, для которого объем кристаллитов (в пределах ошибок измерений) не меняется при импрегнировании.

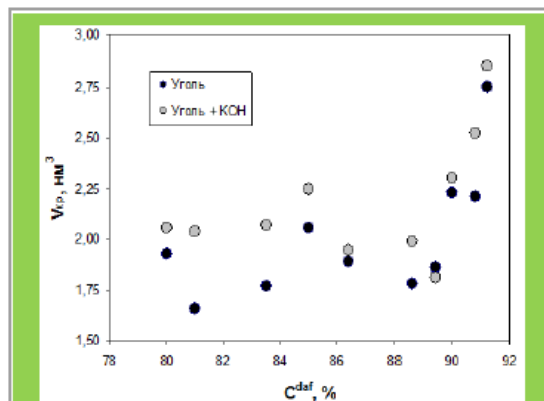


Рис. 7 Объем кристаллитов исходных и импрегнированных KOH углей разной степени метаморфизма

Электронная подсистема каменных углей, представляющая собой совокупность парамагнитных структурных центров, слабо откликается на щелочное воздействие при комнатных температурах. Ширина линии сигнала ЭПР и величина g-фактора практически не меняются при импрегнировании гидроксидом калия. Несколько возрастает концентрация неспаренных электронов исследуемых угольных образцов, значения которой сведены в табл. 5 (в скобках приведены коэффициенты повышения величины $[e^-]$ при импрегнировании).

При интеркалировании KOH величина $[e^-]$ в углях возрастает на 6-27%. Эффект усиливается после термической дегидратации, наиболее заметен у углей с $C^{daf} = 80-81\%$ и $C^{daf} = 88-90\%$ и, вероятно, обусловлен терминируемыми реакциями KOH с угольным каркасом. Иницированный щелочью прирост парамагнитных структур в углях невелик, но факт прироста доказывает прямой контакт (на молекулярном уровне) гидроксида KOH с радикальными центрами угольного каркаса, что само по себе не может не отразиться на реакционной способности угля в целом.

Содержание неспаренных электронов исходных и импрегнированных углей

Уголь	Величина ($[e^-] \cdot 10^{-19}, \text{г}^{-1}$) при соотношении $R_{\text{кон}}$, ммоль/г			
	0	2	10	10 (170°C)
Д	1,5	1,3	1,9 (1,27)	2,9 (1,93)
Г ₁	2,0	1,4	2,6 (1,13)	3,5 (1,52)
Г ₂	2,8	2,8	3,3 (1,06)	3,8 (1,23)
Ж	2,2	2,0	2,7 (1,23)	2,9 (1,32)
К ₁	3,1	3,0	3,7 (1,19)	4,0 (1,29)
К ₂	4,0	3,7	4,4 (1,20)	5,8 (1,45)
ОС ₁	3,7	3,6	4,7 (1,27)	6,1 (1,65)
ОС ₂	3,2	3,3	3,9 (1,22)	4,7 (1,47)
ОС ₃	2,9	2,5	2,9 (1,21)	3,0 (1,25)
Т	3,7	3,4	4,0 (1,08)	4,2 (1,14)

Выводы

Резюмируя изложенное можно заключить, что структурная реорганизация пространственного каркаса при щелочном импрегнировании является общим свойством каменных углей. По данным РСА и ЭПП, реорганизация не велика и затрагивает в большей степени аморфную часть и в меньшей степени – кристаллиты. Глубина структурных изменений снижается в ряду метаморфизма.

Библиографический список

1. Marsh H. *Activated carbon* / H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 542 p.
2. Bansal R.C. *Activated carbon adsorption* / R.C. Bansal, M. Goyal. – Boca Raton: Taylor&Francis Group, 2005. – 472 p.
3. Xing B. *Microwave synthesis of hierarchically porous activated carbon from lignite for high performance supercapacitors* / B. Xing, G. Huang, L. Chen, H. Guo, C. Zhang, W. Xie, Z. Chen // *J. Porous Materials*. – 2016. – Vol. 23. – Is. 1. – P. 67-73.
4. Liu X. *High-pressure hydrogen storage and optimizing fabrication of corn-cob-derived activated carbon* / X. Liu, C. Zhang, Z. Geng, M. Cai // *Micropor. Mesopor. Materials*. – 2014. – V. 194. – P. 60-65.
5. Zhao X.-Y. *KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors* / X.-Y. Zhao, S.-S. Huang, J.-P. Cao, S.-C. Xi, X.-Y. Wei, J. Kamamoto, T. Takarada // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2014. – Vol. 105. – P. 116-121.
6. Kucherenko V.A. *Nanoporosity development in the thermal-shock KOH activation of brown coal* / V.A. Kucherenko, T.G. Shendrik, Y.V. Tamarkina, R.D. Mysyk // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – Is. 15. – P. 4556-4558.
7. Кучеренко В.О. *Лужна активація з тепловим ударом – новий спосіб отримання нанопоруватих ву-*

глецевих адсорбентів / В.О. Кучеренко, Ю.В. Тамаркіна, А.Ф. Попов // *Доповіді НАН України*. – 2016. – № 12. – С. 74-81.

8. Mikova N.M. *Study of high porous carbons prepared by the alkaline activation of anthracites* / N.M. Mikova, N.V. Chesnokov, B.N. Kuznetsov // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2009. – V. 2. – Is. 1. – P. 3-10.

9. Кучеренко В.А. *Образование и термолит соединения включения угля с гидроксидами щелочных металлов* / В.А. Кучеренко, Т.И. Зубова // *Журнал общей химии*. – 1995. – Т. 65. – Вып. 8. – С. 1256-1264.

10. Тамаркіна Ю.В. *Развитие пористости бурого угля при термолитизе со щелочами разной природы* / Ю.В. Тамаркіна, Л.А. Бован, Н.Н. Цыба, В.А. Кучеренко // *Химия, физика и технология поверхности: Межведомств. сб. науч. тр.* – Киев: Наукова Думка. – 2008. – Вып. 14. – С. 224-229.

11. Allardice D.J. *Determination of the acid distribution and total acidity of low-rank coals and coal-derived materials by an improved barium exchange technique* / D.J. Allardice, L.M. Clemov, W.R. Jackson // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82. – Is. 1. – P. 35-40.

12. Кучеренко В.А. *Восстановительные методы анализа кислородсодержащих групп в углях* / В.А. Кучеренко, В.А. Сапунов, Е.С. Рудаков // *Украинский Химический Журнал*. – 1986. – Т. 52. – № 11. – С. 1188-1192.

13. Братчун В.И. *Изменение структуры антрацитов при их взаимодействии с гидроксидами щелочных металлов* / В.И. Братчун, В.А. Сапунов, И.В. Зверев, В.А. Кучеренко, Т.И. Зубова, М.О. Долгова // *Химия тверд. топлива*. – 1987. – № 6. – С. 23-27.

14. Саранчук В.И. *Надмолекулярная структура и свойства угля* / В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев. – Киев: Наук. думка, 1988. – 192 с.

15. Вертиц Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР / Дж. Вертиц, Дж. Болтон. – М.: Мир, 1975. – 550 с.

16. Черныш И.Г. Физико-химические свойства графита и его соединений / И.Г. Черныш, И.И. Карпов, Г.П. Приходько, В.М. Шай. – К.: Наукова Думка, 1990. – 220 с.

17. Гойхман А.Ш. Высокомолекулярные соединения включения / А.Ш. Гойхман, В.П. Соломко. – Киев: Наук. думка, 1982. – 192 с.

18. Химия комплексов "гость-хозяин". Синтез, структуры и применения. – М.: Мир, 1988. – 511 с.

Рукопись поступила в редакцию 09.10.2016

REORGANIZATION OF BLACK COALS STRUCTURE DURING THE IMPREGNATION BY POTASSIUM HYDROXIDE

© Kucherenko V.A., Doctor of Chemical Sciences, Tamarkin J.V., PhD in chemistry, Frolova I.B., PhD in chemistry, Chernyshova M.I., Saberova V.A. (Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine)

Changes have been studied in the supramolecular structure and paramagnetic properties of coals ($C^{daf} = 80-92\%$) of varying degrees of metamorphism during the impregnation with potassium hydroxide at KOH / coal ratios $R_{KOH} \leq 15$ mmol/g. Using the example of long-flame coal ($C^{daf} = 80\%$) it has been found that an increasing of the amount of alkaline (up to $R_{KOH} = 10$ mmol/g) causes an increasing of the interlayer distance, the number of polyarene layers, the height and volume of crystallites. The changes in these quantities with increasing of the coal metamorphism degree had been estimated. Alkaline treatment causes an increasing (by 6-27%) of the concentration of unpaired electrons. This fact proves the contact of KOH with radicals at the molecular level. The results have been interpreted in model of the KOH intercalation of coal, which causes the reorganization of the spatial structure.

Keywords: coal, alkaline impregnation, structure changes.

УДК 66.749.001.5

К УПОРЯДОЧЕНИЮ ТЕРМИНОЛОГИИ, КАСАЮЩЕЙСЯ ДАВЛЕНИЯ РАСПИРАНИЯ КОКСУЕМОЙ УГОЛЬНОЙ ЗАГРУЗКИ НА СТЕНЫ КАМЕРЫ КОКСОВАНИЯ

© В.М. Кузниченко¹, А.В. Сытник²

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

¹ Кузниченко Вячеслав Михайлович, канд. техн. наук, с.н.с., ведущ. научный сотрудник коксового отдела, e-mail: ko@ukhin.com.ua

² Сытник Алексей Владимирович, канд. техн. наук, старший научный сотрудник коксового отдела, e-mail: ko@ukhin.org.ua

В статье выполнен анализ применяемой в настоящее время различными авторами терминологии касательно давления коксуемой угольной загрузки на стены камеры коксования. Предложена трактовка правомерности употребления ряда терминов, в т.ч. «давление распирания» и «внутрипластическое парогазовое давление».

Понятийно-терминологический анализ показал, что наиболее подходящим и правильным для обозначения давления коксуемой угольной загрузки на стены камеры коксования является термин «давление распирания» (сокращенно – ДР). Для обозначения давления парогазовых продуктов, образующихся в пластическом, слое следует употреблять термин «внутрипластическое парогазовое давление».

Ключевые слова: процесс коксования, терминология, давление распирания, пластический слой, внутрипластическое парогазовое давление.

* Автор для переписки

