

ВОЗМОЖНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ ПЕРВИЧНЫХ СМОЛ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ ДОНБАССА

Наливкина А.О., Коваленко В.В., Шевкопляс В.Н., Бутузова Л.Ф.

Украина, Донецк, Донецкий Национальный Технический Университет

В данной статье рассмотрены проблемы использования низкосортных углей Донбасса в нетопливных целях. Авторами статьи предложена оптимизация условий стандартного процесса полукоксования малометаморфизованных углей путем их предварительного изучения методом дериватографии. В условиях оптимизированного метода в 1,5 раза увеличивается выход первичной смолы, а в составе газе увеличивается доля наиболее ценных компонентов - водорода и непредельных углеводородов – в 3,2 и 3,9 раз соответственно.

Большую проблему в Украине представляет использование низкосортных (сернистых) углей, непригодных для коксования и сжигания. Наиболее перспективным направлением их переработки являются схемы комплексной ресурсосберегающей переработки с получением синтетического твердого, жидкого и газообразного топлива и химических продуктов [1,2].

Среди существующих методов особого внимания заслуживает процесс низкотемпературного коксования, позволяющий получать ценные летучие продукты и облагороженное твердое топливо – полукокс. Полукоксовый газ, полученный в процессе термической переработки углей, по составу сходен с природным газом, но в настоящее время в промышленности Украины не получается и не используется. До настоящего времени в стране не уделяется большого внимания разработке вышеуказанного метода.

Таким образом, оптимизация процесса полукоксования с использованием новейших достижений науки позволит рационально перерабатывать низкометаморфизованные длиннопламенные и бурые угли, которые составляют значительную часть запасов энергетических углей Украины.

Полукоксование является не только методом промышленной переработки, оно положено в основу лабораторного метода изучения химической природы и реакционной способности углей. При этом указанный метод можно успешно использовать только в том случае, если продукты, образующиеся в процессе

полукоксования являются первичными продуктами разложения органической массы. Однако, первичные продукты, как известно, легко вступают реакции между собой и с непрореагировавшей массой с образованием вторичных веществ, выход и состав которых зависит от условий пиролиза.

Цель работы – усовершенствование стандартного метода полукоксования путем предварительного изучения угля методом дериватографии с последующим определением оптимальных условий получения первичных продуктов - смолы и полукоксового газа и оценка возможностей их использования в качестве топлива, сырья для химической промышленности или дополнительного источника для получения сероводорода.

Имеющиеся в литературе данные по составу продуктов полукоксования различных углей не передают особенности выделения летучих продуктов при термической деструкции сернистых углей, каковыми являются угли Донбасса.

Исследованию подвергали образцы длиннопламенного угля шахты Трудовской (W^a -0,9; A^d -4,6; V^{daf} - 46,2; C^{daf} - 76,1; H^{daf} - 5,43; S_t^d - 5,85), а также продукты его термической обработки при разных температурах.

Дериватографический анализ, представляющий собой сочетание двух методов - дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ДТГ), проводили в дериватографе Q-1500 Д системы Паулик-Паулик-Эрдеи в платиновом тигле с крышкой в атмосфере инертного газа аргона. Скорость нагрева – 10 °С/мин, навеска угля – 500 мг. Обработка дериватограмм включает качественный и количественный анализ кривых Т, ДТА, ТГ, ДТГ. По анализу кривых ДТГ и ТГ определяли температурные интервалы и температуру максимума (T_{max}) основного термического разложения угля, т.е. температуру максимума эндоэффекта на кривой ДТГ [3,4].

Температурный максимум T_{max} , соответствующий наибольшей скорости потери массы, является той характеристической температурной точкой, которая дает объективную информацию о структуре угля и его поведении при пиролизе. Эти данные использовали для проведения полукоксования исследуемого образца при температуре $T_{max} = 405^\circ \text{C}$ в реторте Фишера.

Кроме того, пиролиз угля осуществляли в условиях стандартного полукоксования (ГОСТ 3168–66). Этот метод переработки твердого топлива рассматривается не только в качестве поставщика углеводородного сырья, но и как одна из основных стадий в различных процессах пиролиза (заводы по производству искусственного жидкого

топлива, энерготехнологические и газохимические установки переработки твердого топлива). Этот метод является одним из перспективнейших методов комплексной переработки низкокачественных углей.

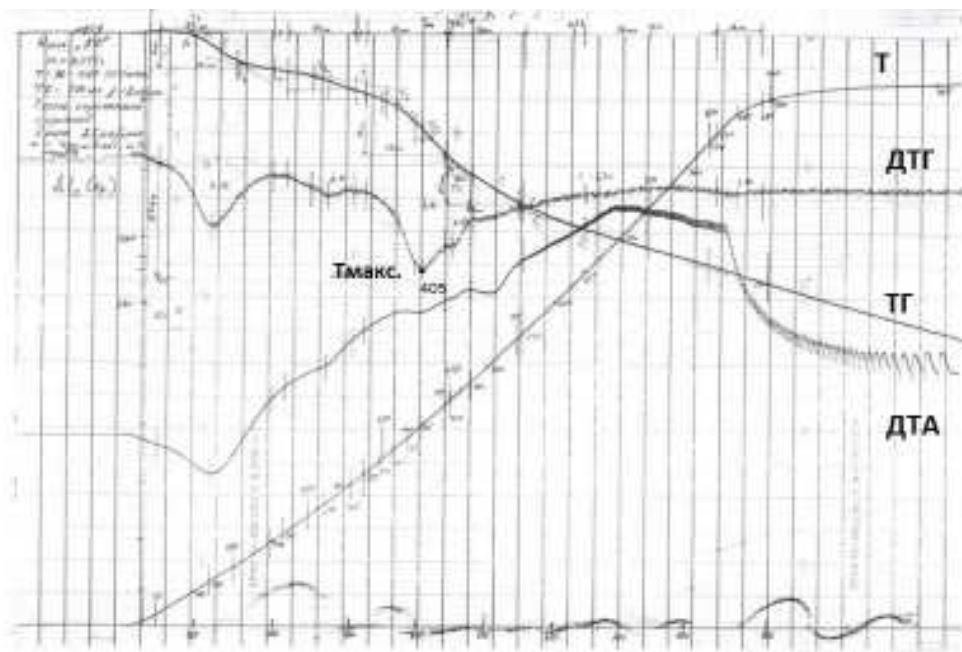


Рис. 1 – Дериватограмма исследуемого угля

Для анализа газа использовали установку ВТИ (Всесоюзного теплотехнического института). Определение содержания таких компонентов анализируемого газа, как: C_nH_m , O_2 и CO , суммы кислотных газов проводили путем их избирательного поглощения соответствующими поглотительными растворами. H_2 , C_nH_{2n+2} анализировали путем фракционированного сжигания над окисью меди при разных температурах. При этом процентное содержание компонентов определяли путем замера сокращения объема анализируемой пробы газа при последовательно проводимых операциях поглощения или сжигания.

В таблице 1 приведен материальный баланс процесса полукоксования исследуемого угля при разной температуре без доступа воздуха.

Как видно из таблицы 1, при проведения испытания с учетом дериватографического анализа, выход первичной смолы увеличивается в 1,5 раза. Следовательно, данный метод дает возможность получать большее количество ценных жидких химических продуктов, а также более рационально использовать низкосортные угли.

Полученные результаты также позволяют сделать вывод, что скорость нагрева заметно влияет на степень конверсии органической массы угля в жидкие и газообразные продукты. С увеличением скорости нагревания выход жидких продуктов

растет за счет соответствующего снижения количества полученного газа, подсмольной воды и полукокса.

Таблица 1 – Выход продуктов полукоксования

| № опыта | Ср. скорость нагрева, °С /мин | Навеска, г | Масса полукокса | | Масса смолы | | Объем газа | | Масса воды | |
|--|-------------------------------|------------|-----------------|------|-------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| | | | г | % | г | % | л | % | г | % |
| При конечной температуре нагрева 520 °С | | | | | | | | | | |
| 1 | 6,5 | 30 | 17,8 | 59,3 | 3,09 | 10,3 | 5,2 | 17,8 | 3,8 | 12,6 |
| При конечной температуре нагрева $T_{\text{мак}}=405$ °С | | | | | | | | | | |
| 2 | 6,5 | 30 | 19,5 | 65 | 3,4 | 11,33 | 3,2 | 13,34 | 3,1 | 10,33 |
| 3 | 16,3 | 30 | 20,1 | 67 | 4,43 | 14,76 | 1,8 | 8,24 | 3 | 10 |

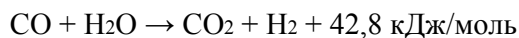
Как видно из таблицы 2, в составе полученного полукоксового газа идентифицировали следующие компоненты: углекислый газ, непредельные углеводороды, кислород, окись углерода, водород, метан и его гомологи, азот и сероводород.

При увеличении конечной температуры нагрева количество полукоксового газа увеличивается, изменяется его состав. Проведение пиролиза при $T_{\text{мак}}=405$ °С приводит к увеличению в газе количества наиболее ценных компонентов - водорода и непредельных углеводородов – в 3,2 и 3,9 раз соответственно. Кроме того, этот газ может служить сырьем для получения сероводорода, так как концентрация последнего возрастает до 28%.

Таблица 2 – Результаты анализа полукоксового газа исследуемого угля

| Компонент | Состав газа, % об. | | |
|--|--------------------|---------|---------|
| | 1 проба | 2 проба | 3 проба |
| CO ₂ , H ₂ S | 13,93 | 25,62 | 28,6 |
| C _n H _m | 3,69 | 14,53 | 4,13 |
| CO | 12,5 | 11 | 9,36 |
| H ₂ | 4,52 | 14,53 | 7,92 |
| CH ₄ , C _n H _{2n+2} | 65,35 | 34,32 | 49,99 |
| Сумма | 100 | 100 | 100 |

Более высокая концентрации углекислого газа и водорода в составе первичных газов и одновременно снижение в них концентрации СО по сравнению с газом стандартного полукоксования свидетельствует о том, что происходят вторичные процессы по реакции :



Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что основным недостатком метода полукоксования по ГОСТу является фиксированная температура проведения пиролиза, которая по данным дериватографии, не соответствует температуре максимума скорости разложения наименее устойчивых компонентов ОМУ ($T_{\text{макс}}$). Следовательно, метод не может быть распространен на угли всего ряда метаморфизма. Кроме того, полученные результаты показывают что стандартное полукоксование не позволяет получать первичные продукты разложения углей, так как температура процесса для низкометамерфизованных углей завышена. С практической точки зрения проведение полукоксования при оптимальной температуре, установленной по дериватограмме, позволяет увеличить выход ценных жидких и газообразных продуктов, которые могут служить сырьем для химической промышленности и энергетики.

1. Тамко В.О., Шендрик Т.Г., Матвеев О.А. Удосконалення методу комплексної переробки бурого вугілля з метою поліпшення якості продуктів.
2. Краснянский Г.Л. Уголь в экономике России / Г.Л. Краснянский, В.Е. Зайденварг. А.Б. Ковальчук, А.И. Скрыль. – М.: Экономика, 2010. – 383с.
3. Шевкопляс В.Н., Ляцук С.Н., Бутузова Л.Ф. Новый показатель для оценки качества углей // Химия твердого топлива.-2006.-№ 4.-С.12-21.
4. В.Н. Шевкопляс, Л.Ф. Бутузова, С.Н. Ляцук, Л.Я. Галушко Дериватографические исследования твердых топлив в интервале температур основного термического разложения. Вопросы химии и химической технологии. 2007, №3-с.142-146