

## ПОЛУКОКСОВАНИЕ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ СПЕКАЮЩИХСЯ УГЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК

Л. Ф. Бутузова, В.А. Сафин.

Донецкий национальный технический университет.  
Институт физико-органической химии и углехимии.

*Раціональне використання вугілля з високим вмістом сірки – дуже актуальна проблема для Донецького регіону. Результати, наведені у роботі, показують вплив сірки на процеси напівкоксування, а також можливості інтенсифікації процесів спікання та знесірчування шляхом використання хімічної обробки вугілля.*

Полукоксование является одним из наиболее перспективных методов термической переработки твердого топлива. В условиях этого процесса образуются продукты, сходные с продуктами коксования, а именно: бездымное твердое топливо, смола полукоксования и высококалорийный полукоксовый газ. При этом последние два продукта, представляющие собой ценное сырье для органического синтеза, получаются в количестве, гораздо большем, чем при коксовании.

Важно отметить, что протекающие на стадии полукоксования превращения лежат в основе большинства других процессов промышленной переработки ТГИ. Поэтому полукоксование интересно не только как технологический процесс, но и как высокоинформативный метод исследования поведения углей при термической деструкции.

Донецкий регион богат коксующимися углями, однако большая их часть имеет высокое содержание серы и золы, т.е. относится к восстановленному типу –*в*, в сравнении с малосернистыми изометаморфными углями слабовосстановленного типа –*а*. Принадлежность углей к разным генетическим типам по восстановленности (ГТВ) при равной степени метаморфизма отражает условия их формирования на стадии диагенеза [1] и влияет на технологические свойства, такие как: коксуемость, активность к окислению, гидрированию и др. Широкое использование высокосернистых углей типа –*в* в энергетике и коксовании сопряжено с целым рядом проблем, так как приводит к отравлению

катализаторов, снижению качества кокса, коррозии оборудования и загрязнению атмосферы.

Целью настоящей работы является исследование поведения углей марки Ж разных типов по восстановленности в процессе полукоксования, а также установление влияния предварительной химической обработки на выход и состав полученных продуктов. Обработку использовали для интенсификации процессов синтеза при термическом воздействии [2].

В качестве объектов исследования использовали изометаморфные пары жирных углей Донецкого бассейна, отличающихся генетическим типом по восстановленности.

Термическую деструкцию проводили классическим методом полукоксования в реторте Фишера (ГОСТ 3168 – 93). Состав полукоксового газа определяли в аппарате ВТИ (Всесоюзного теплотехнического института).

Предварительную химическую обработку углей осуществляли непосредственно перед пиролизом 1%-ным раствором инициатора радикальной полимеризации ДАК (динитрил азобисизомаляной кислоты) или продукта дистилляции каменноугольной смолы – поглотительного масла. Добавки растворяли в диэтиловом эфире и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы.

Таблица 1. Характеристика исходных углей Донецкого бассейна, мас. %

№	Шахта, пласт	Марка	Тип	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	Y, мм	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	O <sup>daf</sup>	S <sup>t</sup>
1	Гагарина, м <sup>3</sup>	Ж	<i>a</i>	3,7	28,7	22	87,4	5,1	5,4	0,7
2	Засядько, l <sub>4</sub>	Ж	<i>a</i>	2,6	31,7	23	87,8	5,16	5,09	1,09
1'	Гагарина, м <sup>0</sup> <sub>4</sub>	Ж	<i>в</i>	12,2	35,6	32	83,6	4,9	8,41	3,75
2'	Засядько, k <sub>8</sub>	Ж	<i>в</i>	2,7	31,7	27	87,3	5,23	5,99	2,81

Элементный и технический анализы образцов представлены в таблице 1. Как видно из таблицы, угли типа –*в* отличаются повышенным содержанием водорода, серы, большим выходом летучих веществ и зольностью. Толщина пластического слоя для спекающихся восстановленных углей больше, чем для слабовосстановленных.

Материальный баланс полукоксования представлен в таблице 2. Из таблицы следует, что образцы восстановленного типа дают меньший выход полукокса и воды, но больший выход парогазовых продуктов (смола и газа) по сравнению со слабовосстановленными, что прекрасно согласуется с данными определения выхода летучих продуктов.

Добавка поглотительного масла однозначно приводит к увеличению выхода полукокса, снижению выхода воды и парогазовых продуктов для всех исследуемых углей, а добавка ДАК по-разному влияет на ход процесса полукоксования углей разных ГТВ. Для образцов типа *в* это действие аналогично действию поглотительного масла, а для образцов типа *а*, напротив, наблюдается снижение выхода полукокса и резкое увеличение выхода газа. Это происходит, по-видимому, из-за изменения направления радикальных реакций, которые активнее осуществляются в газовой фазе. Сказанное подтверждается данными по увеличению общего количества газа и содержания в нем углеводородов и водорода (таблица 3).

Таблица 2. Выход продуктов полукоксования, мас. %

№	Шахта, пласт, способ обработки	Тип	$m_{пк}$ , %	$m_{воды}$ , %	$m_{см}$ , %	$m_{г}$ , %
1	Гагарина, $m^3$	<i>а</i>	84,4	2,3	5,3	8
2.1	Засядько, $l_4$	<i>а</i>	82,7	3,2	5,9	8,2
2.2	Засядько, $l_4$ (ДАК)	<i>а</i>	79,4	2,1	5,9	12,6
2.3	Засядько, $l_4$ (масло)	<i>а</i>	85,6	2,1	6,4	5,9
1'	Гагарина, $m^0_4$	<i>в</i>	71,8	1,0	4,7	22,5
2.1'	Засядько, $k_8$	<i>в</i>	71,7	1,5	6,1	20,7
2.2'	Засядько, $k_8$ (ДАК)	<i>в</i>	76,0	0,8	4,3	18,9
2.3'	Засядько, $k_8$ (масло)	<i>в</i>	77,1	0,5	5,1	17,3

Увеличение выхода полукокса для углей разных типов в присутствии поглотительного масла, свидетельствует о том, что эта добавка способствует увеличению толщины пластического слоя.

Полукокси, полученные из углей типа *в*, более пористые и менее прочные, чем из углей слабовосстановленного типа, что связано, прежде всего, с большим выходом газа.

Основным компонентом газа полукоксования углей марки Ж является метан, содержание которого достигает 53,9% для углей типа -*в* и 44,9% для углей типа -*а*. Газ, выделяющийся из жирного угля восстановленного типа, содержит значительно больше метана, водорода и сероводорода в сравнении с газом, полученным из углей типа *а*.

Таблица 3. Количественный анализ полукоксового газа, мл/Г<sup>daf</sup>

№	Шахта, пласт	Тип	H <sub>2</sub> S, мл/Г	CO <sub>2</sub> , мл/Г	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> , мл/Г	CO, мл/Г	H <sub>2</sub> , мл/Г	CH <sub>4</sub> , мл/Г
2.1	Засядько, I <sub>4</sub>	<i>а</i>	1,99	15,46	3,17	6,54	46,02	59,52
2.2	Засядько, I <sub>4</sub> (ДАК)	<i>а</i>	2,34	12,60	4,02	6,52	47,14	57,30
2.3	Засядько, I <sub>4</sub> (масло)	<i>а</i>	2,73	13,26	3,47	5,20	38,76	55,95
2.1'	Засядько, k <sub>8</sub>	<i>в</i>	19,76	3,89	5,61	6,54	55,39	106,42
2.2'	Засядько, k <sub>8</sub> (ДАК)	<i>в</i>	21,16	6,49	7,75	9,59	72,63	112,42
2.3'	Засядько, k <sub>8</sub> (масло)	<i>в</i>	19,32	9,77	2,55	6,54	79,60	101,76

Использование предварительной химической обработки увеличивает содержание в газе ценных горючих компонентов, т.е. дает возможность получить газ с большей теплотой сгорания. Кроме того, добавки позволяют перевести в газ большее количество серы в виде сероводорода.

Таким образом, в работе показана возможность химической модификации углей с целью интенсификации процессов спекания и обессеривания при полукоксовании.

#### Литература:

1. Маценко Г.П. Микрористаллические включения пирита как петрографический показатель типов по восстановленности донецких углей // Химия твердого топлива, 1983. - № 1. - С.13 - 19.
2. Турчанина О. Н., Бутузова Л. Ф., Сафин В. А., Исаева Л. Н. Использование химической модификации в процессах термической переработки бурых углей // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. - №6. – С. 119 – 121.