

17. Русчев Д.Д. Органические добавки к угольным шихтам для повышения их насыпной плотности и улучшения качества кокса / Д.Д. Русчев, Г.К. Шопов, В.Р. Петрински // Кокс и химия. — 1988. — №7. — С. 24–26.
18. Kato K. Development of waste plastics recycling process using coke oven / K. Kato, K. Fukuda, H. Kondoh // Nippon Steel Technical Report. — 2006. — № 94. — P. 75–79.
19. Глущенко И.М. Улучшение качества кокса путем использования в шихте мезогенных спекающих добавок / И.М. Глущенко, В.Ж. Цвениашвили, А.И. Ольферт, Л.С. Наумов // Кокс и химия. — 1987. — №11. — С. 39–41.
20. Diez M.A. Feedstock recycling of plastic wastes/oil mixtures in cokemaking / M.A. Diez, R. Alvarez, S. Melendi, C. Barriocanal // Fuel. — 2009. — V. 88, № 10. — P. 1937–1944.
21. Melendi S. Relevance of the composition of municipal plastic wastes for metallurgical coke production / S. Melendi, M.A. Diez, R. Alvarez, C. Barriocanal // Fuel. — 2011. — V.90, № 4. — P. 1431–1438.
22. Melendi S. Plastic wastes, lube oils and carbochemical products as secondary feedstocks for blast-furnace coke production / S. Melendi, M.A. Diez, R. Alvarez, C. Barriocanal // Fuel Processing Technology. — 2011. — V. 92. — № 3. — P. 471–478.
23. Бутузова Л.Ф. Возможности использования нетрадиционных шихт при коксовании углей Донбасса / Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский // Сб. трудов XIX международной научно-практической конференции «Казантип-Эко-2011». — Щелкино, 2011. — С. 248–253.
24. Zhou M. Estimate research on co-carbonization of blend coal with waste plastics / M. Zhou, L. Cai-hong, M. Lei // Procedia Earth and Planetary Science. — 2009. — № 1. — P. 807–813.
25. Улановский М.Л. Сера углей и ее влияние на качество и расход кокса в доменной печи / М.Л. Улановский, Д.В. Мирошниченко // Кокс и химия. — 2008. — № 2. — С. 24–30.

Надійшла до редколегії 30.01.2012

© Бутузова Л.Ф., Маковский Р.В.,
Ветров И.В., Бутузов Г.Н., 2012

УДК 552.574

Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский, В.О. Кулакова, И.В. Ветров (Донецкий национальный технический университет)

ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НЕТРАДИЦИОННЫХ УГОЛЬНЫХ ШИХТ ДОНБАССА ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ДОБАВОК ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Впервые проведено систематическое комплексное изучение процессов термической и термохимической переработки шихт на основе сернистых углей Донбасса в условиях стандартного метода полукоксования. Изучено влияние химических добавок на выход и состав твердых, жидких и газообразных продуктов. Показаны возможности управления процессом термодеструкции шихт из разновосстановленных углей путем их предварительной химической обработки.

Ключевые слова: нетрадиционные шихты, сернистые угли, органические добавки, термохимическая деструкция.

Вперше проведено систематичне комплексне вивчення процесів термічної і термохімічної переробки шихт на основі сірчистого вугілля Донбасу в умовах стандартного методу напівкоксування. Вивчено вплив хімічних добавок на вихід і склад твердих, рідких та газоподібних продуктів. Виявлено можливості керування процесом термодеструкції шихт р різновідновленого вугілля шляхом їх попередньої хімічної обробки.

Ключові слова: нетрадиційні шихти, сірчисте вугілля, органічні добавки, термохімічна деструкція.

Угольная сырьевая база Украины характеризуется дефицитом хорошо спекающихся углей и преобладанием сернистых углей, не пригодных для коксования. В то же время эти низкокачественные

топлива (НКТ) могут быть сырьем для низкотемпературной переработки — полукоксования. Этот метод является промышленным процессом переработки твердых горючих ископаемых, который направлен на

их комплексное использование в качестве источника энергии и сырья для химической промышленности. Полукоксование дает возможность выработать облагороженное твердое топливо – полукокк, калорийный газ и низкотемпературную смолу, пригодную для получения химических продуктов и жидких топлив. С теоретической точки зрения термолиз в температурном интервале 500–550°C используется для оценки углей как сырья для технологической переработки, поэтому метод полукоксования положен в основу лабораторного метода изучения химической природы твердых топлив.

Однако, в Украине до настоящего времени не уделяется должного внимания разработке комплексных ресурсосберегающих методов переработки низкокачественных углей. Очевидно, что рациональное использования углей Донбасса предполагает оптимизацию существующего процесса полукоксования применительно к переработке сернистых топлив; выявление возможности производить из НКТ и органических отходов дешевое химическое сырье, сравнимое по ценам с нефтяным; исследование процесса полукоксования нетрадиционных шихт, включающих НКТ, с целью управления процессами их полукоксования и коксования [1–6].

С другой стороны, стадия полукоксования является основной и определяющей стадией процесса коксования. Она включает период основного термического разложения, стадию формирования пластической массы кокса (для спекающихся топлив), что представляет собой большую ценность с точки зрения изучения поведения различных углей при термодеструкции [7–9]. В настоящее время все большую актуальность приобретают исследования, направленные на изучение пиролиза нетрадиционных угольных шихт в присутствии различных

добавок в температурном интервале полукоксования.

Полученные данные позволят управлять процессами термической переработки топлив, в том числе процессом традиционного слоевого коксования и получать качественный кокс из шихт, содержащих НКТ [1].

Оценка ресурсов и потребностей Украины в углях для коксования, проведенная в 2008 году показала, что ресурсы донецких жирных углей составляют 6,935 (20,7%) при общей потребности в них на уровне 33,533 млн.т. Учитывалось, что минимальное количество жирных углей в шихте для получения кокса требуемого качества должно быть не менее 25% [10–11].

Количество экспортируемых углей, близких по свойствам к донецким жирным, является недостаточным, чтобы решить проблему их дефицита. Кроме этого, аналоги донецких жирных углей отсутствуют среди поставляемых в Украину российских топлив. Поэтому решение проблемы рационального использования отечественной сырьевой базы требует разработки новых методов шихтовки углей, позволяющих максимально использовать низкокачественные топлива.

Целью настоящей работы является изучение особенностей процесса со-пиролиза компонентов нетрадиционных шихт с участием сернистых углей на стадии полукоксования, выяснение влияния органических добавок на выход и состав твердых, жидких и газообразных продуктов.

В качестве объектов исследования использовали газовый и жирный угли Донецкого бассейна близкого петрографического состава, но разных генетических типов по восстановленности (тип *a* и *в*), которые отличаются по содержанию серы. Элементный и технический анализ углей представлен в табл. 1.

Таблица 1. Данные элементного и технического анализа исследуемых углей, % мас.

Уголь, №	Шахта, пласт, марка	Тип	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	S _t ^d
1	Центральная, к ₇ , Г	а	1,75	4,4	36,0	85,1	5,11	1,22
2	Засядько, к ₈ , Ж	в	0,66	2,71	30,5	85,4	5,2	4,1

Из данных углей была составлена двухкомпонентная шихта с оптимизированным ранее соотношением компонентов Га/Жв=50/50% [2, 3], в которую вводили следующие органические добавки (3–5%): пенополистирол (ППС), динитрил азобисизомаляную кислоту (ДАК), каменноугольный пек, фенолы.

Выбор добавок основывался на следующих принципах совместимости (сродства) угольной шихты и добавки:

1) широкий интервал пластичности, температура разложения добавки близка к температурному интервалу образования пластического слоя угольной шихты 290–380°C;

2) способность добавки переходить при нагревании в мезофазное состояние, в котором проявляются ее оптическая анизотропия и высокие адгезионные свойства к поверхности угольных зерен;

3) увеличение ресурсов ЖНП угольной пластической массы и эффективное пластифицирующее действие;

4) наличие в молекулярной структуре добавки ароматических фрагментов;

5) способность добавки воздействовать на ход радикальных процессов, протекающих при термической деструкции [12,13].

ДАК использовали, как известный инициатор радикальной полимеризации [4–6]. Пенополистирол вводили с целью увеличения спекающей способности угольных шихт, а также утилизации отходов пластических масс. Выбор каменноугольного пека

связан с его пластифицирующими свойствами.

Добавки вводили в шихту следующими способами: каменноугольный пек, и пенополистирол измельчали до класса крупности <1.5 мм и перемешивали с угольной шихтой до получения однородной массы; ДАК и фенолы предварительно растворяли в ацетоне, смешивали с шихтой, усредняли и выдерживали до полного испарения ацетона из загрузки.

Полукоксование проводили в реторте Фишера по ГОСТ 3168-93 (ИСО 647-74) с дальнейшим определением выхода продуктов и анализом полукоксового газа в аппарате ВТИ-2 (Всесоюзного теплотехнического института) по ГОСТ 5439-76. Коксование проводили в пластометрическом аппарате Сапожникова Л. М., строго выдерживая режим нагревания навески до 1000–1050°C, тем самым имитируя промышленный процесс. Анализ твердых продуктов пиролиза проводили методами элементного и технического анализа.

Оценку влияния химических добавок на процесс термической деструкции угольных шихт изучали в температурном интервале полукоксования 500–550°C.

Результаты, полученные при проведении лабораторного полукоксования угольных шихт с добавками, приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, выход продуктов полукоксования существенно зависит от природы добавок и их концентрации в шихте.

Таблица 2. Выход продуктов полукоксования угольных шихт с химическими добавками, % daf

Продукты полукоксования	Проба				
	Угольная шихта Га+Жв 50%/50% без добавок	Угольная шихта Га+Жв 50%/50% с добавками			
		3% ППС	5% ППС	3% ДАК	5% ПЕК
Полукокск	75,28 (77,35)	75,16	73,35	80,51	78,76
Пирогенетическая вода	3,57	4,98	4,96	4,77	5,39
Смола	9,79	11,21	13,22	6,97	7,22
Полукоксовый газ	9,29	8,65	8,47	7,75	8,63

Результатом полукоксования исследуемой угольной шихты с введением добавки ППС является значительное увеличение выхода смолообразных продуктов и пирогенетической воды с одновременным уменьшением количества твердого остатка и полукоксового газа. При введении 5% ППС в угольную шихту наблюдается наибольший выход смолы 13,22%.

При введении 3% ДАК в угольную шихту увеличивается выход полукоксса – с 75,28% у эталонной шихты (без ДАК) до 80,51% у шихты с до-

бавкой, и снижается выход жидких и газообразных продуктов. Следовательно, данная добавка интенсифицирует процессы радикальной полимеризации в твердой фазе.

Аналогичным образом изменяется выход полукоксса под воздействием каменноугольного пека в количестве 5%. Добавка позволяет увеличить выход полукоксса до 78,76 и пирогенетической воды до 5,39% за счет резкого уменьшения выхода полукоксового газа до 8,63% и смолы до 7,22% (рис. 1).

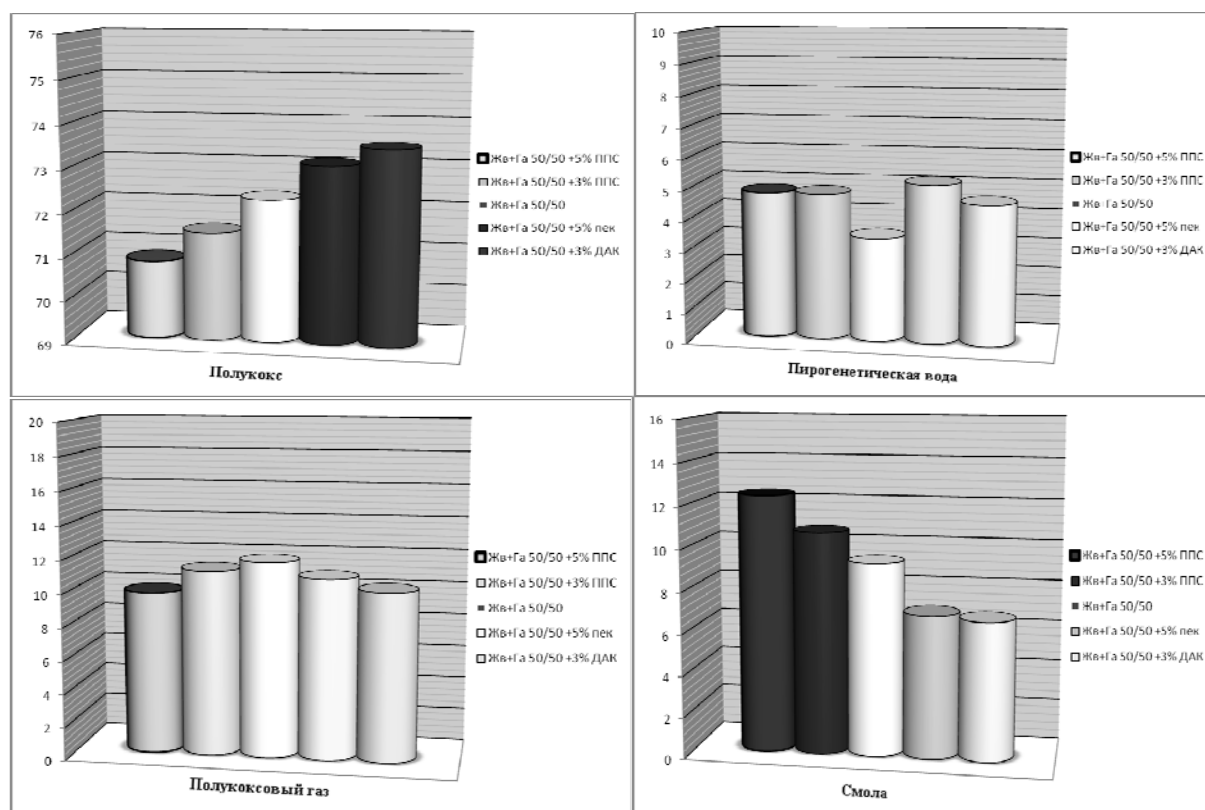


Рис. 1. Выход продуктов полукоксования угольных шихт с добавками

Добавки 3–5% ППС изменяют выход продуктов полукоксования в противоположную сторону относительно исходной шихты. В этом случае, прослеживается закономерное снижение выхода полукокса и полукоксового газа и значительное увеличение выхода смолы полукоксования.

По-видимому, первая группа добавок способствует интенсификации процессов радикальной полимеризации и поликонденсации, что приводит к снижению выхода смолы и полукоксового газа и, соответственно, к увеличению выхода твердого остатка и пирогенетической воды.

Вторая группа добавок приводит к уменьшению выхода твердого остатка и увеличению выхода смолы, т.е. способствует увеличению степени конверсии органической массы угля (ОМУ) при термической деструкции.

Из полученных данных можно сделать вывод, что исследуемые органические добавки позволяют управлять процессами перераспределения водорода в сторону увеличения выхода твердого остатка или жидких продуктов полукоксования.

Результаты, полученные при проведении анализа полукоксового газа, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Состав полукоксового газа*, %daf (мас.)

№ п/п	Марка угля, шихта, процентное соотношение компонентов	CO ₂	H ₂ S	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄
1	Жв+Га 50/50	2,98	7,80	7,24	14,52	7,52	59,94
2	Жв +Га 50/50 + 3% ППС	1,50	5,80	6,36	18,58	7,96	59,80
3	Жв+Га 50/50 + 5% ППС	1,36	6,14	6,35	17,25	8,42	60,48
4	Жв+Га 50/50 + 3% ДАК	0,65	8,88	5,94	17,83	7,64	59,06
5	Жв+Га 50/50 + 5% пек	0,77	6,07	6,04	16,73	8,53	61,86

* без учета подсоса кислорода воздуха и азота

Как видно из таблицы, в состав газов, образующихся в результате термической обработки углей, входит: метан и его гомологи, водород, непредельные углеводороды (этилен, пропилен, бутилен), оксиды углерода и сероводород.

Анализируя полученные данные, можно констатировать следующее:

- введение всех исследуемых добавок приводит к уменьшению выхода CO₂, тяжелых углеводородов C_nH_m и одновременно к увеличению выхода CO и H₂;

- добавки пека и пенополистирола приводят также к увеличению выхода метана;

- при введении добавок наблюдается снижение содержания сероводорода в газе;

- газ из шихт с добавками ППС и пека в количестве 5% является наиболее калорийным топливом, так как он обогащен такими компонентами, как

CO, H₂ и CH₄, что обеспечивает более высокую теплоту его сгорания.

Добавка ДАК к угольной шихте не приводит к заметному увеличению содержания водорода и метана в полукоксовом газе, но способствует образованию значительного количества H₂S (8,88%), что свидетельствует об обессеривании твердого остатка и переходе серы в газовую фазу.

Из результатов элементного анализа твердых продуктов пиролиза следует, что при использовании добавок количество серы снижается с 2,015 в исходной шихте до 1,6–1,5 в полукоксах и до 1,38–1,32 – в коксах. Использование ДАК максимально снижает количество серы, содержащейся в коксе, до 1,32%. Кроме того, применение добавок приводит к увеличению содержания углерода и снижению содержания водорода в коксе. Таким образом, органические добавки способствуют более полному протеканию процессов термодеструкции.

Высокая эффективность действия ДАК подтверждает радикальный характер термодеструкции исследуемых угольных шихт. При введении каменноугольного пека интенсифицируются реакции поликонденсации в твердой фазе. При введении ППС наблюдается увеличение выхода жидких продуктов, что может свидетельствовать об увеличении спе-

кающей способности угольных шихт. Это позволит, с одной стороны расширить отечественную сырьевую базу коксования за счет увеличения доли слабоспекающихся компонентов в шихте, а с другой – утилизировать отходы пластических масс и тем самым значительно улучшить экологическую обстановку в стране.

Список использованной литературы

1. Гордиенко, А.И. Повышение качества доменного кокса ОАО «Ясиновский КХЗ» путем введения в шихту углеводородных добавок [Текст] / А.И. Гордиенко, А.Н. Бирченко, А.А. Шевченко // УглеХимический журнал. — 2008. — № 5–6. — С. 32–37.
2. Маковский, Р.В. О взаимодействии компонентов шихт, составленных из углей разных типов по восстановленности [Текст] / Р.В. Маковский, А.О. Наливкина, Г.Н. Бутузов // Збірка доповідей VIII Міжнародної наукової конференції аспірантів і студентів «Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів». Т. 2 — Донецьк, 2009. — С. 170–171.
3. Бутузова, Л.Ф. Вопросы рационального состава шихт для коксования из углей Донбаса [Текст] / Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский, С. Маринов, А.О. Наливкина, С.В. Семковский // Сборник научных статей XVII Международной научно-практической конференции «Казантип-Эко-2009» (г.Щелкино, АР Крым). Т.1. — Харьков, 2009. — С. 470–471.
4. Fowler, T.G. Limitations of electron spin resonance spectroscopy in assessing the role of free radicals in the thermal reactions of coal [Text] / Fowler, T.G., Bartle, K.D. // Energy and Fuels. — 1989. — V. 3:4. — P. 515–522.
5. Butuzova, L. The contribution of radical reactions during thermal processing of low-quality coals [Text] / Butuzova, L., Rozhkov S., Makovskiy R., Rozhkova N., Butuzov G. // GeoLines. — 2009. — V.22, № 5. — P. 9–14.
6. Бутузова, Л.Ф. Влияние радикальных реакций при термической переработке низкокачественных углей [Текст] / Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский, С.П. Рожков, Н.Н. Рожкова, Г.Н. Бутузов // Вопросы химии и химической технологии. — 2008. — № 5. — С. 68–73.
7. Гуляев, В.М. Методы оценки спекающих добавок [Текст] / В.М. Гуляев, Д.А. Мучник // УглеХимический журнал. — 2006. — № 5–6. — С. 22–30.
8. Васючков, Е.И. Исследование возможности использования отходов коксохимического производства в шихте для коксования [Текст] / Е.И. Васючков, В.Д. Музычук, Л.А. Журавлева, И.М. Глущенко // Кокс и химия. — 1985. — № 11. — С.16–18.
9. Егоров, В.М. Использование отходов пластических масс в угольных шихтах для коксования [Текст] / В.М. Егоров // Кокс и химия. — 1997. — № 3. — С.19–20.
10. Дроздник, И.Д. Потребление коксующихся углей Украины. Проблемы и перспективы [Текст] / И.Д. Дроздник // Сб. трудов третьей ежегодной конференции «Уголь СНГ-2007». — Алушта, 2007. — С. 91–95.
11. Суханов, В.А. Инвестиционные перспективы угольной промышленности Украины [Текст] / В.А. Суханов // Энергобизнес. — 2008. — № 33. — С. 15–17.
12. Butuzova, L. The contribution of radical reactions during thermal processing of low-quality coals [Text] / L. Butuzova, S. Rozhkov, R. Makovskiy, N. Rozhkova, G. Butuzov // GeoLines. — Prague (Czech Republic), 2009. — V. 22 — P. 9–14.
13. Маковский, Р.В. Влияние типа по восстановленности на парамагнитные характеристики углей и продуктов их пиролиза [Текст] / Р.В. Маковский, Л.Ф. Бутузова, Т. Будинава // Зб. тез доповідей III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. — Киев, 2010. — С. 74.

Надійшла до редколегії 30.01.2012

© Бутузова Л.Ф., Маковский Р.В.,
Кулакова В.О., Ветров И.В., 2012