

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ УГОЛЬНЫХ ШИХТ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ**

**Бутузова Л.Ф., Маковский Р.В., Кулакова В.О., Бутузов Г.Н.**  
Донецкий национальный технический университет

*В работе проведено систематическое исследование процессов полукоксования углей разных генетических типов по восстановленности и шихт на их основе. Показано значительное влияние сернистости углей на выход и состав химических продуктов полукоксования, как основной стадии термической деструкции, с целью более рационального и эффективного использования отечественной сырьевой базы.*

Роль угля для Украины огромна, т. к. он является единственным энергоносителем, разведанные запасы которого могут обеспечить потребности энергетики и промышленности страны в ближайшие 300 лет. При этом, если в структуре мировых запасов топлива уголь составляет 67%, нефть – 18%, газ – 15%, то в Украине – 94,5%, 2%, 3,5% соответственно [1]. Ресурсы ТГИ в Украине по состоянию на 2010 г. составляют 117,5 млрд. т, из которых 56,7 млрд. т – разведанные балансовые запасы, из них 39,3 млрд. т – запасы угля энергетических марок.

Большую проблему в Украине представляет использование углей с повышенным содержанием серы, т. к. их количество в общем балансе составляет примерно 70%. Только 4 шахты из 74, добывающих коксующиеся угли, разрабатывают пласты низкосернистых углей. Энергетические угли с содержанием серы до 1,5% добывает одна шахта. [2]. Сернистость является одной из первостепенных характеристик степени восстановленности углей в Донском бассейне [3,4].

В последнее время наиболее распространенные в Донбассе сернистые угли все более широко вовлекаются в процессы неэнергетического использования. Они могут с успехом использоваться в качестве сырья для получения синтетического твердого, жидкого и газообразного топлива, удобрений, адсорбентов, химикатов и других нужных народному хозяйству продуктов [5]. В связи с вышеизложенным, актуальными являются исследования, направленные на разработку наиболее эффективных методов переработки сернистых топлив.

Одним из перспективнейших методов переработки низкокачественных углей является полукоксование. В настоящее время полукоксование твердого топлива рассматривается не только в качестве поставщика углеводородного сырья, но и как одна из основных стадий в различных производственных процессах (заводы по производству искусственного жидкого топлива, энерготехнологические и газохимические установки переработки твердого топлива).

Полукоксование позволяет получить такие ценные продукты, как газ, смола, полукокс. Смола представляет собой сложную смесь различных органических соединений. Газ, состоящий, в основном, из водорода, метана и его гомологов, имеет высокую теплоту сгорания и образуется в количестве 8-15 % от ОМУ. Он используется в виде топлива и как химическое сырье. Полукокс отличается от исходного топлива высоким содержанием углерода и низким выходом летучих веществ. Он может использоваться для получения водяного газа, как отощающая добавка в шихту при коксовании и др. Из смолы полукоксования при соответствующей обработке может быть получено большое количество ценных продуктов, например моторное топливо, фенолы, парафин и др.

Цель работы – изучение влияния сернистости углей на выход и состав химических продуктов полукоксования, как основной стадии термической деструкции, с целью более рационального и эффективного использования отечественной сырьевой базы.

В качестве объектов исследования использовали слабовосстановленный уголь марки Г слабовосстановленного типа «а» (Га), пласт к<sub>7</sub> ш. “Центральная” следующего состава:  $W^a=2,2\%$ ;  $A_t^d=5,2\%$ ;  $V^{daf}=36,0\%$ ;  $C^{daf}=85,1\%$ ;  $H^{daf}=5,11\%$ ;  $S_t^d=1,22\%$ , и восстановленный уголь марки Ж типа «в» (Жв), пласт к<sub>8</sub> ш. им. Засядько следующего состава:  $W^a=0,8\%$ ;  $A_t^d=2,7\%$ ;  $V^{daf}=31,7\%$ ;  $C^{daf}=87,3\%$ ;  $H^{daf}=5,23\%$ ;  $S_t^d=2,81\%$ , а также их шихты при разных соотношениях компонентов: Га/Жв = 50/50% и Га/Жв = 30/70%.

Процесс полукоксования проводили в реторте Фишера при температуре 500 – 550 °С без доступа воздуха (ГОСТ 3168–66). Результаты определения выхода полукокса, смолы, воды и газа приведены в табл.1.

Таблица 1 – Выход продуктов полукоксования, % daf

| Уголь, шихта   | Полукокс | Пирогенетическая вода | Смола | Газ  |
|----------------|----------|-----------------------|-------|------|
| Га             | 69,8     | 6,2                   | 10,0  | 14,0 |
| Жв             | 74,5     | 2,7                   | 8,5   | 14,3 |
| Га/Жв = 50/50% | 72,3     | 3,5                   | 9,7   | 14,5 |
| Га/Жв = 30/70% | 72,4     | 3,3                   | 9,7   | 14,6 |

Из табл.1 видно, что при использовании угля Га получаем больший объем смолы и пирогенетической воды, но наименьший выход полукокса. Получение большего количества парогазовых продуктов объясняется наличием большего числа алифатических фрагментов и кислородсодержащих функциональных групп в органической массе газового угля. Это подтверждается более низкой температурой начала деструкции органической массы образцов: для угля Жв – 350 °С, шихты Га/Жв=30/70% – 338 °С, шихты Га/Жв=50/50% – 328 °С.

Экспериментальные и теоретически рассчитанные по правилу аддитивности значения выхода продуктов процесса полукоксования

отличаются между собой (табл. 2). Этот факт свидетельствует о химическом взаимодействии компонентов в шихте. Из таблицы видно, что изменение соотношения углей разных марок в сторону повышения содержания угля Га приводит в целом к послаблению этого взаимодействия.

Таблица 2 – Экспериментальные и расчетные характеристики выхода продуктов

| Выход продуктов полукоксования | Шихта          |               |                  |                |               |                  |
|--------------------------------|----------------|---------------|------------------|----------------|---------------|------------------|
|                                | Га/Жв = 50/50% |               |                  | Га/Жв = 30/70% |               |                  |
|                                | эксп., % daf   | рознр., % daf | Δ (эксп. -теор.) | эксп., % daf   | рознр., % daf | Δ (эксп. -теор.) |
| Полукок                        | 72,30          | 72,20         | 0,10             | 72,44          | 73,14         | -0,70            |
| Пирогенетическая вода          | 3,52           | 4,43          | -0,91            | 3,31           | 3,73          | -0,42            |
| Смола                          | 9,65           | 9,22          | 0,43             | 9,69           | 8,91          | 0,78             |
| Газ                            | 14,53          | 14,15         | 0,38             | 14,56          | 14,22         | 0,34             |

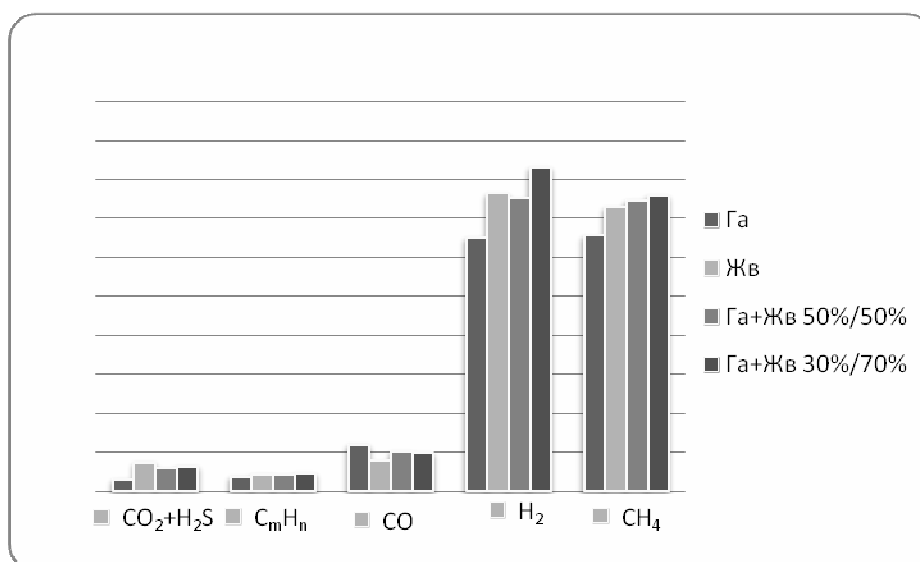


Рисунок 1 – Количественный анализ полукоксового газа, мл/г<sup>daf</sup>

На рис.1 приведены результаты анализа полукоксового газа. Очевидно, что полукоксовый газ слабовосстановленных углей Га отличается большим содержанием CO, поскольку их органическая масса содержит много различных функциональных кислородсодержащих групп, которые интенсивно разрушаются в температурном интервале полукоксования.

На степень термической конверсии жирного угля влияет высокое содержание серы. Этот факт подтверждается анализом полукоксового газа: суммарное количество кислых газов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S для угля Га равняется 3,21, для угля Жв – 7,53. Увеличение доли жирного угля в шихте приводит к росту выхода H<sub>2</sub>S, а при повышенном содержании газового угля получаем больший объем CO. Выход H<sub>2</sub>S и других сернистых соединений из угольной шихты

выше, чем рассчитанный по правилу аддитивности. Следовательно, взаимодействие углей генетических типов по восстановленности в шихте приводит к ее обессериванию.

Полукоксовый газ, полученный при использовании шихты Га/Жв=30/70%, характеризуется высоким содержанием водорода, метана и непредельных углеводородов, а, следовательно, он обладает большей теплотой сгорания ( $\approx 23-24$  МДж/м<sup>3</sup>).

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что использование высокосернистого жирного угля и малосернистого газового угля при соотношении компонентов Га/Жв=30/70% является более предпочтительным, рациональным и эффективным для комплексного использования сырья с получением химических продуктов и полукокса. Применение данного варианта составления шихты позволяет не только сохранить спекающую способность угля, но и перевести большую часть сернистых соединений в газовую фазу.

#### **Список литературы:**

1. На мировом рынке угля. По материалам БИКИ//Кокс и химия.-2002.-№3.-С.45-47.
2. Долгий В.Я., Кривченко А.А., Шамало М.Д., Долгая В.А. Содержание общей серы в угольных пластах на шахтах Украины // Уголь Украины, 2000, № 1, с. 44-46.
3. Маценко Г.П. Особенности микроструктуры донецких антрацитов различных генетических типов // Химия твердого топлива. – 1984. - № 1. - С.7 - 13.
4. Бутузова Л. Ф., Маценко Г. П. Маринов С. П., Турчанина О. Н., Скирточенко С. В., Крштонь А., Исаева Л. Н. Особенности термодеструкции углей слабовосстановленного и восстановленного типов Донецкого бассейна//Химия твердого топлива. – 2002. - №2. - С.11-22.
5. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. - М.: Недра, 1978. - 215 с.