

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ

Бутузова Л. Ф., Сафин В.А., Гонсалвеш Л-Н. Д., Стефанова М.
Донецкий национальный технический университет
Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины
Институт органической химии БАН, София

Приведенные в работе результаты показывают влияние серы углей на процессы их термической переработки, выход и состав продуктов полукоксования. Предложены методы химической обработки твердого топлива, позволяющие интенсифицировать процессы спекания и обессеривания.

Стационарным источником промышленных выбросов является угольная промышленность, вклад которой в загрязнение воздуха составляет 27% в Украине. При этом термическая переработка сернистых углей дает основное количество серосодержащих отходов, прежде всего, оксидов серы и сероводорода.

Донецкий регион богат сернистыми углями, которые относятся к восстановленному типу –*в*, в сравнении с малосернистыми изометаморфными углями слабовосстановленного типа –*а*. Широкое использование углей типа –*в* в энергетике и коксовании приводит не только к загрязнению атмосферы, но и к отравлению катализаторов, снижению качества кокса, коррозии оборудования.

Одним из наиболее перспективных и высокоинформативных методов термической переработки твердого топлива является полукоксование, поскольку протекающие на стадии полукоксования превращения лежат в основе большинства других процессов промышленной переработки ТГИ.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование поведения высоко- и мало- сернистых спекающихся углей в процессе полукоксования; установление влияния серы на выход и состав полученных продуктов; изыскание способов предварительной химической обработки твердого топлива для интенсификации процессов обессеривания и спекания.

В качестве объектов исследования использовали изометаморфные пары жирных углей Донецкого бассейна ($C^{daf} = 87,3-$

83,6%) разных ГТВ. Угли типа *в* отличаются повышенным содержанием серы ($S_t^d = 2,81-3,75\%$) в сравнении с углями типа *а* ($S_t^d = 0,7-1,1$).

Термическую деструкцию проводили классическим методом полукоксования в реторте Фишера (ГОСТ 3168 – 93).

Состав полукоксового газа определяли в аппарате ВТИ.

Жидкие продукты полукоксования разделяли в соответствии с основной схемой исследования, описанной ранее [1], на асфальтены, органические основания, карбоновые кислоты, фенолы и нейтральные масла. Последние подвергали гель-хроматографии на силикагеле с использованием гексана, бензола и ацетона (1:1) в качестве элюэтов для выделения парафино-нафтеновых, ароматических фракций и смолы. Затем гексановый и бензольный элюаты исследовали газохромато-масс-спектрометрическим методом (г.х.-м.с.).

Для химической обработки углей использовали инициатор радикальной полимеризации ДАК (динитрил азобисизомасляной кислоты) и продукт дистилляции каменноугольной смолы – поглотительное масло.

Таблица 1. 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

Из таблицы 1 следует, что образцы восстановленного типа дают меньший выход полукокса и воды, но больший выход парогазовых продуктов 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. По-видимому, в этом случае радикальные реакции активнее осуществляются в газовой фазе, что подтверждается данными по увеличению общего количества газа и содержания в нем углеводов и водорода (таблица 2).

Таблица 2. Количественный анализ полукоксового газа, мл/г^{daf}

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

Увеличение выхода полукокса для углей разных типов в присутствии поглотительного масла, свидетельствует о том, что эта добавка способствует увеличению толщины пластического слоя. Полукокс, полученные из углей типа *в*, более пористые и менее прочные, чем из углей типа *а*, что связано 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 сернистых углей, содержит значительно больше метана, водорода и сероводорода в сравнении с газом, полученным из малосернистых углей.

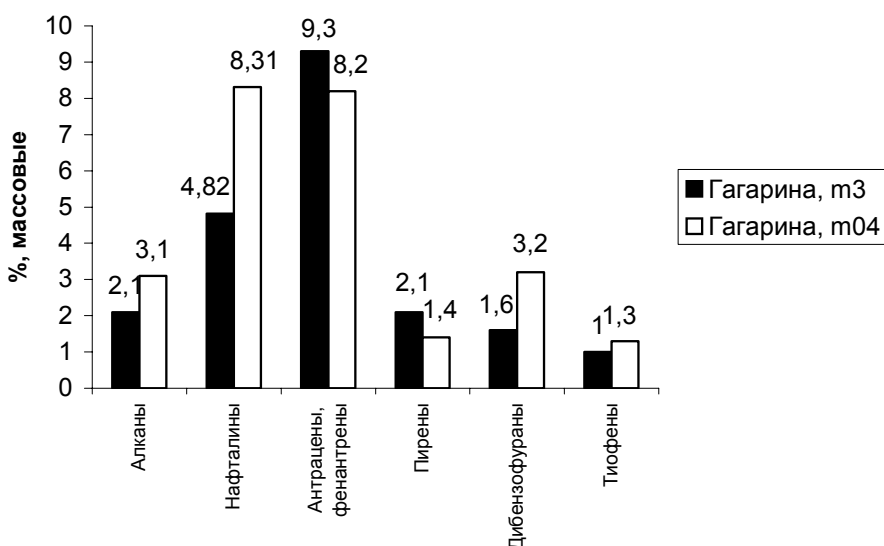
Использование предварительной химической обработки увеличивает содержание в газе ценных горючих компонентов и позволяет перевести в газ большее количество серы в виде сероводорода.

Как показали результаты структурно-группового анализа и г.х.-м.с.-спектрометрии, химический состав фракций смолы

полукоксования существенно зависит от содержания серы в исходном угле (Рис.1).

Фракция нейтральных масел, полученных из восстановленного угля, содержит примерно в 2 раза больше растворимых в гексане парафино-нафтеновых соединений (ПНС), но меньше на $\approx 8\%$ ароматических и на $\approx 5\%$ полярных смол. Соединения, идентифицированные методом газо-хромато-масс-спектрометрии в гексановых и бензольных элюатах, выделенных из нейтральных масел хроматографией на силикагеле, представлены, в основном, ароматическими углеводородами и алканами. При этом в образце типа *в* обнаружены ПНС C_{13-33} , а в образце типа *а* – соединения с более короткой цепью C_{13-30} .

Рисунок 1. Состав нейтрального масла по результатам ГХМС



Ароматические компоненты присутствуют в виде алкилзамещенных и алкилнезамещенных соединений, состоящих из двух-четырех конденсированных колец. Заместители – преимущественно 1-3 алкильных радикала. Нафталины присутствуют, в основном, в виде 2-х и 3-х замещенных, а фенантрены, антрацены и пирены – в виде одно- и двух-замещенных соединений. Всего идентифицировано 75 соединений, в том числе производные дибензофурана, дибензотиофена и карбазола.

В смоле сернистых углей выше доля двух-кольчатых ароматических компонентов, гетероциклических соединений и алканов, а в смоле их малосернистых пар преобладают трех- и четырех-кольчатые ароматические углеводороды.

Таким образом, в работе показаны значительные различия в выходе и составе продуктов полукоксования изометаморфных пар низко- и высоко-сернистых углей; продемонстрирована возможность химической модификации углей с целью интенсификации процессов их спекания и обессеривания при термической переработке.

Литература:

1. Minkova V., Razvigorova M., Goranova M., Ljutzkanov L., Angelova G., Fuel 1991, **70**, 713