

УДК 552.574+535-15

Л.Ф.Бутузова, д.х.н., Р.В.Маковский, Кулакова В.О., Г.Н.Бутузов, к.х.н.

Донецкий национальный технический университет, ДОНТУ, г. Донецк

ПЕРСПЕКТИВЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КОКСОВАНИЯ ШИХТ НА ОСНОВЕ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ ДОНБАССА

В настоящей 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.

Ключевые слова: сернистые угли, шихта, полукоксование, продукты

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, в том числе 39,3 млрд. т – запасы угля энергетических марок. Ежегодно в Украине производится 65-80 млн. т товарной угольной продукции угля, а ее основными потребителями являются: энергетика ≈ 60%, коксохимия ≈ 25%, другие отрасли промышленности и коммунальное хозяйство ≈ 15% [2].

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. [3]. Сернистость является одной из устойчивых и первостепенных характеристик степени восстановленности углей в Донецком бассейне [4,5].

Известно, что при сжигании твердых топлив значительная часть входящих в них сернистых соединений превращается в двуокись серы. Последняя загрязняет окружающую среду, оказывая вредное влияние на здоровье человека, растительность, вызывает коррозию металлов и т.д. При технологическом использовании углей сера, содержащаяся в них, ухудшает качество продуктов переработки (кокса, смолы, газа и др.).

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 [6,7]. 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.

Оптимизация этого процесса с учетом новейших достижений углехимии позволит рационально использовать низкокачественные угли Донбасса, прежде всего, неспекающиеся и сернистые. Однако, до настоящего времени в Украине не уделяется должного внимания разработке комплексных ресурсосберегающих технологий переработки вышеупомянутых углей с получением жидкого, газообразного топлива и химических продуктов. Более того, в стране закрыто единственное углехимическое предприятие - Семеновский завод горного воска.

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 k₇ 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 k₈ 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. Общую плотность газа рассчитывали по плотностям отдельных компонентов.

Состав газа определяли в аппарате ВТИ. Значение низшей теплоты сгорания полукоксового газа (кДж/м³) рассчитывали по следующей формуле:

$$Q_H = 108 \cdot H_2 + 126 \cdot CO + 234 \cdot H_2S + 358 \cdot CH_4 + 712 \cdot C_m H_n$$

где коэффициенты – соответствующие теплоты сгорания компонентов газа;

H₂, CO, H₂S, CH₄, C_mH_n, - объемные % компонентов в газе.

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

большого 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	розн., % daf	Δ (эксп. -теор.)	эксп., % daf	розн., % daf	Δ (эксп. -теор.)
Полукокс	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

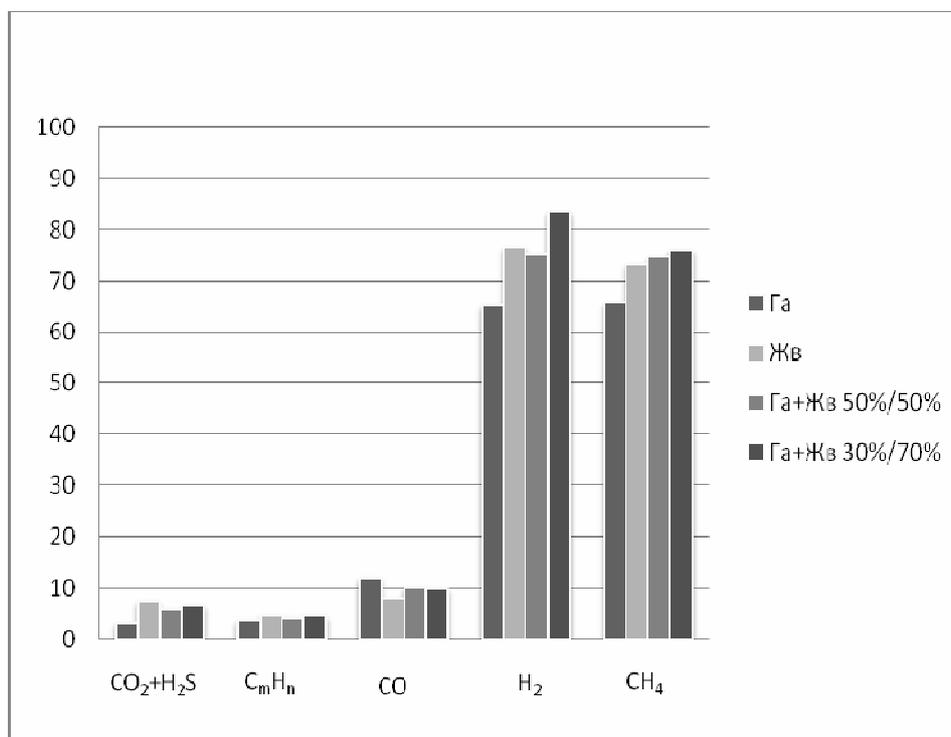


Рисунок 1 – Количественный анализ полукоксового газа, мл/г^{daf}

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_2 и H_2S для угля Га равняется 3,21, для угля Жв – 7,53. Увеличение доли жирного угля в шихте приводит к росту выхода H_2S , а при повышенном содержании газового угля получаем больший объем CO . Выход H_2S и других сернистых соединений из угольной шихты выше, чем рассчитанный по правилу аддитивности. Следовательно, взаимодействие углей разных 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 ($\approx 23\text{-}24$ МДж/м³).

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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. На мировом рынке угля. По материалам БИКИ//Кокс и химия.-2002.-№3.-С.45-47.
2. Хамуляк В.Г. Вугілля–головний енергоносіє // Уголь Украины.-2000.-№ 8.-С. 3-4.
3. 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.
4. Маценко Г.П. Особенности микроструктуры донецких антрацитов различных генетических типов // Химия твердого топлива. – 1984. - № 1. - С.7 - 13.
5. 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.
6. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. - М.: Недра, 1978. - 215 с.
7. Уланов Н.Н., Данилов В.П. Бурые и низкометаморфизованные каменные угли России - сырьевая база перспективных направлений нетопливного использования // Сб. тезисов докл. V11 конференции по химии и технологии твердого топлива России и стран СНГ. – Москва (Россия). – 1996. - С. 83.

АННОТАЦИЯ

Л.Ф.Бутузова, д.х.н., Р.В.Маковский, Кулакова В.О., Г.Н.Бутузов, к.х.н.
Донецкий национальный технический университет, ДонНТУ, г. Донецк

ПЕРСПЕКТИВЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО КОКСОВАНИЯ ШИХТ НА ОСНОВЕ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ ДОНБАССА

В настоящей 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.

Ключевые слова: сернистые угли, шихта, полукоксование, продукты

Сведения об авторах

Бутузова Людмила Федоровна – заведующий кафедрой химической технологии топлива Донецкого национального технического университета, доктор химических наук, профессор.

Раб. тел. (0622) 301-03-27; E-mail: ludmila.lfb@yandex.ru

Адрес для переписки: ДонНТУ, 58, ул. Артема, Донецк 83000, Украина,

E-mail: butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Маковский Руслан Васильевич – ассистент кафедры химической технологии топлива Донецкого национального технического университета.

Раб. тел. (0622) 301-03-27; E-mail: butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Адрес для переписки: ДонНТУ, 58, ул. Артема, Донецк 83000, Украина,

Кулакова Виктория – студент кафедры химической технологии топлива Донецкого национального технического университета.

Раб. тел. (0622) 301-03-27; E-mail: butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Адрес для переписки: ДонНТУ, 58, ул. Артема, Донецк 83000, Украина,

Бутузов Геннадий Николаевич – доцент кафедры охраны труда и аэрологии Донецкого национального технического университета, кандидат химических наук, доцент.

Раб. тел. (0622) 301-03-27; E-mail: butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Адрес для переписки: ДонНТУ, 58, ул. Артема, Донецк 83000, Украина,