

УДК 662.73

ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ КОКСОВОГО ГАЗА ИЗ БУРОГО УГЛЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА

© 2019 г. М. Д. Исобаев^{1,*}, Ш. А. Мингбоев^{1,**}, М. Д. Давлатназарова^{1,***}

¹ Институт химии имени В.И. Никитина АН РТ, 734063 Душанбе, Республика Таджикистан

*e-mail: coordin@yandex.ru

**e-mail: sheroz.mingboev@mail.ru

***e-mail: mohira1607@mail.ru

Поступила в редакцию 24.10.2018 г.

После доработки 21.11.2018 г.

Принята к публикации 02.04.2019 г.

Процесс термолитиза бурого угля Шурабского месторождения проанализирован путем сравнения кинетики реакции и выхода коксового газа (КГ) при изменении технологического режима в интервале 300–1000°C с температурным шагом 100°C. Из полученных восьми фракций КГ наибольший выход соответствует температурному режиму 700°C.

Ключевые слова: *термолитиз угля, кинетика, коксовый газ*

DOI: 10.1134/S0023117719040078

ВВЕДЕНИЕ

Бурые угли, содержащие различные органические соединения, рассматриваются как ценное химическое сырье. Продукты химической переработки бурых углей применяются в качестве жидкого топлива, сорбентов [1], удобрений [2], коагулянтов, стимуляторов роста растений [3] и т.д.

Среди разрабатываемых угольных месторождений бурых углей Таджикистана наиболее известное Шурабское месторождение, расположенное на севере республики, с разведанными запасами 142 млн т. (эксплуатируется с 1900 г.). Гумусовые угли, имеющие в своем составе до 7% гуминовых кислот, обладают повышенной зольностью (до 21%) и содержат до 1.5% S. В связи с особенностью химического состава шурабских углей рассматривался вопрос о возможности их термической переработки с целью выделения газообразных продуктов термолитиза и оптимизации данного процесса.

Качество угля, обуславливающее его физико-химические свойства и реакционную способность, определяется химическим составом и молекулярной структурой [4]. Эти факторы играют существенную роль при высокотемпературной обработке угля, определяют степень разложения органической массы угля (ОМУ), качественный и количественный составы продуктов разложения, в частности коксового газа. Продукты разложения ОМУ содержат ценные индивидуальные органические соединения, поэтому были изучены

количественный и качественный составы КГ углей различного генезиса.

В продуктах пиролиза обнаружено 23 парафина C_8 – C_{30} , четыре *изо*-парафина, пять производных циклогексана, а также девять ненасыщенных аналогов C_9 – C_{17} [5]. Жидкие продукты пиролиза содержат гораздо больше кольчатых соединений.

Ароматические ядра представлены в основном соединениями с числом колец до трех: бензолом и его гомологами C_7 – C_{10} [6].

Следует иметь в виду, что ОМУ включает помимо полимерной матрицы такие мощные кластеры, как гуминовые кислоты (ГК) и битумные вещества (БВ). Наличие ГК характерно в основном для бурых углей. Количественный выход битумов из бурых углей разных месторождений колеблется в весьма широких пределах – от 1 до 27% [4]. Кластеры ГК и БВ могут быть удалены из основной массы угля по известным методикам [7, 8].

Продукты термического разложения ОМУ – в большей части ценные органические полупродукты. Наибольшим, в относительном процентном соотношении компонентом среди продуктов разложения ОМУ, является коксовый газ (КГ) [9].

Цель работы – выяснить, какая фракция КГ выделяющегося при термолитизе угля является его основной составляющей, и как влияет температурный режим на выход основных продуктов.

Таблица 1. Показатели качества угля Шурабского месторождения

Зольность	Гуминовые кислоты	Битумные вещества	Смола	Вода	Твердый остаток	Коксовый газ
%						нм ³ /т
6.0	7.0	1.36	0.05	4.15	63.4	32.4
						325

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования взят бурый уголь Шурабского месторождения. Учитывая высокую адсорбционную влажность исходного угля, для проведения эксперимента в идентичных условиях исследуемые образцы предварительно выдерживали при температуре 105°C в сушильном шкафу до постоянного веса. Образцы угля предварительно измельчались и пропускались через сита, что обеспечивало одинаковый размер частиц.

Температурный режим поддерживали с помощью специальной печи с электрическим нагревом. Необходимую температуру устанавливали с помощью лабораторного трансформатора. Температуру в реакторе определяли термопарой (точность 2°C).

Термолиз проводили в анаэробных условиях, в температурном интервале 300–1000°C с температурным шагом 100°C в реакторе, рабочий объем которого позволял исследовать до 150 г анализируемого материала.

Количество выделившегося КГ определяли по объему воды из газометра, вытеснявшейся под давлением образовавшихся газообразных продуктов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выяснения основного источника, генерирующего КГ, провели анализ исследуемого угля на содержание гуминовых кислот и битумных веществ, входящих в состав ОМУ.

В дополнение к этому проводили анализ на содержание пирогенетической влаги и зольности,

так как эти показатели способны влиять на скорость образования коксового газа. Пирогенетическая вода отражает способность молекул отщеплять воду, а зола может выступать в качестве катализатора разложения органических молекул. Полученные данные представлены в табл. 1.

Так как содержание ГК и БВ, входящих в состав угля Шурабского месторождения, в сумме не превышает 8% (табл. 1), можно полагать, что основными источниками, способными генерировать коксовый газ, являются высокомолекулярные смолянистые вещества, представляющие основной углеводородный кластер ОМУ.

Для получения общей картины накопления КГ в процессе термообработки угля весь исследуемый температурный интервал разделен на участки с температурным шагом 100°C. При каждой заданной температуре образцы выдерживали до тех пор, пока не завершится выделение КГ. Затем последовательно повышали температуру и повторяли опыт. В результате выделено восемь фракций. График зависимости выхода образовавшегося КГ каждой из восьми фракций во временной шкале представлен на рис. 1, из которого, видно, что максимальный выход КГ достигается в каждой фракции за временной отрезок (не более 50 мин), который определяется температурой термолиза.

Полное завершение выделения КГ в каждой из восьми фракций находится в пределах 100 мин.

Как следует из рис. 2, минимальное значение достижения точки максимума выхода КГ отмечалось в начальный период термолиза в интервале

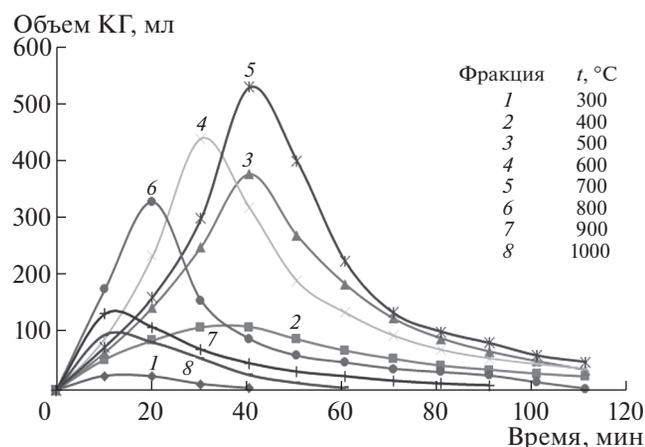


Рис. 1. Объем выделившегося коксового газа для каждой из восьми фракций в зависимости от продолжительности процесса.

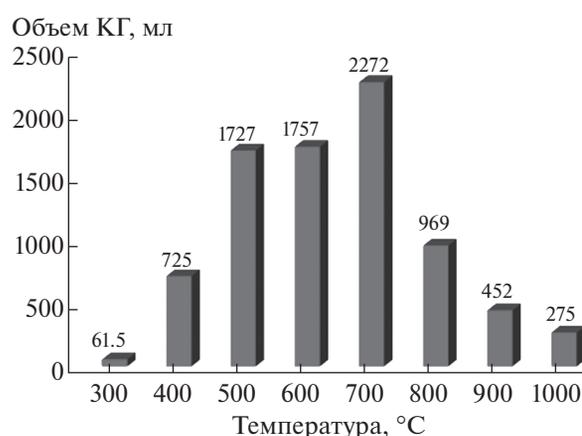


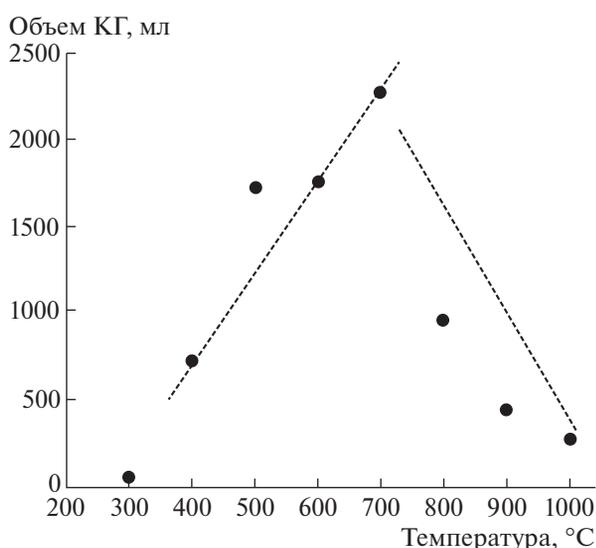
Рис. 2. Диаграмма, отражающая суммарный объем в каждой из восьми фракций выделившегося коксового газа в температурном интервале 300–1000°C.

Таблица 2. Накопление коксового газа в зависимости от времени процесса

Время, мин	Объем КГ (мл) при температуре (°C)							
	300	400	500	600	700	800	900	1000
10	24.5	53	65	90	75	176	133	96
20	48	139	210	325	238	506	243	179
30	58.5	248	460	765	538	663	314	234
40	61.5	358	838	1085	1068	753	361	260
50	—	446	1108	1275	1469	813	393	272
60	—	514	1293	1410	1694	861	417	275
70	—	568	1418	1505	1829	898	433	—
80	—	610	1508	1575	1931	929	444	—
90	—	645	1575	1630	2013	954	452	—
100	—	673	1625	1675	2073	967	—	—
110	—	696	1660	1712	2122	969	—	—

температур выше 300°C и в завершающей стадии термолитза при температуре реактора выше 800°C.

По-видимому, основной процесс, сопровождающий термолитз угля в низкотемпературном интервале, связан с конкурирующими процессами генерации и рекомбинации радикалов, образованных при термическом распаде ОМУ, и отщеплением от полимерной матрицы водородных атомов, легких алкильных групп, карбоксильных

**Рис. 3.** Температурная зависимость выхода коксового газа.**Таблица 3.** Константы скоростей образования коксового газа при различных температурах

Показатель	Фракция						
	1	2	3	4	5	6	7
T, K	673	773	873	973	1073	1173	1273
$k \cdot 10^{-3}$	0.39	0.50	0.66	1.11	0.72	0.83	0.70

групп, а также дегидратацией. В высокотемпературной области более вероятен процесс полимеризации и образования сетчатой структуры полимеров, приводящий к сокращению выхода КГ. Основные показатели данного процесса представлены в табл. 2.

Представив максимальный выход КГ в каждой из восьми фракций как функцию температуры, получим график, состоящий из двух прямолинейных участков (рис. 3).

Первый участок ограничен температурным интервалом 300–700°C, а второй — 700–1000°C. Непрерывное увеличение выхода КГ на первом участке может быть связано с разложением ОМУ. Зависимость выхода КГ от температуры, представленная графически на рис. 3, может быть использована как калибровочный график для определения выхода газа в исследуемом интервале температур.

Общий выход КГ из 100 г бурого угля за весь исследуемый температурный интервал составляет 0.0325 нм³, т.е. из 1 т исходного угля можно получить 325 нм³ высококалорийного газового топлива. Данный способ переработки угля позволяет в определенной мере компенсировать дефицит газа.

На рис. 4 представлена кинетическая кривая накопления КГ в восьми фракциях, на основе которой рассчитаны константы скорости образования КГ (табл. 3).

Как следует из табл. 3, в начальный период термолитза (фракции 1–4) наблюдается стабильное увеличение констант скоростей реакции, а потом — некоторое уменьшение их значений. Такое направление реакции, приводящей к образованию КГ, можно связать с различными химическими процессами, сопровождающими образование КГ.

На начальных стадиях термолитза, по-видимому, основной процесс образования коксового газа связан с деструкцией высокомолекулярных соединений и этот процесс нарастает с увеличением температуры реактора. В дальнейшем основным источником КГ является распад основной цепи, который сопровождается также обратными про-

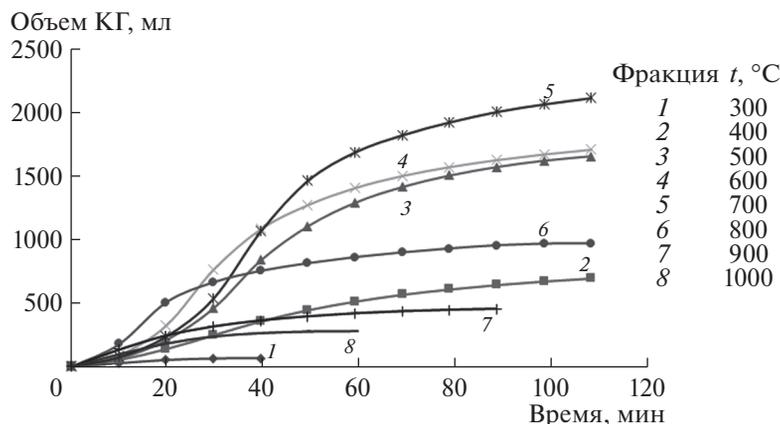


Рис. 4. Кинетическая кривая накопления коксового газа в восьми фракциях.

цессами типа рекомбинации радикалов и образования более крупных полимерных молекул.

На основании проведенных исследований можно заключить, что основной участок температурной шкалы, регулирующий образование КГ, соответствует температурному интервалу 650–750°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогова Т.В., Сундюкова К.В., Переломова Л.В., Камалева О.А., Шишкова А.Ю., Блохин И.В. // Изв. Тульского гос. ун-та. Естественные науки. 2013. Вып. 2. Ч. 1. С. 273.
2. Усанбаев Н.Х., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. // Химическая пром-сть. 2014. Т. 91. № 4. С. 180.
3. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Лыричиков С.Ю., Исмагилов З.Р., Неверова О.А., Соколов Д.А., Быкова С.Л., Исачкова О.А., Пакуль В.Н., Лапишинов Н.А. // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. 2014. № 5 (105). С. 102.
4. Агроскин А.А., Глейбман В.Б. Теплофизика твердого топлива. М.: Недра, 1980. 256 с.
5. Липович, В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В., Равич Б.М., Харлампович Г.Д., Шпильрайн Э.Э., Крапчин И.П., Полубенцев А.В., Татурина В.В., Лебедева Г.П., Белослюдова Т.М., Земсков В.В., Мартянова С.К., Левинзон М.В. Химия и переработка углей. М.: Химия, 1988. 336 с.
6. Еоловин С.Е. Зависимость физико-химических свойств углей от структурных параметров. М.: Минтопэнерго РФ, 1994. 72 с.
7. ГОСТ 9517–94. Метод определения выхода гуминовых веществ. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации. М.: Изд-во стандартов, 1995. 9 с.
8. ГОСТ 10969–91. Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации. М.: Изд-во стандартов, 1992. 9 с.
9. Исобаев М.Д., Пулатов Э.Х., Абдуллаев Т.Х., Турдалиев М.З., Давлатназарова М.Д., Мингбоев Ш.А. // Изв. АН РТ Отд.-е. физ.-матем., хим., геол. и техн. наук. 2013. Т. 152. № 3. С. 52.