

ТЕРМООЖИЖЕНИЕ УГЛЯ

З.Р. Исмагилов, д.х.н., член-корреспондент РАН, директор.
Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН
Ч.Н. Барнаков, д.х.н., зав. лабораторией.
Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН
С.Н. Вершинин, к.х.н., с.н.с.
Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН

В последнее десятилетие наблюдается мировой спад производства металлургического кокса, побочным продуктом получения которого является каменноугольная смола – сырье для производства каменноугольного пека. Дисбаланс между производством и спросом на каменноугольную смолу способствует росту цен и дефициту каменноугольного пека. Попытки заменить каменноугольный пек нефтяным оказались неэффективными. Применение нефтяного пека не обеспечивает получение графитовых электродов высокого качества.

Традиционно пек получают из каменноугольной смолы, получаемой при коксовании угля. Выход смолы коксования равен 2,8-3,5% от массы исходного угля. На рынке возник дефицит каменноугольного пека, который можно ликвидировать только производством пека непосредственно из угля минуя стадию коксования. Выход пека при традиционном коксовании не превышает 2% от массы перерабатываемого угля. Выход пека из продуктов терморастворения может достигать 50% от органической массы использованного угля. Сырьём для терморастворения могут являться и некоксуемые, доступные угли марки Г. Получение пека начинается с получения жидких продуктов непосредственно из угля с последующей их переработкой и получением стандартных продуктов. Кроме пека жидкие продукты содержат и ряд важных для химической промышленности ароматических соединений. Некоторые из них отсутствуют в других видах сырья. Особенно ценными являются ароматические амины.

Мировой опыт по ожигению углей ограничивается целями получения моторных топлив. Задача получения связующего для электродов почти не рассматривалась. В тех немногих работах, которые проводились для получения пека, использовали технологию терморастворения углей.

Процесс ожигения угля можно провести по трём направлениям.

Первый – гидрогенизация суспензии угля в тяжелом масле. Процесс проходит при 400-450 °С, давлении водорода до 300 атм. Из одной тонны каменного угля и 50 кг (560 нм³) водорода в присутствии катализатора можно получить до 600 кг жидких продуктов – бензина, дизельного топлива, тяжелых масел. Этот метод был разработан Бергиусом в 1913 году и применялся в Германии во время второй мировой войны для получения

моторных топлив. В настоящее время он практически не применяется. Выход высокомолекулярных жидких фракций, пригодных для получения пека не превышает 30% от органической массы угля. Сейчас этот процесс потерял значение из-за больших капитальных затрат и сложности обслуживания оборудования.

Второй – терморастворение угля в среде тяжелых растворителей. Этот метод в настоящее время достаточно широко исследуется. Растворителями являются продукты переработки каменноугольной смолы – антраценовое и поглотительное масла, тетралин. Также имеются работы, где растворителями являются тяжелые нефтепродукты или их смеси с производными коксохимии. Метод достаточно хорошо изучен. Терморастворение проходит при 400-450 °С, в атмосфере и под давлением образующихся газов. Выход жидких продуктов по разным данным достигает 60-70 % от органической массы угля. При терморастворении наблюдается интересная закономерность - температура размягчения полученного продукта зависит от соотношения уголь:растворитель. При соотношении 1:1 температура размягчения для угля марки ГЖ была равна 150 °С, при 1:2,5 – около 70 °С. Зависимость температуры размягчения от количества растворителя имеет характер близкий к прямолинейному.

Третий – сверхвысокоскоростной нагрев угля. Метод развился примерно 40 лет назад. В настоящее время получил развитие вследствие наличия доступного оборудования. Наиболее перспективным считается нагрев с помощью СВЧ - излучения (микроволновое излучение) в неокисляющей атмосфере. Выход жидких продуктов достигает 50% от органической массы угля. При сверхбыстром пиролизе угля (3000К/с при максимальной температуре 1073 К) наибольший выход летучих (52%) наблюдается у углей с 85% содержанием углерода в органической массе. Выход жидких продуктов равен 40%. Средняя молекулярная масса смолы равна 500 у.е. При повышении давления в реакторе резко уменьшается выход летучих при всех скоростях нагрева. Повышение температуры пиролиза приводит к снижению качества получаемой смолы. Применение СВЧ-излучения может оказаться экономически более выгодным, чем другие способы нагрева.

Общим для всех методов является температура процесса – около 450 °С и марки наиболее подходящих углей. Лучшие результаты получены на углях средней степени метаморфизма – марки «Г», «Ж» и «К». Бурые и длиннопламенные угли дают продукты, содержащие значительный процент кислорода. Из углей высокой степени метаморфизма не удаётся получить высокий выход жидких продуктов.

Данная работа посвящена терморастворению угля в побочном продукте получения кокса – каменноугольной смолы

Для выполнения работы В ИУХМ СО РАН разработан и изготовлен лабораторный комплекс для термоожижения углей. Основой комплекса являются два реактора-автоклава. Первый реактор имеет объём 0,2 дм³,

Реактор испытан при давлении 1,5 МПа, на нём проведены эксперименты при температуре до 500 °С. Все соединения реактора с внешними линиями не имеют прокладок, являются коническими металлическими уплотнениями. Крышка реактора соединяется с корпусом болтами и имеет асбестовое уплотнение. В процесс обработки угля контролируется температура и давление. В реакторе предусмотрена линия подачи газа через слой продукта, позволяющая проводить работы по гидрогенизации угля или по окислению продуктов реакции с целью получения стандартного пека. Реактор не имеет мешалки, что не позволяет работать с достаточно большим количеством угля и необходимых реагентов.

Второй реактор объёмом 1 дм³ горизонтального типа, снабжён мешалкой. Рабочее давление в реакторе – 1,0 МПа, температура – до 500 °С.

Лабораторный фильтр предназначен для фильтрации продуктов термоожижения угля в горячем виде при повышенном давлении. Фильтр имеет объём 0,2 дм³. Рабочее давление – 0,5 МПа. Температура работы фильтра зависит от типа фильтрующих и уплотняющих материалов и достигает примерно 400 °С. В наших экспериментах температура не повышалась выше 120 °С. Источником избыточного давления является сжатый инертный газ – азот, аргон, углекислый газ т.д. Сжатый воздух исключён из соображений безопасности.

Предварительные результаты по терморастворению угля.

Терморастворение угля проводилось в вертикальном реакторе без перемешивания.

Предварительно высушенный при 110-105 °С уголь засыпался в реактор. Затем добавлялся растворитель. Во всех экспериментах растворителем являлась каменноугольная смола производства ОАО «Кокс», г. Кемерово. После перемешивания реагентов реактор герметизировали, помещали в печь и начинали нагрев до необходимой температуры.

Было проведено несколько предварительных экспериментов по отработке технологии терморастворения угля и фильтрации полученных продуктов. Продукты терморастворения были подвергнуты фильтрации, без отгонки легкой фракции.

В таблице 1 приведены предварительные результаты терморастворения угля КЖ шахта «Чертинская-коксовая» и ГЖ шахта «Распадская в каменноугольной смоле.

Таблица 1

Результаты терморастворения угля в каменноугольной смоле ОАО «Кокс»

Марк а угля	Количеств о угля, г	Количеств о смолы, г	Температу ра выдержки	Давлени е, МПа	Время выдержк и, мин	Зольност ь экстракт а, %
ГЖ	20	80	260	0,37	50	0,21
КЖ	20	75	290	0,21	50	следы