

1978. С. 109-113.

7. Рабинович Г.Л. – В кн.: Справочник нефтепереработчика. / Под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко и М.Г. Рудина. – Л.: Химия. 1986. С. 275-281.
8. Toluene // Chem. Week. 2000. V. 162. № 9. P. 33.
9. Gárdos G., Kun-Szabó T., Kovács M., Halmos F., Almásy-Buzás É. // Hung. J. Ind. Chem. 1986. V. 14. № 3. P. 281-289.
10. Weiss A.H. // Hydrocarbon Process. and Petrol. Refiner. 1962. V. 41. № 6. P. 185-188.
11. Черный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. – М.: Химия. 336 с.
12. Алиев Р.М., Камбаров Ю.Г., Гришкан И.А., Ахундова Р.Р., Дадашев Т.Б. // Нефтехимия. 1978. Т. 18. № 2. С. 182-188.
13. Notari B., Valentini Duranti P., de Maldè M. // Prepr. Proc. 3rd Int. Congr. Catal. Amsterdam. 1964. № 1/68. 12 pp.
14. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия. 1985. 216 с.
15. Ren R.-L., Itoh H., Makabe M., Ouchi K. // Fuel. 1987. V. 66. № 5. P. 643-648.
16. Плавинская Т.А., Гриненко Б.С.// Нефтехимия. 1973. Т. 13. № 2. С. 191-193.
17. Honcock E.G. Toluene, Xylenes and Their Industrial Derivatives. – New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982. P. 157-171.
18. Alibeyli R., Yeniova H., Bilgesü, Karaduman A. // Petrol. Sci. Technol. 2002. V. 20. № 1-2. P. 49-63.
19. Елин О.Л., Лиштаков А.И., Газимзянов Н.Р., Довганюк В.Ф., Лахман Л.И., Черных С.П. // Катал. в пром-сти. 2003. № 1. С. 7-15.

□ Авторы статьи:

Петров
Иван Яковлевич
- канд. хим. наук, ст. научн. сотр. лаб.
катализитических процессов в углехими-
ии Института угля и углехимии СО
РАН (г. Кемерово)

Бяков
Алексей Геннадьевич
- аспирант кафедры химической
технологии твердого топлива и
экологии

Трясунов
Борис Григорьевич
- докт.хим. наук, проф.каф.
химической технологии твердого
топлива и экологии

УДК 662.74

**А.Р. Богомолов, П.Т. Петрик, С.Д. Тихов, А.А. Богомолов,
Ю.О. Афанасьев, И.В. Дворовенко**

ПЕРЕРАБОТКА КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ФУСОВ

С ростом добычи каменно-угольных углей увеличивается и количество отходов угольной и углеобрабатывающей промышленности, которые либо совсем не используются, либо используются крайне недостаточно и нерационально. На углеобога-

тительных фабриках получаются большие количества угольных отходов и пыли. На коксовых заводах – значительное количество коксовой мелочи. Для количественной оценки вышеуказанных объектов отходов приводим табл. 1, иллюст-

рирующую положение, которое существует в стране и в настоящее время [1].

Сухие длиннопламенные и тощие угли дают очень высокий процент отходов мелочи (от 20 до 50 %), которая не может быть рационально использована

Отходы углей и их переработки

Таблица 1

№	Отходы	Место получения отходов	Количество отходов на одну тонну добываемого топлива, т/т
1	Каменноугольная мелочь и пыль	Шахты, разрезы, склады ж. д., фабрик, заводов и электростанций	0,0741
2	Промпродукты (от обогатительных фабрик) и шлам (от обогатительных фабрик и крупных котельных)	Обогатительные фабрики, электростанции и пр.	0,0088
3	Коксовая мелочь, коксовая пыль и фусы	Коксохимические предприятия	0,0130
	Итого:		0,0959

при сжигании. При хранении, перевозках и сжигании этих марок каменных углей неизбежны те же отрицательные явления, как и бурых углей (отход мелочи составляет в среднем не меньше 40 % всего количества добываемых бурых углей).

Брикетирование мелочи неспекающихся каменных углей, раздельно или в смесях с мелочью спекающихся каменных углей, превратит их из разряда отходов в разряд стойких, транспортабельных и высококачественных топлив. В этом кроется исключительное значение брикетирования, являющегося наиболее эффективным методом утилизации отходов различных отраслей.

Брикеты, изготовленные из тощей каменноугольной шихты с присадкой 15 – 25 % мелочи спекающихся углей, дают при коксовании хороший металлургический кокс. Это способствует расширению коксовой базы.

Из данных табл. 1 видно, что брикетирование отходов углей и их переработки дало бы Кузбассу в 2004 г. около 14 млн. т теплоценных брикетов (годовой объем добычи в 2004 г. составит 154 млн. т каменноугольных углей [2]), а по стране эта цифра увеличилась бы до 25 млн. т брикетов. Таким образом, если бы углебрикетному производству и вопросу утилизации угольных и коксовых отходов былоделено должное внимание, мы получили бы в будущем году из отходов в виде высокосортных брикетов как бы добычу, равную проектной мощности вновь открытых в 2004 г. семи угледобывающих предприятий [3]:

шахты «Котинская» в Прокопьевском районе, «Томусинская 5-6» в Междуреченске, «Казанковская» в Новокузнецком районе;

разрезы «Виноградовский» в Беловском районе, «Корчакольский» в Новокузнецком районе, «Распадский» в Между-

реченске, «Северный Кузбасс» в Кемеровском районе.

Общеупотребительным связующим веществом при брикетировании служит каменноугольный пек, который вводится каменноугольную мелочь в количестве от 7 до 8 % по весу угля [1]. Существующие технологии брикетирования основаны на том, что брикетная шихта хорошо перемешивается, подогревается до температуры 80 – 90 °C (температура достаточна для расплавления пека) и поступает на прессование. Для хорошего качества брикетов необходимо создавать давление 25 – 35 МПа. Охлаждение каменноугольных брикетов производится естественным путем на открытом воздухе от 4 до 24 ч.

Каменноугольный пек (смола) сравнительно дорог и представляет собой остатки коксования – твердая или густая масса черного цвета, в составе которой преобладают высокомолекулярные ароматические углеводороды, содержатся высшие фенолы и органические основания. Кроме того, он находит себе применение и в других отраслях: толевое и рубероидное производство, дорожное строительство, при изготовлении лаков для окраски металлоконструкций, для получения электродного кокса и для других целей. С другой стороны каменноугольный пек находится в отходах коксохимического производства – фусах.

Фусы представляют собой пластическую массу, состоящую из мелких твердых угольно-коксовых частиц и каменноугольной смолы. Последняя составляющая представляет собой вязкий, черно-бурый продукт со специфическим запахом, содержащий около 450 разнообразных веществ [5,6].

Образование фусов происходит при охлаждении прямого коксового газа, содержащего частицы угольной пыли, кокса и пары каменноугольной смолы.

Поступление мелких твердых частиц (пылевидных) в газовый поток является нежелательным явлением. Источниками вовлечения частиц угольно-коксовой пыли в прямой коксовой газ являются [4]:

- процессы бездымной загрузки шихты в камеры коксования (в этом процессе мелкие частицы угольной пыли увлекаются газовым потоком);
- процессы коксования, когда образующиеся газообразные и парообразные продукты выносят из камер коксования в газосборники мелкодисперсные фракции коксовых частиц.

Фусы приносят ряд проблем предприятиям:

- трудность извлечения пластической массы из емкостей, которая находится в них в виде осадка (процесс очистки хранилищ и промежуточных сборников);
- дальнейшая их переработка (utiлизация), так как на данный момент нет достаточно эффективных технологий утилизации, привлекающих своей простотой.

Предыдущие работы, связанные с поиском решения вопроса о переработке фусов преследовали главную цель – перевести пластическую массу в твердое (не липкое) вещество, которое удобно возвращать вместе с исходной шихтой в коксовую камеру, либо добавлять непосредственно фусы в шихту на стадии углеподготовки.

Данные технологические схемы утилизации имеют ряд недостатков, главным из которых является то, что пылевидные частицы угольно-коксовой пыли вместе с частью образовавшейся в процессе коксования каменноугольной смолы, возвращаются в основной технологический процесс получения кокса. Практически получаем схему рецикла, ничем не оправданную: ни экономически, ни технологически.

Выход фусов на ОАО «Кокс» составляет 0,21 – 0,27 % на одну тонну товарного кокса. В связи с тем, что технология производства кокса по стране на различных предприятиях практически одинакова, представленное соотношение не изменится и по России.

В данное время нет достаточно острой либо исключительной актуальности в решении вопроса разработки технологии переработки фусов. Но сегодняшние подходы и требования к экологической безопасности страны, к экологии вообще в мире и самые простые требования санитарных норм к состоянию воздушной среды на рабочих местах предприятий ставят задачу по переработке фусов на передний план.

Предлагаемая технология переработки фусов не претендует на совершенство и законченность, но отличается своей простотой как по используемому в процессе оборудованию и теплоносителю, так и по параметрам процесса, относящимся

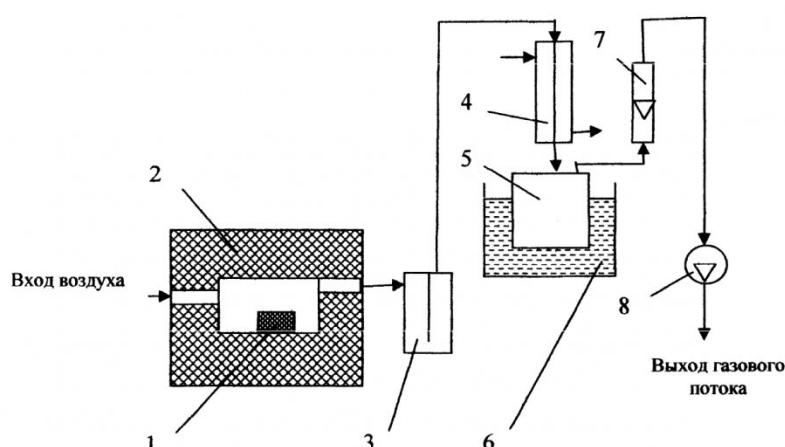


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования процесса окислительного пиролиза фусов

1 – образец; 2 – муфельная печь; 3 – сепаратор;
4 – холодильник «труба в трубе»; 5 – сборник конденсата;
6 – термостат; 7 – ротаметр; 8 – газовый компрессор.

(по температуре и давлению) к низкопотенциальным параметрам.

Основной стадией технологического процесса переработки фусов является окислительный пиролиз.

В связи с этим в данной работе представлены результаты исследований при термической

обработке фусов в присутствии воздуха на предмет получения качественного продукта и наиболее оптимального по времени и температуре процесса.

Экспериментальный стенд представлен на рис. 1.

Определенная масса фусов в качестве исследуемого образца тщательно плотным слоем ук-

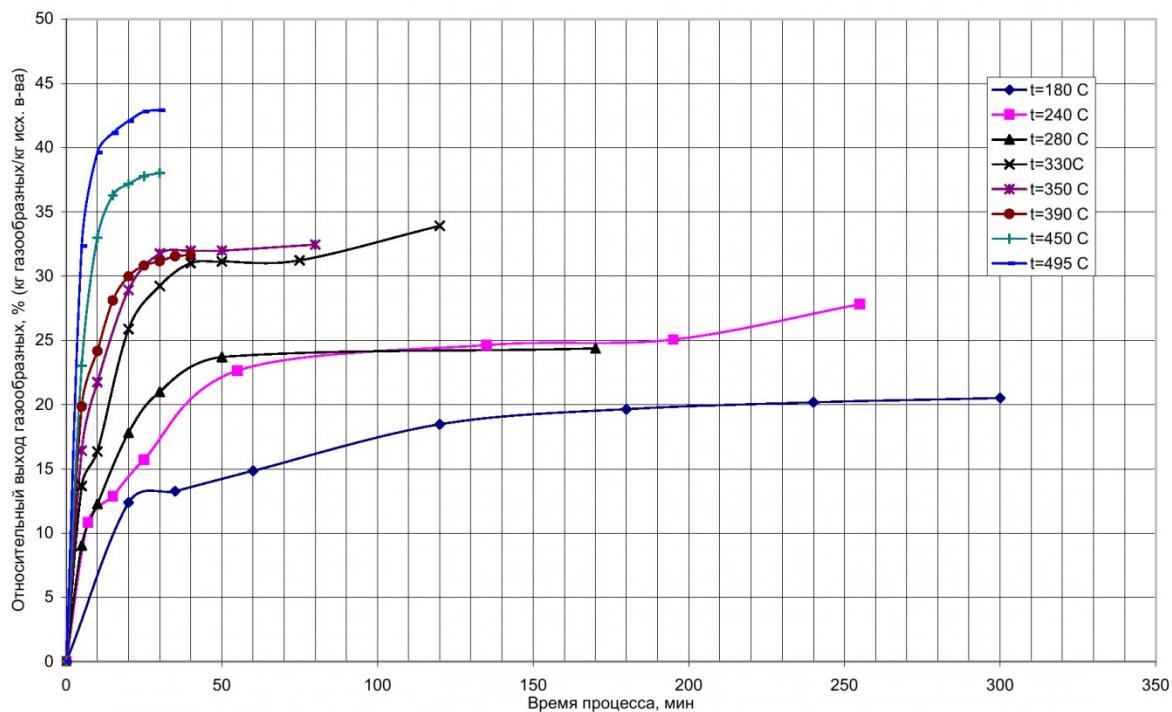


Рис. 2. Зависимость выхода газообразных веществ в процессе окислительного пиролиза фусов от времени при различных температурах

ладывалась в фарфоровую кювету размером $32 \times 44 \times 8$ мм, либо металлическую чашу, имеющую диаметр 97 и высоту 13 мм.

Образец 1 помещался в муфельную печь 2, в которой поддерживалась заданная температура. В процессе термической обработки образца, выделяющиеся газообразные и парообразные продукты из верхней части муфеля поступали в сепаратор 3, где происходила частичная конденсация паров и их отделение от газовой фазы.

Далее парогазовый поток сверху вниз поступал в ходильник типа «труба в трубе» 4. В кольцевое пространство подавалась охлаждающая вода с температурой 24°C .

Окончательное охлаждение парогазовой смеси до полной конденсации паров осуществлялось в емкости 5, погруженной в терmostat 6 с температурой воды 0°C . Несконденсированная часть газа, пройдя через ротаметр 7, выбрасывалась в атмосферу воздушным компрессором 8.

В процессе окислительного пиролиза фусов проводили следующие измерения параметров:

- температуры в муфельной печи и охлаждающей воды ртутным термометром с ценой деления 1°C ;

- расхода газового потока на выходе из установки предварительно тарированным поплавковым расходомером;

- массы помещаемых образцов (динамика изменения ее в процессе термической обработки определялась с помощью аналитических весов с точностью 0,001 грамма).

Термическая обработка образцов производилась при температуре от 180 до 495°C .

Расход газовой смеси на выходе из экспериментальной установки изменялся в пределах от 0,2 до $1\text{ m}^3/\text{ч}$.

Продолжительность процесса окислительного пиролиза варьировалась от 30 до 300 минут.

Масса помещаемых образцов составляла: в фарфоровой кювете – 12 ± 2 г; в металлической чаше – 120 ± 5 г.

Последние образцы до помещения их в муфельную печь прокалывались на всю глубину стержнем диаметром 3 мм в 8–12-ти местах верхней поверхности образца для предотвращения «вспучивания» образца.

После термической обработки были проведены испытания 8-ми образцов, которые представляли собой твердые угольно-коксовые брикеты.

В зависимости от режимных параметров образцы имели следующие показатели:

- выход летучих веществ $7,1\% - 19,6\%$ на сухую массу ($7,6\% - 20,9\%$ на сухую беззольную массу);

- зольность $5,8 - 7,0\%$;
- механическая прочность $8,2\text{ кг} - 23,4\text{ кг}$, а механическая прочность после нахождения в воде в течение 24 ч – от 5,8 до $8,2\text{ кг}$;

- спекаемость по ИГИ-ДМетИ-Ив – 0 – 2,0 мм.

Сконденсированная фаза исследовалась хроматографическим методом и представляла собой смесь из следующих соединений (на исходную пробу):

- нафталин – $10,7 - 23,4\%$;
- α -метилнафталин – $0,1\%$;
- β -метилнафталин – $0,2 - 0,8\%$;
- антрацен – $0,96 - 7,1\%$;
- вода – $75 - 90\%$.

Результаты испытаний восьми образцов (проб), полученных при различной температуре обработки и длительности пребывания в муфельной печи сведены в табл. 2.

По результатам исследований был построен график (рис. 2) зависимости выхода газообразных от времени пребывания испытуемых образцов при различных температурах в муфельной печи.

График (рис. 2) и данные испытания угольно-коксовых брикетов, представленные в табл. 1, показывают оптималь-

Таблица 2

Результаты испытаний проб угольно-коксовых брикетов, полученных при термической обработке

№ пробы	Тем-ра процес-са, $^{\circ}\text{C}$	Время процесса, мин	Золь-ность, %	Летучие, V^d , %	Летучие, V^{daf} (без золы), %	Mех. проч-ность, кг	Mех. проч-ность после 24 ч в воде, кг
1	180	300	6,1	19,1–19,6	20,3–20,9	14–19	–
2	240	255	6,0	16,3–16,4	17,3–17,4	23,4	8,2
3	280	170	5,8	12,8	13,6	20	–
4	330	120	6,1	10,7	11,4	14,75	–
5	350	80	6,2	10,7	11,4	16,9	5,8
6	390	40	6,3	11,7	12,5	13	–
7	450	30	6,4	8,7–8,8	9,3–9,4	11	–
8	495	30	7,0	7,1–7,4	7,6–7,9	8,2	–

ные температурные режимы, при которых происходит интенсивный выход в газовую фазу нафталина и антрацена с последующей их конденсацией при минимальном времени процесса и получении достаточно прочного брикета.

В представлении авторов оптимальными режимами с точки зрения температуры и времени процесса окислительного пиролиза, которые позволяют получить угольно-коксовый брикет по прочности не менее 15 кг и наличием летучих на уровне 11 %, являются процессы, проводимые с 4 – 6 образцами.

С другой стороны, можно использовать режим в зависимости от того, что является предпочтительным, - прочность брикета, либо выход летучих

веществ.

Выводы

1. Проведены исследования переработки фусов методом окислительного пиролиза с целью получения продукции, необходимой для дальнейшего использования.

2. Получены угольно-коксовые брикеты, удовлетворяющие требованиям к брикетам, которые можно использовать как в социальной сфере в виде экологического топлива, так и топлива, применяемого при выплавке чугуна и стали.

3. Открывается возможность исследований с целью получения брикетов, наполненных комплексом необходимых добавок (композиционные брикеты), применяемых в метал-

лургической промышленности.

4. В процессе окислительного пиролиза фусов можно получать ценные вещества (нафталин, α -метилнафталин, β -метилнафталин и антрацен), необходимые лакокрасочной и химической промышленности.

5. Необходимо продолжить исследования получения угольно-коксовых брикетов при смешении фусов с коксовой мелочью.

Авторы приносят искреннюю благодарность руководству Кемеровского ОАО «Кокс» за внимательное отношение к проводимым исследованиям и проведению испытаний образцов угольно-коксовых брикетов, а также хроматографического анализа сконденсированной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Утилизация отходов в тяжелой промышленности: Справочник. В 6 т. Т. 5. Отходы в топливной промышленности и в энергохозяйстве / Под ред.. В.Я. Гроссмана, М.: Сектор ведомственной литературы ОНТИ НКТП, 1936. 449 с.
2. *Мазикин В.П.* Роль Кузбасса в ТЭК России // Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири. Сибресурс 2004. Материалы X Международной научно-практической конференции, 23-24 нояб. 2004 г. / редкол.: Ю.А. Антонов [и др.]; ГУ КузГТУ. Кемерово, 2004. С. 3-6.
3. *Дюпин А.Ю.* Угольная отрасль Кузбасса в 2004 году: состояние проблемы и перспективы // Там же: С. 6-14.
4. *Коробчанский И.Е.* Расчеты аппаратуры для улавливания химических продуктов коксования / И.Е. Коробчанский, М.Д. Кузнецова. М.: Металлургия, 1972. 296 с.
5. *Каталымов А.В.* Переработка твердого топлива: Учебное пособие для вузов / А.В. Каталымов, А.И. Кобяков. М.: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. 248 с.
6. *Фурмер И.Э.* Общая химическая технология / И.Э. Фурмер, В.Н. Зайцев. М.: Высш. шк., 1978. 264 с.

□ Авторы статьи:

Богомолов
Александр Романович
- канд. техн. наук, доц. каф. процессов, машин и аппаратов химических производств

Богомолов
Артем Александрович
- соискатель каф. процессов, машин и аппаратов химических производств

Петрик
Павел Трофимович
- докт. техн. наук, проф., зав. каф. процессов, машин и аппаратов химических производств

Афанасьев
Юрий Олегович
- канд. техн. наук, доц. каф. процессов, машин и аппаратов химических производств

Тихов
Сергей Дмитриевич
- главный инженер ОАО «Кокс»

Дворовенко
Игорь Викторович
- канд. техн. наук, доц. каф. процессов, машин и аппаратов химических производств