

*ing of the partially briquetting coal blend using a bindering mixture of sludge, coal tar and acid tar in ratio with 30:20:50 provides metallurgical coke according to a quality properties of the KDM2 mark.*

Keywords: hydrocarbon products of coke production, briquetting of the blend, partially briquetted coal blend, coking, coke strength, coke reactivity, gross coke yield.

## ОТРИМАННЯ ВИСОКОЯКІСНОГО КОКСУ З ШИХТИ З ПІДВИЩЕНОЮ УЧАСТЮ ГАЗОВОГО ВУГІЛЛЯ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ ЧАСТКОВОГО БРИКЕТУВАННЯ ШИХТИ.

Повідомлення 2. Коксування частково-брикетованих шихт з використанням як зв'язуючого окремих вуглеводневих продуктів коксохімічного виробництва й їх сумішей з оцінкою властивостей отриманого коксу

© А.Л. Борсенко, к.т.н., І.Д. Дрозднік, к.т.н., Н.А. Десна, к.т.н., Ю.С. Кафтан, к.т.н., Я.С. Балаєва, к.т.н. (ДП "УХІН")

*У лабораторній коксовій печі конструкції ДП «УХІН» були прококсовані: базова, дві дослідницькі та 10 варіантів частково брикетованих шихт. Кількість брикетів у частково брикетованих шихтах складала 20 %. В якості зв'язуючого для брикетування були використані кам'яновугільний пек, а також суміші кам'яновугільної смоли, фусів, смол та олив БХУ та кислотої смолки цеху уловлювання в різному співвідношенні в кількості 5 % від маси брикетів.*

*Показано, що використання відсіву пеку, а також суміші кислотої смолки зі смолами і маслами БХУ в якості зв'язуючого при брикетуванні призводить до погіршення показників міцності одержуваного коксу ( $M_{25}$  і  $M_{10}$ ) порівняно з цими показниками у коксів, отриманих з тих же шихт, але без застосування технології часткового брикетування. Використання суміші кам'яновугільної смоли і фусів у співвідношенні 80:20 як зв'язуючого при брикетуванні дозволяє отримати з шихти з вмістом 30 % газового вугілля високоміцний доменний кокс, що відповідає показникам коксу марки КДМ1. При вмісті газового вугілля в шихті 35 %, часткове брикетування з сумішшю фусів, кам'яновугільної смоли і кислотої смолки співвідносно 30:20:50 забезпечує отримання металургійного коксу, котрий відповідає коксу марки КДМ2.*

Ключові слова: вуглеводневі продукти коксохімічного виробництва, брикетування шихти, частково брикетована вугільна шихта, коксування, міцність коксу, реакційна здатність коксу, вихід валового коксу.

Спеціальність: 161. УДК 662.742

## НАПІВКОКСУВАННЯ САПРОПЕЛІТОВОГО ВУГІЛЛЯ ОКРЕМИХ ШАХТ ЛЬВІВСЬКО-ВОЛИНСЬКОГО КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО БАСЕЙНУ

© \*Ю.В. Хоха<sup>1</sup>, Д.В. Брик<sup>2</sup>

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, 79060, вул. Наукова, 3-а, м. Львів, Україна

<sup>1</sup> Хоха Юрій Володимирович, канд. геол. наук, старш. наук. співр. відділу проблем геотехнології горючих копалин (ВПГГК), e-mail: [khoха\\_yury@ukr.net](mailto:khoха_yury@ukr.net)

<sup>2</sup> Брик Дмитро Васильович, канд. техн. наук., с.н.с., зав. ВПГГК, e-mail: [jgggk.geotechnology@ukr.net](mailto:jgggk.geotechnology@ukr.net)

*В публікації розглянута проблема накопичення сапропелітового вугілля у відвалах вуглевидобувних підприємств Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну (ЛВБ). Проведена оцінка його запасів в межах діяльності ДП «Львіввугілля». Запропоновано використати напівкоксування для вилучення з цієї некондиційної сировини смол, горючого газу та коксового залишку. З трьох шахт ДП «Львіввугілля» відібрано зразки сапропелітового вугілля, подрібнено та фракціоновано. Для них визначені технічні характеристики, які засвідчили високу зольність усіх зразків, яка усереднено становила 36,3%, при середній вологості – 1,7% та виходу летких – 25,35% (з аналітичної проби).*

*Для напівкоксування нами використано дві установки: мала, із завантаженням 100 г, та велика, із об'ємом камери більше 1,5 дм<sup>3</sup>. Напівкоксування проводилось в діапазоні температур 540-550 °С. За допомогою малої установки та мокрого газометра встановлено, що газовиділення зразків у середньому складає 6,56 дм<sup>3</sup> на 100 г. Склад газу визначено газовою хроматографією та визначена його вища (22,59 МДж/м<sup>3</sup>) та нижча об'ємна теплота (10,29 МДж/м<sup>3</sup>) згорання в моделі ідеального газу згідно ISO 6976:1995.*

\* Автор для листування



Після серії дослідів, проведених на великій установці, нами зібрано достатню кількість первинної смоли для фракціонування та дослідження окремих фракцій. Смола являла собою темно-коричневу рідину, помірно в'язку, із значним вмістом води. Встановлено, що лише частину води можна відділити методом сепарації незмішуваних шарів. Решта відділяється у легких фракціях перегонки (бензиновій та лігроїновій). Середній вміст води у смолі становив 43,7%, з яких більше 90% легко відділяються на ділінійній лінії. Відносна густина зневоднених зразків смоли знаходиться в межах 0,975-0,996.

Фракціонування зневодненої смоли проводилось за паливною схемою. У середньому бензинова фракція становила (у мас. %) – 3,2, керосинова – 4,28, лігроїнова – 9,41, дизельна – 43,95 і мазут – 39,16. Для двох фракцій смоли – керосинової та дизельної, проведено ГЧ-спектроскопічне дослідження з метою встановлення групового складу. Показано, що із зростанням температури кипіння, відбувається декарбоксилізація компонентів смоли, і продукт фракціонування набуває алифатичного-ароматичного характеру із домішкою малої кількості киснево-вмісних сполук, які представлені фенолами, простими ефірами та спиртами.

Складений матеріальний баланс одержання смоли, напівкоксу та горючого газу з 1 тони сапропелітового вугілля.

Ключові слова: сапропелітове вугілля, напівкоксування, первинна смола, горючий газ, фракціонування

10.31081/1681-309X-2019-0-5-9-17

\*\*\*\*\*

**П**роблема накопичення сапропелітів у районах видобутку та збагачення вугілля постала з перших років розробки покладів ЛВБ. На ділянках регіону, які розробляються шахтним способом, розміщені значні запаси некондиційного сапропелітового вугілля, котре, станом на сьогодні, є непридатним для використання в промисловості. Поклади сапропелітів переважно залягають в безпосередньому контакті з пластами гумусового вугілля (яке є основною корисною копалиною), хоча іноді вони зустрічаються і у вигляді самостійних покладів [1]. Вилучення сапропелітів на поверхню відбувається одночасно із видобутком гумусового вугілля у випадках сумісного залягання пластів. Це явище характерне для найбільш продуктивного на сьогодні пласта  $n_8$  на шахтах ДП «Львіввугілля», зразки сапропелітів з якого використані у дослідженнях (шахти Межирічанська, Великокомітська та Червоноградська).

Загалом, шахтами ЛВБ складається у терикони значна кількість сапропелітового вугілля. Незважаючи на досить високу теплоту згорання, паливно-енергетичні підприємства відмовляються використовувати сапропелітове вугілля у зв'язку із значною зольністю, низькою температурою плавлення золи та відсутністю ефективної технології спалювання такого вугілля в печач.

Геологічні дослідження, котрі були проведені в басейні, показали, що сапропелітове вугілля складає значну частку всього вугілля в басейні, орієнтовно до 0,1 млрд. т [1, 2]. Окремі сапропелітові пачки мають робочу потужність до 1м і відрізняються доброю витриманістю по простяганню. В пластах  $n_7^a$ ,  $n_7^b$ ,  $n_8$  сапропелітове вугілля складає більше 75%, а по пласті  $n_8$  лише по Межирічанському родовищу близько 40% усіх запасів. На деяких ділянках суцільна площа розповсюдження сапропелітів досягає 50-80 км<sup>2</sup> при середній потужності пласта 0,5-0,7м. У межах басейну пласти сапропелітів залягають в інтервалі глибин від 200 до 1300 м. В Забуському та Межирічанському вуглепромислових районах, які зараз активно розробляються, потужність пластів сапропелітів коливається в межах 0,5-1,0 м, в окремих місцях вона зростає до 1,5 м і навіть до 2,65 м (пласт  $n_7^b$ , свердл.2174, Забуський вуглепромисловий район).

Петрографічними дослідженнями встановлено, що в басейні найбільш широко розповсюджене вугілля групи сапропеліто-гумітів. Вугілля класу гуміто-сапропелітів зустрічається рідше, а вугілля класу сапропелітів мають зовсім обмежене розповсюдження [1]. Перераховані типи сапропелітового вугілля відрізняються між собою не тільки за петрографічними ознаками, але й за хіміко-технологічними властивостями. Неорганічна складова сапропелітового вугілля представлена тонкодисперсним глинистим матеріалом і зернами мінералів: каоліном, кварцом, піритом і сидеритом.

Напівкоксування являє собою процес нагрівання вуглецевмісного органічного матеріалу без доступу повітря до температури, яка становить приблизно 500 °С. Внаслідок перетворень вихідного матеріалу виділяється горючий газ зі значною теплотою згорання (за рахунок наявності важких алканів – етану, пропану і т.д.), вода (генетична та утворена внаслідок деструктивних процесів), смола та твердий залишок (напівкокс). М'які умови процесу та можливість використання напівкоксу, як джерела тепла для замикання виробничого циклу, стали передумовами для вибору саме цього процесу для перероблення сапропелітового вугілля. Крім того, літературні джерела вказують на перспективність розділення смол напівкоксування з одержання паливних фракцій: бензинової, керосинової, лігроїнової та дизельної [3,4,5].

Мета роботи: в оптимальних термічних режимах вилучити з сапропелітового вугілля смолу, піролізний горючий газ та коксовий залишок.

Експериментальна частина. Із врахуванням поставлених завдань, а саме – вилучення з сапропелітового вугілля горючого газу, первинної смоли та коксу, який був би придатний для спалювання із одержанням теплової енергії, найважливішими характеристиками сапропелітів є їхня зольність, вихід первинної смоли та теплота згорання. Зазначені відомості наведені у таблиці 1, де виділений жирним шрифтом рядок відповідає

кеннелевому типу вугілля, який складає більшу частину сапропелітів досліджуваного пласту  $n_8$ . Крім перерахованих вище параметрів, у літературі також наводяться об'ємна та питома вага, елементний склад, відомості про склад золи тощо. Згідно наявних даних [1], елементний склад сапропелітів ЛВБ на горючу масу для пласту  $n_8$  є таким, % daf: C-85,38; H-6,4; N-1,8; S-1,0; O-5,4.

Таблиця 1

Деякі хіміко-технологічні властивості окремих класів сапропелітів ЛВБ

| Клас                   | Генетичний тип | Технічний аналіз, % |           |             |           | Первинна смола, % | Витяжка бітумів, % | Теплота згорання, ккал/кг, $Q_{с,daf}$ |
|------------------------|----------------|---------------------|-----------|-------------|-----------|-------------------|--------------------|--|
|                        |                | $W^a$               | $A^d$     | $S_t^{daf}$ | $V^{daf}$ |                   |                    |  |
| Сапропеліти            | Богхедовий     | 0,6-1,3             | 5,8-23,0  | 3,2         | 46,2-67,4 | 25,1-40,0         | 1,2-1,5            | 7447-8874                              |
| Гуміто-сапропеліти     | Черемхівий     | 1,5-1,6             | 19,4-33,5 | 1,4-4,8     | 45,6-57,4 | 18,7-23,3         | 1,3-3,2            | 7936-8156                              |
| Сапропеліто-гуміти     | Кеннелевий     | 1,2-2,0             | 12,6-42,5 | 2,7-5,6     | 46,0-53,0 | 9,7-18,1          | 0,3-2,5            | 7111-7752                              |
| Сапропелітові аргіліти |                | 1,48                | 49,5-64,3 | 0,4-3,8     | 29,0-39,7 | 0,5-11,5          | 0,6-1,0            | 1526-4000                              |

Для проведення досліджень нами відібрані зразки сапропелітового вугілля з 3-х шахт ДП «Львіввугілля», а саме: Червоноградська (вугільний пласт  $n_8$  «Тонкий-Ш» лава № 562 «біс»); Великокомістівська (вугільний пласт  $n_8$  «Межирічанський», лава № 417) та Межирічанська (вугільний пласт  $n_8$ , 1 північний вентиляційний штретр ГК 3).

Експерименти проводились на двох установках: малій, із завантаженням в реактор до 100 г подрібненого матеріалу та великій, де сталевий жаростійкий реактор, обладнаний фланцевою кришкою, вмщував близько 1000 г сапропеліту (залежно від фракційного складу) в

зоні гарантованого прогріву до робочих температур. Для вловлювання та вимірювання кількості газів напівкоксування використаний мокрий газометр об'ємом 15 л, калібрований по воді із кроком в 250 см<sup>3</sup>. Проби газу на хроматографічний аналіз відбирались відразу по закінченню експерименту для мінімізації розчинення компонентів у воді витіснення.

Зразки сапропелітів після попереднього грубого подрібнення до фракції <10 мм усереднили по кожній шахті окремо та піддали технічному аналізу, результати якого подані у табл. 2.

Таблиця 2

Вологість, зольність та вміст легких у сапропелітах ЛВБ

| Шахта           | $W^a$ , % | $A^d$ , % | $V^a$ , % |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| Межирічанська   | 1,40      | 34,83     | 25,88     |
| Червоноградська | 1,66      | 37,11     | 24,85     |
| Середнє         | 1,70      | 36,29     | 25,35     |

Таблиця 3

Технічний аналіз проб сапропелітів з окремих шахт ЛВБ

| № проби | Шахта   | $W^a$ , % | $A^d$ , % | $V^a$ , % | $S_t^d$ , % | Питома вага, $\rho$ , г/см <sup>3</sup> |
|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-------------|---|
| 1       | "ВМ" №1 | 0,94      | 40,2      | 26,0      | 2,3         | 1,8                                     |
| 2       |         | 1,26      | 41,8      | 25,6      | 2,4         | 1,8                                     |
| 1       | "ВМ" №2 | 1,14      | 54,5      | 19,3      | 2,5         | 2,1                                     |
| 2       |         | 1,37      | 55,5      | 19,0      | 2,6         | 2,0                                     |
| 1       | "ВМ" №3 | 2,12      | 44,6      | 20,9      | 0,8         | 1,9                                     |
| 2       |         | 2,19      | 44,3      | 20,0      | 0,6         | 1,8                                     |
| 1       | "ВМ" №7 | 0,84      | 44,5      | 20,9      | 2,9         | 2,0                                     |
| 2       |         | 0,77      | 44,3      | 21,2      | 3,0         | 1,9                                     |

Одержані дані добре корелюються з роботами, які проводились раніше [2,6] (див. табл. 3).

Порівняння результатів технічного аналізу з табл. 2 із наведеними у табл. 3 та іншими літературними відомостями показує, що відібрані нами зразки сапропелітів характеризуються порівняно меншою зольністю при ідентичних значеннях вологості та виходу летких. Сірчистість та питома вага у проведених дослідженнях не визначалась.

На малій установці із завантаженням 100,00 г проведено 8 дослідів з метою встановити вихід газів напівкоксування, їхній склад та кількості коксу і первинної смоли (разом із водою). Результати 4-х останніх експериментів наведені нижче:

Таблиця 4

Результати дослідів з напівкоксування сапропелітового вугілля на малій установці

| №   | Фракція, мм | Вихід напівкоксу, г | Вихід газу, л | Вихід смоли + води, г | Температура реактору, °С |
|-----|-------------|---------------------|---------------|-----------------------|--------------------------|
| C-5 | 1-2         | 79,36               | 6,60          | 10,34                 | 545                      |
| C-6 | 2-3         | 80,18               | 6,70          | 11,42                 | 550                      |
| C-7 | 1-3         | 80,13               | 6,20          | 10,10                 | 545                      |
| C-8 | 1-2         | 79,81               | 6,75          | 10,37                 | 540                      |
|     | Середнє     | 79,87               | 6,56          | 10,56                 | 545                      |

Початок газовиділення спостерігався при температурі 180 °С, спочатку повільний, потім активний. При досягненні температури 220 °С газовиділення сповільнювалось, іноді практично припинялось, і лише за температури близько 350 °С зростало знову настільки, що надлишковий тиск витісняв газ у мокрий газометр. Невелика частка газу із системи випускалась, щоб запобігти потраплянню повітря у газометр.

За температури приблизно 430 °С спостерігалась конденсація у холодильнику та надходження у колбу-

приймач перших краплин води, і вже при досягненні 450 °С ставало помітним смоловиділення. При завантаженні у реактор 100,00 г тривалість етапу смоловиділення становила 25-30 хв, при тому газовиділення тривало довше, але його потоку було вже недостатньо для винесення смоли з реактору у колбу-приймач. У середньому кожен дослід із завантаженням в 100,00 г тривав 1 год. 25 хв.

Результати, що одержані на першому етапі порівнювались із даними попередніх досліджень (табл. 5)

Таблиця 5

Склад продуктів напівкоксування сапропелітів ЛВБ за [2]

| № проби | Шахта   | Вихід продуктів напівкоксування на масу, % |       |                 |              |
|---------|---------|--|-------|-----------------|--------------|
|         |         | Напівкокс                                  | Смола | Підсмольна вода | Газ + втрати |
| 1       | "ВМ" №1 | 82,0                                       | 7,0   | 3,5             | 7,5          |
| 2       |         | 82,4                                       | 1,6   | 8,4             | 7,6          |
| 1       | "ВМ" №2 | 82,4                                       | 1,2   | 6,0             | 10,4         |
| 2       |         | 80,8                                       | 0,8   | 7,6             | 10,8         |
| 1       | "ВМ" №3 | 87,5                                       | 1,2   | 6,4             | 4,9          |
| 2       |         | 84,2                                       | 1,0   | 5,0             | 10,0         |
| 1       | "ВМ" №7 | 84,0                                       | 1,6   | 8,2             | 6,2          |
| 2       |         | 86,4                                       | 0,8   | 6,4             | 6,4          |

Порівняння таблиць 4 та 5 засвідчує, що сапропелітове вугілля пласту n<sub>8</sub>, яке видобувається на поверхню зараз, характеризується значно кращою здатністю до смоловиділення, ніж вугілля, відібране в 90-х роках. Одночасно, і цілком закономірно, зменшується вихід коксу. Це явище можна пояснити змінами в сапропелітах, які відбуваються під впливом зовнішніх чинників.

На великій лабораторній установці здійснена серія дослідів із вилучення смоли зі сапропелітів з метою її подальшого фракціонування. У цих дослідях в реактор

завантажувалось від 1000 до 1150 г сапропелітового вугілля різного фракційного складу, смола кількісно вловлювалась в послідовно сполученому ланцюзі пасток, а газ направлявся в пальник та випалювався на факелі протягом всього експерименту. Конструкція установки передбачала вимірювання температури у просторі між реактором та елементом нагрівання, і в таблиці 6 наводиться саме ця температура. Слід чекати, що в реакторі температура, за якої відбувалось напівкоксування, була нижчою.

Таблиця 6

## Результати дослідів з напівкоксування сапропелітового вугілля на великій установці

| №                      | Завантаження, г | Фракція, мм | Вихід смоли + води, г | Вихід коксу, г | Температура, °С |
|------------------------|-----------------|-------------|-----------------------|----------------|-----------------|
| 1                      | 2               | 3           | 4                     | 5              | 6               |
| Шахта Межирічанська    |                 |             |                       |                |                 |
| C-9                    | 1000,05         | 1-2         | 74,94                 | 858,54         | 540             |
| C-10                   | 1000,00         | 2-3         | 112,98                | 818,79         | 580             |
| C-11                   | 1000,00         | 0,25-2      | 114,69                | 816,71         | 590             |
| C-15                   | 1147,54         | 7-10        | 113,25                | 951,39         | 580             |
| C-16                   | 1144,72         | 3-7         | 98,94                 | 933,82         | 580             |
| C-17                   | 1050,46         | 3-7         | 111,7                 | – " –          | 580             |
| Шахта Великомоствіська |                 |             |                       |                |                 |
| C-12                   | 1000,00         | 1-2         | 112,58                | 815,68         | 580             |
| C-13                   | 1000,00         | 1-3         | 111,37                | 819,97         | 580             |

Дослідження продуктів напівкоксування сапропелітового вугілля. Газ напівкоксування було направлено на хроматографічний аналіз в лабораторію відділу геології і геохімії твердих горючих копалин ІГТГК НАН

України (аналітик: інж. Конопля Ю.М.) . Результати визначення компонентного складу газової суміші з напівкоксування для двох проб, одержаних з шахти Межирічанської, наведено у таблиці 7:

Таблиця 7

## Хроматографічний аналіз газових сумішей напівкоксування сапропелітового вугілля

| № | Хімічний склад, % об. |                |                 |       |                |                 |                               |                               |                                  |                                  |                                    |                                  |                                  |
|---|-----------------------|----------------|-----------------|-------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|   | O <sub>2</sub> +Ar    | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CO    | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | neo-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> |
| 1 | 1,813                 | 6,751          | 28,275          | 6,251 | 15,360         | 31,557          | 6,889                         | 1,272                         | 0,153                            | 1,400                            | 0,042                              | 0,104                            | 0,139                            |
| 2 | 1,792                 | 7,222          | 27,606          | 6,144 | 15,552         | 32,010          | 6,382                         | 1,308                         | 0,139                            | 1,565                            | 0,041                              | 0,112                            | 0,119                            |

Близько третини газів напівкоксування (за об'ємом) є горючими. Нами визначена його вища та нижча об'ємна теплота згорання в моделі ідеального газу згідно ISO 6976:1995 (Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition). Розрахунок здійснено за стандартними рекомендованими умовами ISO "15/15°C". За результатами розрахунку встановлено, що середня вища об'ємна теплота згорання становить 22,59 МДж/м<sup>3</sup>, а середня нижча теплота згорання – 10,29 МДж/м<sup>3</sup>. Для порівняння, усереднена вища об'ємна теплота згорання природного газу, що надходить у мережу газопостачання, становить близько 38,87 МДж/м<sup>3</sup>, а нижча – 31,8 МДж/м<sup>3</sup>.

Смола напівкоксування являє собою темно-коричневу, практично чорну рідину, нев'язку, із значним вмістом води. Воду відділяли на дилійній лінійці після відстоювання протягом 30-60 хв, після чого зважували. Так, в досліді C-12 маса відокремленої води становила 44,17 г (або 39,2 % рідкої фази), відповідно маса смоли – 75,49 г. У досліді C-

13 вміст води становив 36,4 %. Як показало подальше фракціонування, не вся вода відділяється методом сепарації незмішуваних шарів, оскільки у фракції відгону з низькою температурою кипіння (бензинова та лігроїнова) містилась додаткова її кількість. Зі смоли дослідів C-12 та C-13 в процесі фракціонування було вилучено додатково 10,16 г води. Таким чином, сумарний середній вміст води у рідких продуктах напівкоксування сапропелітового вугілля Великомоствіського родовища становить 42,35 %.

Перед фракціонуванням визначали відносну густину смоли із застосуванням ареометра. Залежно від дослідів, значення відносної густини зневодненої смоли знаходилась в межах 0,975-0,996.

Смола з дослідів C-12 та C-13, яка одержана напівкоксуванням сапропелітового вугілля шахти Великомоствіської, була розділена на фракції в колбі Енглера із приєднаним холодильником з водяним охолодженням довжиною 400 мм та набором колб-приймачів, зважених із точністю до 0,01 г. В колбу завантажено 118,58 г смоли із залишками

води. Після досягнення температури в парах 95 °С почалась відгонка бензинової фракції разом із водою. По закінченню цієї відгонки вода відібрана, а легка фракція повернута у колбу Енглера після її попереднього охолодження до кімнатної температури.

Смола (разом із водою) з дослідів С-15, С-16 та С-17 збиралась у одну колбу протягом всіх експериментів. Загалом, в дільничну ліжку надійшло 290,06 г рідини (смоли з водою). Маса відокремленої води становила 127,36 г або 43,91%. Під час фракціонування вилучено додатково 3,45 г води. Таким чином, сумарний середній вміст води для 3-х дослідів із сапропелітовим вугіллям Межирічанського родовища становить 45,1%.

Отже, середній вміст води у рідких продуктах напівкоксування сапропелітового вугілля з двох шахт ЛВБ – Межирічанської та Великомоствівської становить 43,7%. Близько 90% всієї води можна відокремити простим розділенням за рахунок різної густини рідин, що не змішуються, решта буде відділятися у процесі фракційної перегонки.

За основу при фракціонуванні взята схема, за якої одержують 5 фракцій: бензинова – до 140 °С; лігроїнова – 140-180 °С; керосинова (гасова) – 180-220 °С; дизельна – 220-350 °С та мазутна – понад 350 °С.

Результати фракціонування зневодненої смоли сапропелітового вугілля двох шахт ЛВБ наведені у таблиці 8:

Таблиця 8

Вміст окремих фракцій в смолі сапропелітового вугілля ЛВБ

| Шахта            | Фракція, мас. % |            |            |            |          |
|------------------|-----------------|------------|------------|------------|----------|
|                  | до 140 °С       | 140-180 °С | 180-220 °С | 220-350 °С | > 350 °С |
| Великомостівська | 2,5             | 3,95       | 10,5       | 42,87      | 40,18    |
| Межирічанська    | 3,9             | 4,61       | 8,32       | 45,03      | 38,14    |
| Середнє значення | 3,2             | 4,28       | 9,41       | 43,95      | 39,16    |

Для двох фракцій смоли – керосинової та дизельної, проведено ІЧ-спектроскопічне дослідження з метою встановлення групового складу.

Слід звернути увагу, що в спектрі обох фракцій відсутні характеристичні частоти поглинання для алкенів та алкінів. Алкени характеризуються смугами поглинання в діапазоні 1640-1680  $\text{cm}^{-1}$ , які слабо виражені на спектрограмі. Алкіни проявляються поглинанням в діапазоні 2300-2100  $\text{cm}^{-1}$ , що також не характерно для досліджуваного зразку. Також відсутні смуги поглинання, які відповідають циклопропану.

Натомість, у керосиновій фракції наявні чітко виражені смуги поглинання, що відповідають характеристичним валентним та деформаційним коливанням алканів та ароматичних структур (див. рис. 1).

Серед ароматичних структур керосинової фракції слід чекати на переважаючий вміст монозаміщених бензолів. Крім того, очевидно є наявність фенольного гідроксилу та карбонільної групи, яка, скоріш за все, є складовою естерів (складних ефірів) та насичених карбонових кислот. Також на спектрограмі спостерігаються смуги поглинання етерів (простих ефірів).

Окремі невиражені частоти поглинання важко охарактеризувати. Так, смуги 1544 та 1565  $\text{cm}^{-1}$  можуть являти собою деформаційні коливання N–H зв'язку в амінах. Проте, це не впливає на загальний висновок про керосинову фракцію, яка, за даними ІЧ-спектроскопії, являє собою суміш гомологів бензолу, алкілароматичних сполук, алканів та кисневмісних сполук: карбонових кислот, етерів та естерів.

Дизельна фракція, за загальною подібністю керосиновій, все ж володіє певними відмінностями. Основна – практично повна відсутність смуги поглинання, яка вказує на наявність карбонілу ( $\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$ ), що позначено римською цифрою II. Таким чином, слід вважати, що карбонові кислоти, альдегіди, кетони та складні ефіри у цій фракції наявні у мінімальних кількостях (див. рис. 2).

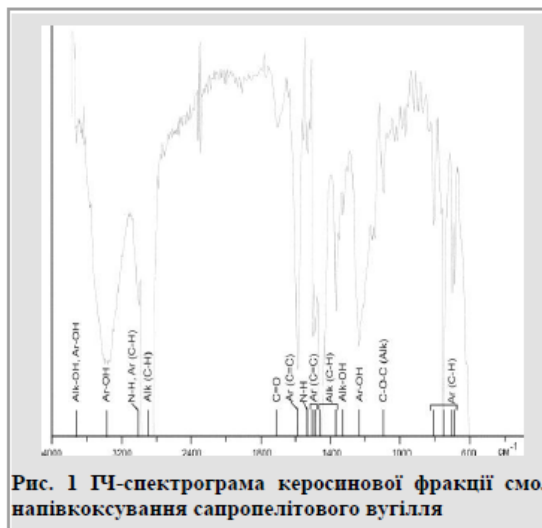


Рис. 1 ІЧ-спектrogramа керосинової фракції смоли напівкоксування сапропелітового вугілля

Також очевидним є зменшення інтенсивності смуг поглинання ароматичних структур, як суттєве у пакеті до  $900\text{ см}^{-1}$  (на рис. V та IV), так й часткове в ділянці  $1600\text{ см}^{-1}$  (III). Окрім цього, спостерігається зменшення інтенсивності поглинання близько  $3370\text{ см}^{-1}$ , яке відповідає частотам гідроксильної групи. Частина діапазонів поглинання характерних для гідроксилу відсутня, наприклад в області  $3665\text{--}3672\text{ см}^{-1}$  (позначено як I). Також відсутні нез'ясовані смуги  $1544$  та  $1565\text{ см}^{-1}$ .

Таким чином, можна зробити висновок, що із зростанням температури кипіння, відбувається декарбонізація, і продукт фракціонування набуває аліфатично-ароматичного характеру із домішкою незначної кількості кисневовмісних сполук, які представлені фенолами, простими ефірами та, з меншою ймовірністю, спиртами.

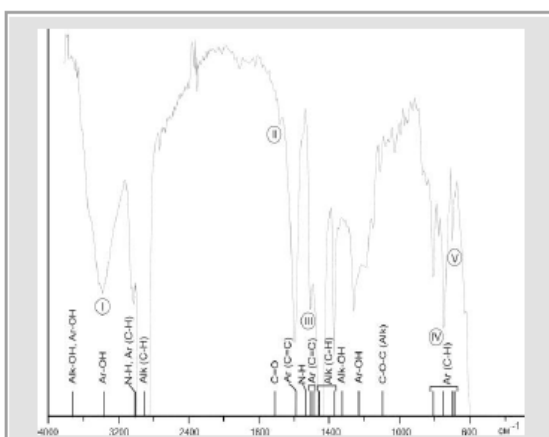


Рис. 2 ІЧ-спектрограма дизельної фракції смол напівкоксування сапропелітового вугілля

Матеріальний баланс напівкоксування сапропелітового вугілля. Якщо визначити основні показники напівкоксування сапропелітового вугілля ЛВБ із розрахунку на 1 тону сировини, то матеріальний баланс виглядатиме наступним чином:

Вихідна сировина:

Сапропелітове вугілля – 1000 кг

Продукти:

Горючий газ –  $65,6\text{ м}^3$ ;

Напівкокс – 811,8 кг;

Смола – 58,55 кг, у тому числі фракції

– бензинова – 1,87 кг,

– лігроїнова – 2,51 кг,

– керосинова – 5,51 кг,

– дизельна – 25,73 кг,

– мазут – 22,93 кг;

Вода підсмольна та пірогенетична – 45,36 кг.

Втрати на газотворення та технологічні втрати – 84,29 кг.

#### Висновки

Результати, отримані в процесі дослідження продуктів напівкоксування сапропелітового вугілля ЛВБ свідчать, що воно є потенційним джерелом енергоносіїв різного роду: рідких, газоподібних та твердих.

Первинна смола, виділяється у помірних, але достатніх кількостях, а її фракціонування за паливною схемою показало високий вміст дизельної та мазутної фракцій (82 % від загальної маси смоли). За дослідженнями групового складу керосинової та дизельної фракцій зроблено висновок, що вони являють собою суміш аліфатичних та ароматичних вуглеводнів, які можуть бути використані в хімічній промисловості або як сировина для виготовлення палива.

Перевірка коксу на здатність до горіння засвідчила, що він являє собою горючий спікливий матеріал. Його горючість зумовлена високим вмістом органічної складової – 49,7 мас. %, при малій вологості (1,05 %) та значній, але не критичній зольності (42,4 %).

#### Бібліографічний список

1. Кушнірук В.О. Сапропеліти Львівсько-Волинського басейну / В.О. Кушнірук, Є.С. Бартошівська. – Київ: Наукова думка, 1971. – 137 с.
2. Дослідження процесу термічної деструкції сапропелітових сланців Львівсько-Волинського басейну з метою отримання рідких та газоподібних вуглеводнів. / Я.Й. Сидорович та ін. // Звіт по НДР. Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України. № ДР2403Ф. – Львів, 1997. – 38 с.
3. Аронов С.Г., Скляр М.Г. Изучение методов химической переработки сапропелитов Львовско-Волинского бассейна. // Отчет по НИР, фонд УХИИ. – Харьков, 1991. – 282 с.
4. Дирикс А. Фенолы и основания из углей / А. Дирикс, Р. Кубичка. – Москва: Гостехиздат, 1958. – 312 с.
5. Аронов С.Г. Химия твердых горючих ископаемых / С.Г. Аронов, Л.Л. Нестеренко. – Харьков: Издательство ХГУ, 1960. – 371 с.
6. Характеристика смолы газификации сапропелітового угля Львовско-Волинського басейна / Д.В. Брык, В.А. Гавенко, О.П. Іванчишин и др. // Химия твердого топлива. – 1996. – № 5. – С. 63–68.

Рукопис надійшов до редакції 14.09.2019

## SEMI-COKING OF SAPROPELITE COAL OF THE SEPARATE MINES OF THE LVIV-VOLYN COAL BASIN

© Yu.V. Khoha, PhD in technical sciences, D.V. Bryk, PhD in technical sciences (IGGCM NAS of Ukraine)

*In the paper, the problem of accumulation of sapropelite coal in the coal's heaps of the coal-mining enterprises of the Lviv-Volyn coal basin is considered. An assessment of its reserves in State Company "Lvivvugillya" enterprises carried out. We suggested using semi-coking process to remove tar, combustible gas and coke from this non-standard raw material. Samples of sapropelite coal were selected from three mines of SC "Lvivvugillya", crushed and fractionated. For them, the technical characteristics were determined; they showed high ash content of all samples, which averaged 36.3%, with average humidity - 1.7% and volatile yield - 25.35% (from the analytical sample).*

*We used two apparatus for semi-coking: a small one with a loading capacity of 100 g and a large one with a camera volume of more than 1.5 dm<sup>3</sup>. Semi-coking was carried out in the temperature range 540-550 °C. Using a small apparatus and a wet gasometer, it was found that the gas emission of the samples averages 6.56 dm<sup>3</sup> per 100 g. The gas composition is determined by gas chromatography and its higher (22.59 MJ/m<sup>3</sup>) and lower volumetric heat (10.29 MJ/m<sup>3</sup>) of combustion in the ideal gas model according to ISO 6976: 1995.*

*After a series of experiments carried out on a large installation, we have collected a sufficient amount of primary tar for fractionation and investigation of individual fractions. The tar was a dark brown, moderately viscous liquid, with a high water content. It was found that only part of the water can be separated by the method of separation of unmixed layers. The remainder is separated in light distillation fractions (gasoline and ligroin). The average water content in the tar was 43.7%, of which more than 90% were easily separated on the separating watering can. The relative density of the dehydrated tar samples is in the range of 0.975-0.996.*

*The fractionation of the dehydrated tar was carried out according to the fuel scheme. On average, the gasoline fraction was (in wt.%) – 3.2, kerosene – 4.28, ligroin – 9.41, diesel – 43.95 and fuel oil – 39.16. For two tar fractions – kerosene and diesel, an IR-spectroscopy was performed to determine the group composition. It has been shown that with increasing boiling point, the decarboxylation of the tar components occurs, and the fractionation product acquires an aliphatic-aromatic character with an admixture of a small amount of oxygen-containing compounds represented by phenols, ethers and alcohols.*

Keywords: sapropelite coal, semi-coking, primary tar, combustible gas, fractionation.

## ПОЛУКОКСОВАНИЕ САПРОПЕЛИТОВЫХ УГЛЕЙ ОТДЕЛЬНЫХ ШАХТ ЛЬВОВСКО-ВОЛЫНСКОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО БАСЕЙНА

© Хоха Ю. В., к.т.н., Брик, к.т.н. Д.В. (ІНТІІ НАНУ)

*В публикации рассмотрена проблема накопления сапропелитовых углей в отвалах угледобывающих предприятий Львовско-Волынского каменноугольного бассейна. Проведена оценка его запасов в границах деятельности ГП «Львіввугілля». Предложено использовать полукоксование для извлечения из этого некондиционного сырья смол, горючего газа и коксового остатка. Из трех шахт ГП «Львіввугілля» отобраны образцы сапропелитового угля, с дальнейшим измельчением и фракционированием. Для них определены технические характеристики, которые показали высокую зольность всех образцов, которая усреднено составила 36,3%, при средней влажности - 1,7% и выхода летучих - 25,35% (для аналитической пробы).*

*Для полукоксования нами использованы две установки: малая, с загрузкой 100 г, и большая, с объемом камеры более 1,5 дм<sup>3</sup>. Полукоксование проводилось в диапазоне температур 540-550 °C. На малой установке с помощью мокрого газометра установлено, что газовыделение образцов в среднем составляет 6,56 дм<sup>3</sup> на 100 г. Состав газа определен газовой хроматографией с расчетом его высшей (22,59 МДж/м<sup>3</sup>) и нижней объемной теплоты (10,29 МДж/м<sup>3</sup>) сгорания в модели идеального газа, согласно ISO 6976:1995.*

*После серии опытов, проведенных на большой установке, нами собрано достаточное количество первичной смолы для фракционирования и исследования отдельных фракций. Смола представляла собой темно-коричневую жидкость, умеренно вязкую, со значительным содержанием воды. Установлено, что только часть воды можно отделить методом сепарации несмешиваемых слоев. Остальные*



отделяется в легких фракциях перегонки (бензиновой и лигроиновой). Среднее содержание воды в смоле составило 43,7%, из которых более 90% легко отделяются на делительной воронке. Относительная плотность обезвоженных образцов смолы находится в пределах 0,975-0,996.

Фракционирования обезвоженной смолы проводилось по топливной схеме. В среднем бензиновая фракция составляла (в мас. %) – 3,2, керосиновая – 4,28, лигроиновая – 9,41, дизельная – 43,95 и мазутная – 39,16. Для двух фракций смолы – керосиновых и дизельной, проведено ИК-спектроскопическое исследование с целью установления группового состава. Показано, что с ростом температуры катения происходит декарбонизация компонентов смолы, и продукт фракционирования приобретает алифатическо-ароматический характера с примесью небольшого количества кислородосодержащих соединений, которые представлены фенолами, простыми эфирами и спиртами.

Составлен материальный баланс получения смолы, полукокса и горючего газа на 1 тонну сапропелитового угля.

Ключевые слова: сапропелитовые угли, полукоксование, первичная смола, горючий газ, фракционирование

Специальность: 161. УДК 552.573:66.094.7:66.094.3

### ЩЕЛОЧНОЕ ПРОМОТИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ АНТРАЦИТА КИСЛОРОДОМ

© В.А. Кучеренко<sup>1</sup>, Ю.В. Тамаркина<sup>2</sup>, И.Б. Фролова<sup>3</sup>

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, 02160, г. Киев, ул. Харьковское шоссе, 50, Украина

<sup>1</sup> Кучеренко Владимир Александрович, докт. хим. наук, с.н.с., заведующий отделом химии угля, e-mail: [V.O.Kucherenko@nas.gov.ua](mailto:V.O.Kucherenko@nas.gov.ua)

<sup>2</sup> Тамаркина Юлия Владимировна, канд. хим. наук, с.н.с., ст. научн. сотр. отдела химии угля, e-mail: [Tamarikina@nas.gov.ua](mailto:Tamarikina@nas.gov.ua)

<sup>3</sup> Фролова Ирина Борисовна, канд. хим. наук, научн. сотр. отдела химии угля, e-mail: [I.B.Frolova@nas.gov.ua](mailto:I.B.Frolova@nas.gov.ua)

Изучено взаимодействие  $O_2$  (200 °C, время  $\leq 5$  ч) с антрацитами А ( $C^{daf}=94\%$  и  $95,6\%$ ), импрегнированными (1 ммоль/г) гидроксидами щелочных металлов МОН. Установлено, что МОН промотирует окисление: начальная скорость линейно растет (в 2,3-2,5 раза) с увеличением диаметра катиона  $d_M$ . Выполнено сравнение активности разных щелочей при одинаковом времени 5 ч. Определено, что в ряду от исходного антрацита к образцу «А-СsОН» увеличивается общее количество прореагировавшего  $O_2$  (в  $2,5 \pm 0,1$  раз) и выход  $CO_2$  (в  $3,7 \pm 0,2$  раза); выход СО не меняется. Количество кислорода в функциональных группах  $t(KФГ)$  линейно возрастает (в 1,7-3,0 раза) с поляризованностью катиона. Установлено, что содержание карбоксильных  $[-COOH]$  и фенольных  $[-OH]$  групп в продуктах окисления образцов «А-МОН» зависит от типа МОН и антрацита и возрастает в 2,1-9,0 раза и 4,3-12,2 раза, соответственно. С увеличением поляризованности величина  $[-OH]$  растет экспоненциально на фоне линейного роста  $t(KФГ)$ , что указывает на дополнительные (помимо окисления) маршруты образования ОН-групп, инициируемые щелочами. Предложены маршруты реакций с участием МОН, включающие новый путь переноса электронов с антрацита на  $O_2$  через комплексы «М -  $\pi$ -система полиарена», гетеролиз С-С связей хиноидных структур антрацита с образованием карбоксилатов и гидроксильное аренов, степень которого экспоненциально увеличивается при переходе от LiОН к CsОН.

Ключевые слова: уголь, щелочное импрегнирование, окисление.

10.31081/1681-309X-2019-0-5-17-24

\*\*\*\*\*

Гидроксиды щелочных металлов (МОН) широко используют в различных процессах термохимической конверсии ископаемых углей в химические продукты. Наиболее распространенное применение щелочей отно-

\* Автор для корреспонденции