

**ОПЫТ ПОЛУКОКСОВАНИЯ БУРОГО УГЛЯ ЯРСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ***ГЕБЛЕР И. В. и СТРАМКОВСКИЙ В. Ф.*

СССР располагает громадными ресурсами бурого угля. Еще в 1937 г., по данным геологических разведок, эти запасы определялись количеством около 200.000 млн тонн.

Буроугольные залежи, распределяясь по территории СССР более или менее равномерно, могут значительно улучшить топливоснабжение народного хозяйства, что особенно важно для районов, удаленных от каменноугольных бассейнов. Развитие местных топливных баз на основе разработки буроугольных месторождений позволит создать наиболее рациональную, наиболее экономичную систему топливоснабжения всех районов страны [1,2,3].

Путь наиболее рационального использования бурого угля зависит от его запасов и качества. При наличии у бурого угля некоторых свойств, представляется весьма выгодным его комплексное, энерго-химическое использование, т. е. использование в качестве сырья для получения ряда химических продуктов, как-то: бензин, горючие масла, парафин, фенолы, воск и др., а уже полученный полукокс использовать как энергетическое топливо в пылевидном состоянии.

Город Томск чрезвычайно остро нуждается в местном топливе. Сейчас Томск пока вынужден питать свое энергетическое хозяйство привозным из Кузбасса углем, имея, однако, возможность создать себе свою собственную топливную базу разработкой и использованием местных торфов и бурых углей.

В окрестностях города находится много месторождений бурого угля, но опубликованных данных о запасах его пока еще нет. Наличие залежей констатировалось только обнаруженными выходами пластов на поверхность в различных местах Томской области (села Яр, Казанка, Режеца, Протопопово и др.).

В 1939 году Томский гортоп приступил к разработке буроугольного месторождения, расположенного в 48 км от г. Томска, вверх по р. Томи, близ села Яр, но затем эти работы были оставлены. Дальнейшее развитие этих разработок и потребление угля зависят в значительной степени от исследования его качества и установления путем этих исследований способов рационального применения.

Топливные свойства этого бурого угля, в смысле возможности использования в необработанном виде, исследовались в лаборатории паровых котлов Томского индустриального института проф. Фукс, в результате чего оказалось возможным в обычных топках сжигать бурый уголь в смеси с углями Кузбасса при известных соотношениях.

Другой путь энергетического использования этого угля заключается в предварительном брикетировании. Лабораторные опыты показали, что уже при давлении в 500—700 кг/см² можно получить весьма прочный брикет. Вероятно, путь рационального применения и использования в ка-

честве домашнего топлива бурых углей Томской области лежит через брикетирование.

В значительной мере развитию разработок способствовала бы возможность использования угля в качестве химического сырья для получения продуктов, в неменьшей степени необходимых Томску и Томской области, чем топливо, например, бензин, керосин, смазочные масла, парафин, воск, фенолы и др.

Первые результаты исследований угля Ярского месторождения [8] дали основание предположить в них ценные качества как химического сырья. Обнаружен большой выход первичного дегтя, доходивший до 20% на сухую массу, и выход битума, при экстракции спиртобензолом до 13%.

Исследованию подвергались угли Ярского и Казанского месторождений, существенной разницы между свойствами и качествами которых нет. Все исследованные образцы содержали в свежедобытом состоянии около 50% воды и около 25—30% золы на сухой уголь. Теплотворная способность угля по бомбе составляла на сухой уголь около 4600 ккал/кг и на горючую массу—около 6400 ккал/кг.

Настоящая же работа ставилась с целью исследования качества угля с точки зрения выходов продуктов полукоксования и характеристики этих продуктов, что дает возможность получить некоторые основания к суждениям о ценности угля как химического сырья. Выбор для такого, более или менее детального обследования ярского угля, был обусловлен наличием разработки на этом месторождении с двумя штольнями, пройденными длиной 85 метров от поверхности по простирацию пласта. Исследования же проб, взятых в различных местах пласта, позволяют судить о выдержанности качества угля по месторождению. Кроме того, ярский уголь будет иметь первоочередное значение в смысле удобства разработки и связи с г. Томском рекой Томью.

Исследованию подвергались 8 проб угля, из них 7 проб представляли свежедобытый уголь, взятый из различных мест пласта по его простирацию.

Пробы отбирались с соблюдением всех необходимых правил и были доставлены в лабораторию на другой день после отбора. Все анализы и опробования выходов проводились по возможности быстрее, чтобы избежать влияния окисления, и были закончены по всем пробам в течение 15 дней.

Кроме того, исследовался уголь окисленный того же месторождения, пролежавший на открытом воздухе в течение 1.5 лет. Этот уголь выведен как окисленный. Паспорта проб угля выражены в таблице I.

Таблица 1

№№ проб	Расстояние от выхода пласта до места отбора пробы в метрах
Свежий уголь	
1	20
2	40
3	55
4	65
5	75
6	85
7 (забой параллельного штрека).	около 80
Окисленный	
8 (а)	Из разных мест кучи угля
8 (б)	
8 (в)	

Доставленный уголь представлял смесь древесных включений с землистой массой, с явным преобладанием последней. Путем ручной отборки из каждой пробы была выделена землистая масса. Результаты выражены в таблице 2. Затем разделенные компоненты были опять смешаны, и для каждой пробы был сделан технический анализ обычными способами.

Таблица 2

№ № проб	Компоненты в процентах	
	древесинные включения	землистая масса
1	9.8	90.2
2	10.9	89.1
3	11.1	88.9
4	8.5	91.5
5	6.5	93.5
6	5.1	94.9
7	13.0	87.0

Результаты технического анализа всех проб угля представлены в таблице 3.

Таблица 3

№№ проб	W _{Вн}	W _а	W _р	A _с	V _г
1	49.3	9.04	53.9	26.60	60.6
2	49.4	10.50	53.1	28.21	66.2
3	47.0	9.48	52.0	29.74	62.5
4	49.2	10.34	52.5	23.06	63.4
5	47.0	9.18	48.7	25.80	64.3
6	48.3	8.28	52.6	22.87	60.5
7	49.3	8.88	53.8	27.21	63.6
8	—	5.23	—	31.17	56.6

Характеристика ярких углей техническим анализом мало отличает их от бурых углей других месторождений СССР [1, 2, 3]; их зольность значительно ниже зольности некоторых подмосковных, украинских, уральских и других углей. Содержание влаги на рабочее топливо около 50% также обычно почти для всех бурых углей. Такое большое содержание золы и влаги является, несомненно, отрицательным качеством ярких бурых углей, однако, не препятствующим их использованию. Сушка их проходит довольно легко, о чем говорят таблица 4 и рис. 1, построенные

Таблица 4

№№ проб	Содержание влаги в процентах				
	Начальное	Через 3 дня	Через 9 дней	Через 13 дней	Через 18 дней
1	53.9	46.4	18.7	10.3	9.04
2	53.1	44.3	21.8	11.5	10.50
3	52.0	44.9	21.8	12.4	9.48
4	52.5	45.8	22.6	12.5	10.34
5	48.7	41.4	21.2	14.5	9.18
6	52.6	44.5	13.0	8.3	8.28
7	53.8	45.4	16.9	10.3	8.88

на основании наблюдений над процессом удаления влаги в условиях лаборатории (20°C) из слоя угля толщиной 2 см, насыпанного на железные лотки. Основная часть внешней влаги удалялась уже через 9 дней и через 18 дней наблюдалось воздушно-сухое, по условиям лаборатории, состояние.

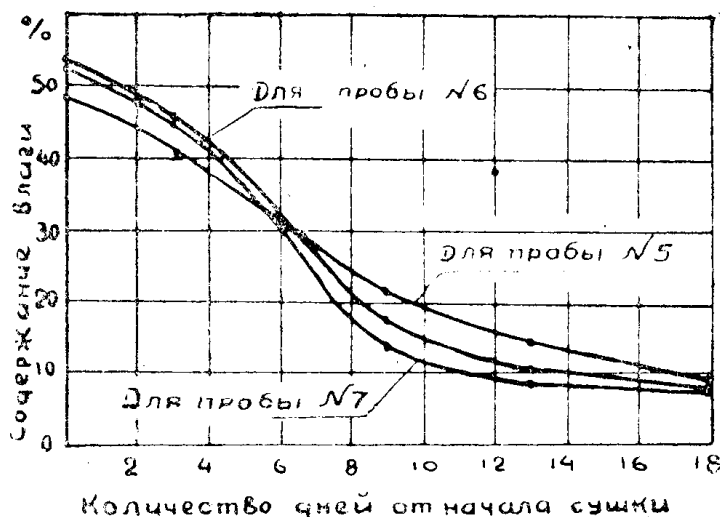


Рис. 1

Процесс сушки бурого угля перед употреблением осложняется его растрескиванием, и наличие большого количества пыли не позволяет применить наиболее распространенные сушильные барабаны. Однако камерные сушилки [4] могут оказаться вполне пригодными; в случае же использования угля в мелкодробленном виде с успехом может быть применена и пневматическая сушка.

Все указанные выше пробы угля, после подсушки в лабораторных условиях приблизительно до влажности в 20%, измельчались и подвергались лабораторному полукоксованию по Фишеру с целью определения выходов продуктов. Полукоксованию подвергались также пробы лежалого окисленного угля.

Для исследования была принята обычная схема установки с алюминиевой ретортой, емкостью на 20 граммов угля, с нагреванием газовой горелкой. Для улучшения равномерности обогрева реторта во время опыта покрывалась азбестированным колпаком. Скорость нагревания во всех опытах была одинаковой и выражалась следующим образом:

В течение первых 25 минут температура повышалась до 200°, в течение последующих 30 минут до 300°, последующих 30 минут до 400°, последующих 30 минут до 500°, в течение последующих 30 минут температура выдерживалась при 520°.

Таким образом, каждый опыт длился 2 часа 25 минут, и конечная температура не превышала 520°.

Приемником для дегтя и конденсирующейся воды являлась колба Вюрца с укороченным горлом емкостью 100 см³, помещенная в охлаждающую ванну с температурой +7, +8°C. Выход дегтя определялся путем непосредственного взвешивания приемника с вычетом количества воды, отгоняемой с ксилолом.

Выход газа определялся по количеству вытесненного из газосборного сосуда раствора поваренной соли, насыщенного исследуемым газом, с проведением поправок на изменение температуры реторты и приемника дегтя, на изменение давления газа в газосборнике после уравнивания его

температуры с окружающей средой и на содержание водяных паров в газе над насыщенным раствором поваренной соли.

Выход полукокса определялся непосредственным взвешиванием после остывания герметически закрытой реторты.

Ход процесса полукоксования трех проб окисленного угля, в смысле роста температуры и изменения газовыделения, изображен графически на

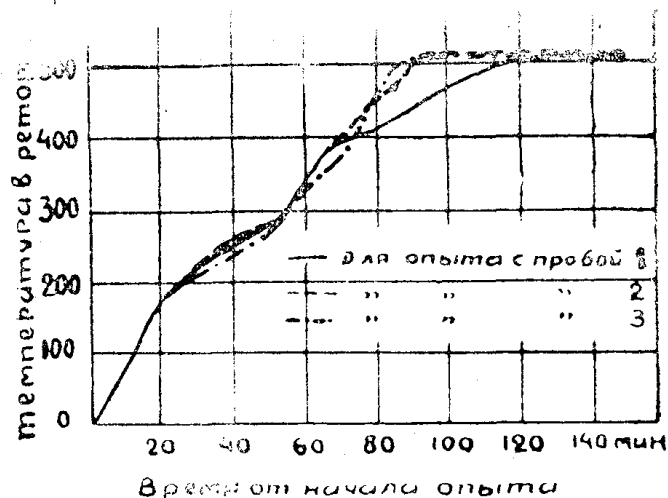


Рис. 2

рисунках 2, 3 и 4, из которых можно сделать вывод, что газовыделение начинается при температуре около 250—300° и протекает интенсивно в

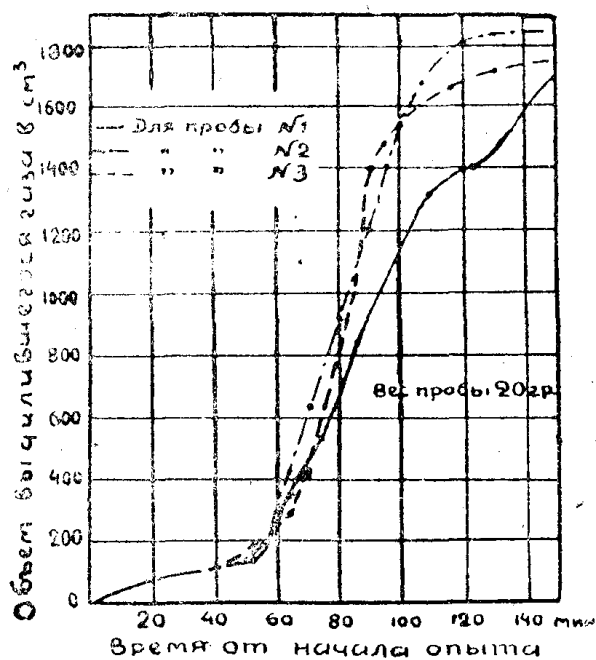


Рис. 3

интервале 350—500°. К концу второго часа процесс газовыделения почти заканчивается.

При полукоксовании всех проб угля первая капля дегтя соответствовала температуре реторты около 350—355° по истечении приблизительно

60 минут от начала гонки. Бурное смолообразование происходило в интервале 380—420°.

Полученному первичному газу дана характеристика определением

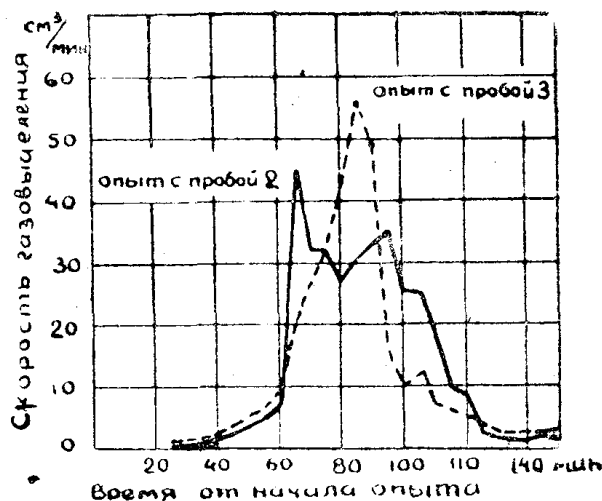


Рис. 4

удельного веса по Шиллингу с поправкой на примесь воздуха из анализа по Гемпелю.¹⁾

Результаты полукоксования всех проб представлены в таблице 5. Данные этой таблицы говорят о довольно большом выходе первичного дегтя, колеблющемся по пробам свежего угля около 17⁰/₁₀₀ и по пробам окисленного лежалого угля около 12⁰/₁₀₀. Притом результаты по всем пробам обладают сходимостью, что говорит о выдержанности качества угля по исследуемому участку пласта.

Таблица 5

Наименование продуктов	Номера проб угля									
	1	2	3	4	5	6	7	8(а)	8(б)	8(в)
1. Выходы на абс. сухой уголь:										
I. Полукокс	60.40	61.35	60.63	59.81	59.97	62.68	61.30	69.74	68.30	68.34
II. Деготь	17.51	16.69	16.27	16.31	16.37	16.10	16.90	12.24	12.83	13.53
III. Пирогонетич. вода	7.12	7.21	8.36	9.18	9.38	7.82	8.27	5.33	5.56	5.31
IV. Газ	14.90	14.50	14.55	14.70	14.16	13.40	13.41	11.58	12.63	12.03
V. Потери	0.07	0.25	0.19	—	0.12	—	0.12	1.11	0.68	0.79
2. Выходы на беззольную массу:										
I. Деготь	23.87	23.62	23.18	21.22	22.02	20.90	23.20	17.80	18.67	19.19
II. Газ	15.52	20.20	20.67	19.10	19.10	17.40	18.44	16.80	18.37	17.50
3. Выход газа в м ³ /т сух. угля	105.0	102.0	102.5	104.0	100.2	94.1	95.0	81.2	87.1	82.4
4. Удельный вес газа (при 0° и 760 мм)	1.414	1.430	1.415	1.415	1.415	1.410	1.416	1.422	1.450	1.460

Такие высокие выходы первичного дегтя позволяют отнести ярский бурый уголь к разряду высококачественных и уже по этому предполагать целесообразность промышленного полукоксования.

¹⁾ Поправка на примесь воздуха давалась на основании содержания в газе кислорода, не получающегося в процессе полукоксования.

По сравнению с бурыми углями других месторождений СССР яркие угли во многих случаях оказываются более высококачественными. Большинство наших бурых углей дает небольшой выход первичного дегтя, достигающий лишь 6—7% от сухого угля.

Так, например, лабораторное полукоксование в реторте Фишера челябинского угля, с влажностью 16.89 и содержанием золы в 8.8%, дает выход первичного дегтя в 5.5% [1], подмосковные угли дают еще меньший выход первичного дегтя, достигающий лишь 3.3—5.2% [6].

Исключение среди других в этом отношении—подмосковные богхеды, дающие до 44% дегтя [5], и некоторые украинские бурые угли, дающие в среднем до 11—15% [10] первичного дегтя на безводный уголь. Наилучшими в этом отношении являются александрийские угли и юрковские (звенигородские).

Следовательно, бурые угли Ярского месторождения по своему качеству, как сырье для полукоксования, приближаются к украинским бурым углям Александрийского месторождения, превосходя последние по выходу первичного дегтя.

Выход полукокса составляет около 60—62% на сухой уголь для свежедобытого угля и около 68—69% на лежалый, окисленный уголь. Это увеличение выхода полукокса находится в соответствии с уменьшением выхода дегтя и газа.

Полученный полукокк представляет черный совершенно не спекшийся порошок¹⁾ с содержанием золы А^c:

для пробы № 1	44.0%
2	46.0%
3	49.0%
4	38.6%
5	43.0%
6	36.5%
7	44.4%
8 (средн.)	45.2%

Выход летучих из средней пробы полукокса составляет 5.44% на воздушно сухую массу с лабораторной влажностью, равной 1.60%.

Полукокк обладает высокой адсорбционной способностью и гигроскопичностью. С целью характеристики полукокса в этом отношении было проведено наблюдение за изменением его веса тотчас же после его получения и остывания в закрытой реторте. Результаты выражены в таблице 6, и общая картина изменения веса полукокса изображена на основе этой таблицы кривой рис. 5, из которых видно, что адсорбция и поглощение влаги наиболее интенсивно происходят в течение первых двух

Таблица 6

Колич. дней от получения полукокса до взвешивания	Прибыль веса в процентах
0	0
2	3.35
10	4.00
15	4.30
34	4.99

дней. В дальнейшем же скорость нарастания веса непрерывно убывает и при увеличении веса на 4.99% (на 34-ые сутки) почти затухает. Опыты

¹⁾ При полукоксовании зернистого угля полукокк получается в зернистом виде с малой прочностью кусков.

брикетирования этого полукокса не дали возможности получить даже сколько-нибудь слипшегося куска.

Способом практического использования полученного полукокса может являться сжигание или газификация его в пылевидном состоянии.

Теплотворная способность полукокса, очевидно, составляет величину несколько большую, чем сам уголь, вследствие повышения содержания углерода в горючей массе, поэтому энергетическое использование его не менее рационально, чем самого угля.

Третьим продуктом, получающимся при полукоксовании, является первичный газ. Как видно из таблицы 5, выход этого продукта составляет от 11.56 до 14.90% на сухой уголь и от 15.5% до 20.67% на беззольное сухое вещество угля, что соответствует выходам в 94.1—105.0 м³/т для свежего угля и 88.2—87.1 м³/т для лежалого, окисленного угля.

Из таблицы 5 видно, что при приблизительно одинаковых выходах газа на беззольное сухое вещество у свежого и окисленного угля последнее дает объемный выход газа на 10—15% меньше, что объясняется соответствующим различием удельных весов вследствие большего содержания CO₂ у газа из окисленного угля. Газ, полученный из окисленного угля, имеет удельный вес от 1.422 до 1.460, в то время как газ из свежего угля обладает удельным весом от 1.410 до 1.415 и только проба 2—1.430.

Состав первичного газа определялся анализом по Гемпелю для проб 8(а), 8(б), 8(в) и 7, т. е. для трех проб окисленного и одной пробы свежего угля.¹⁾

Результаты анализа после поправок на количество примешанного воздуха, которое определялось на основании содержавшегося кислорода в исследуемой смеси, выражены в таблице 7.

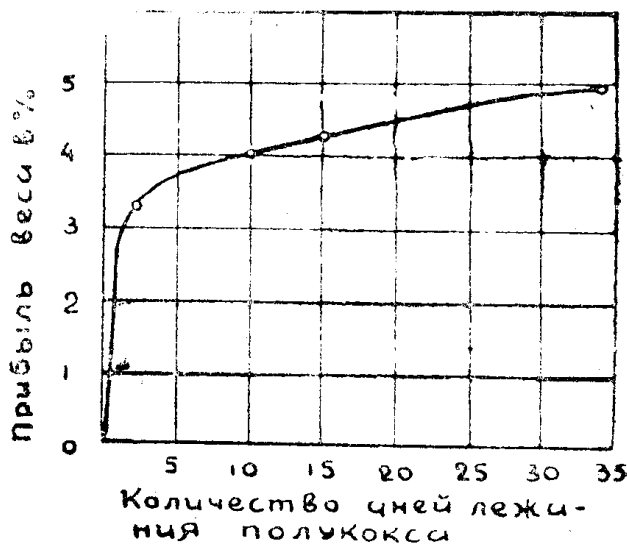


Рис. 5

Таблица 7

№ № проб	Компоненты газа					
	CO ₂ +H ₂ S	CnHm	CO	CH ₄	H	N ₂
8(а)	51.5	5.0	9.4	17.4	13.8	2.6
8(б)	51.1	4.3	10.3	20.3	13.6	0.4
8(в)	50.94	4.41	10.3	20.32	13.5	0.58
7	49.1	4.7	9.3	26.0	10.6	0.4

Такое большое количество CO₂+H₂S не дает возможности считать полученный сырой первичный газ за достаточно совершенное газообраз-

¹⁾ Для остальных проб газ исследовался только на CO₂, CnHm и O₂ с целью возможности производства поправок на удельный вес и выход газа, т. к. по количеству кислорода в газе можно судить об объеме воздуха, смешанного с газом.

ное топливо, однако, очистка его от этих компонентов значительно повысила бы его ценность в энергетическом отношении. В таблице 8 даны результаты пересчета состава сырого газа на состав после очистки до содержания $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ в 5% и до полной очистки газа от этих компонентов. На основании полученных данных в таблице 9 даются величины подсчитанных низших теплотворных способностей сырого и очищенных газов, а также их выходы. При этом теплотворная способность H_2S не принималась в расчет.

Таблица 8

№ № проб	Компоненты газа					
	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	C_nH_m	CO	CH_4	H_2	N_2
1. Газ, очищенный до 5% содержания $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$						
8(а)	5.00	10.97	18.44	33.50	27.00	7.09
8(б)	5.00	8.37	20.00	39.43	26.42	0.78
8(в)	5.00	8.54	19.97	39.32	26.14	1.03
7	5.00	8.7	13.3	48.5	19.8	0.7
2. Газ, полностью очищенный от $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$						
8(а)		11.54	19.41	35.24	28.45	5.36
8(б)		8.80	21.08	41.50	27.80	0.82
8(в)		8.99	21.01	41.39	27.53	1.08
7		9.2	18.2	51.0	20.8	0.8

Таблица 9

Г а з	Выход м ³ /т сухого угля	Теплотворная способность ккал/м ³
1) Сырой газ:		
проба 8(а)	81.2	2740
" 8(б)	87.1	2845
" 8(в)	82.4	2855
" 7	95.0	3250
2) Газ, очищенный до 5% $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$		
проба 8(а)	43.5	5360
" 8(б)	46.9	5525
" 8(в)	44.6	5530
" 7	56.3	6060
3) Газ, полностью очищенный от CO_2 и H_2S		
проба 8(а)	39.4	5645
" 8(б)	42.6	5815
" 8(в)	40.4	5820
" 7	53.4	6380

Таким образом, как видно из таблиц 8 и 9, очистка газа от CO_2 и H_2S даже до 5% содержания последних, увеличивает теплотворную способность приблизительно в 2 раза, и полученный при этом газ, обладая теплотворной способностью в 5500—6000 ккал/м³, будет уже, безусловно, весьма богатым газом, пригодным для самых ответственных производственных целей. Цифры таблицы 9, кроме того, говорят об относительно лучшем качестве (во всех трех случаях) газа, полученного из свежего

угля, теплотворная способность которого после очистки приблизительно на 500 калорий выше. Однако такая очистка уменьшает выход газа приблизительно в 2 раза, что будет удорожать его, требуя отыскания более рационального способа очистки.

В процессе полукоксования образующийся первичный газ не обладает постоянством состава по времени перегонки (в зависимости от температуры). Первые порции выделяющегося газа содержат большее количество CO_2 , чем последующие, поэтому при применении фракционированного отбора газа можно вначале получать газ с большим содержанием CO_2 в сравнении с средним составом, данным в табл. 7. С целью выявления этой возможности, при проведении полукоксования лежалого, окисленного угля, в тех же условиях, которые осуществлялись и при других опытах, производился отбор газа в трех температурных интервалах процесса:

I период	от начала	до 350°
II "	от 350	до 450°
III "	от 450	до 500°

На выход газа делались аналогичные предыдущему поправки и определялся состав газа (без сжигания).

Результаты выражены в таблице 10.

Таблица 10

Наименование величин	I период до 350°	II период 350—450°	III период 450—500°	Сумма
Состав газа:				
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	72.5	43.5	25.8	
CnHm	0.7	7.2	4.9	
CO	7.6	18.3	9.5	
$\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2$	19.2	31.0	59.8	
Выход газа м ³ /т сухого угля	21.4	26.7	28.6	76.7
% газа в периоде	27.9	34.8	37.3	100.0

Данные этой таблицы говорят о значительном превосходстве по качеству последних порций газа. Очевидно, газ, полученный в III периоде, обладает качествами хорошего энергетического газа и для отопительных целей весьма пригоден. Выход такого газа с содержанием $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ в количестве 25.8% составляет 37.3% общего количества, причем при свежем угле этот процент, вероятно, может быть увеличен.

Газ I периода, составляющий 27.9% всего выхода, содержит $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ в количестве 72.5%. Этот газ вполне может быть использован для технологических целей в процессе первичного разложения фенолятов, которые будут получаться при мойке фракций первичного дегтя с целью извлечения из них фенолов.

Использование углекислоты этой фракции для разложения фенолятов вместе с этим будет служить и способом очистки газа, способом повышения его теплотворной способности, в результате чего остаток может быть примешан к III фракции и вместе с ней направлен на энергетическое использование. При этом не исключается возможность отбора газа в два периода или других приемов дробного отбора газа с целью устранения или сокращения выхода промежуточной II фракции, которая в данном случае, составляя 34.8% выхода, дает содержание $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ в количестве 43.5%. Такая схема использования первичного газа, вероятно, дала бы возможность получать на сторону газ с теплотворной способностью во всяком случае не менее 4000 ккал/м³, т. е. вполне пригодный для энер-

гетических целей не только внутри самого завода полукоксования, но и на стороне. Кроме того, в первичном газе находится довольно большое содержание углеводородов, использование которых представляет не малый интерес. Среди них имеются углеводороды как предельного, так и непредельного характера, причем последние могут служить сырьем для производства различных спиртов одноатомных и многоатомных.

Выход и состав первичного газа, полученного из ярского бурого угля, мало отличается от результатов полукоксования других бурых углей.

Среднегерманские бурые угли дают [7] выход газа до 140 м³/т с теплотворной способностью 2000—3600 ккал/м³.

Подмосковные угли по данным Солодовникова [9] и Гофтмана [6] дают при полукоксовании от 40 до 60 м³/т с теплотворной способностью 4000—5000 ккал/м³. Челябинские и украинские угли также не превосходят выход и качество газа, полученного из ярского угля [10].

Подсмольная вода, получаемая при полукоксовании, первоочередного практического интереса не представляет. Ее выход зависит от влажности угля и от условий процесса, при котором получается еще некоторое количество пирогенетической воды. Количество последней при условиях проводимых опытов из ярского бурого угля получается до 9.38% на сухое вещество угля (табл. 5). Притом, как видно из таблицы, выход пирогенетической воды для окисленного лежалого угля во всех случаях [пробы 8 (а), 8 (б), 8 (в)] меньше, чем из угля свежедобытого. Такие выходы пирогенетической воды являются типичными для бурых углей. Этот продукт содержит растворенными различные кислоты (в основном уксусную) и фенолы, вследствие чего дает кислую реакцию. При достаточно большом количестве подсмольной воды она могла бы служить источником для получения сырых фенолов и уксусной кислоты. Так как все пробы угля представляли смесь древесинных частей с землистой массой, то представлялось интересным сравнение выходов продуктов полукоксования этих компонентов рядового угля. С этой целью остаток угля пробы 3 был разобран на древесинную часть и землистую массу, которые были подвергнуты полукоксованию в реторте Фишера с соблюдением тех же условий, которые осуществлялись и при основных опытах.

Результаты технического анализа и выходы продуктов представлены в таблице 11.

Таблица 11

Компоненты	Технический анализ. Выходы на сухой уголь в %							Выход дегтя на беззольную массу
	W _a	A _c	V _r	Первичный деготь	Полукоксы	Пирогенетич. вода	Газ и потери	
Древесинная часть	7.31	4.82	58.15	13.28	52.90	17.19	16.63	13.95
Землистая масса	8.19	20.95	58.60	19.62	58.00	5.90	16.48	24.80

Из таблицы видно, что как технический анализ, так и выходы продуктов при полукоксовании значительно отличают землистую массу от древесинной части, причем землистая масса дает большой выход дегтя и полукокса при меньшем выходе пирогенетической воды. Выход газа приблизительно одинаков. Ясно, что с точки зрения химической переработки ценность представляет именно землистая масса в смысле как более высокого выхода дегтя, так и в смысле высокого качества дегтя и первичного газа. Вместе с тем таблица 2 говорит о явном преобладании землистой массы во всех исследованных пробах угля.

Для характеристики получаемого при полукоксовании первичного дегтя требовалось иметь его в количестве около 1 кг. С этой целью проведено несколько опытов полукоксования в железной реторте емкостью 4 кг по углю.

Полукоксованию подвергалась 1-я проба свежедобытого угля и лежащий уголь 8-й пробы. В обоих случаях было получено приблизительно по 1 кг первичного дегтя.

Нагревание угля характеризуется следующим графиком подъема температуры в реторте:

к концу 1-го часа	100°
" 2-го часа	250°
" 3-го часа	350°
" 4-го часа	400°
" 5-го часа	450°

В течение последующих 3—4 часов в реторте поддерживалась температура 450°. Весь опыт длился 8—9 часов. Перед загрузкой реторты крупные куски угля дробились до размера не более 5—6 мм. Выходы продуктов при проведении этих опытов выражены в табл. 12. Пересчет на сухой уголь произведен при этом ориентировочно на основании выхода пирогенетической воды при полукоксовании по Фишеру (табл. 5).

Таблица 12

Продукты	Выход в процентах	
	Свежий уголь проба 1	Окисленный уголь проба 8
На лабораторную пробу:		
полукокс	48.41	66.5
первичный деготь	10.63	6.0
подсмольная вода	35.33	16.3
газ и потери	5.63	11.2
На сухой уголь:		
полукокс	69.50	75.1
первичный деготь	15.29	6.8
пироген. вода	7.12	5.4
газ и потери	8.09	12.7

Как видно из таблицы, выход дегтя из свежего угля мало отличается от результатов полукоксования в реторте Фишера (табл. 5); однако выход полукоккса несколько выше, а выход газа ниже, что объясняется более низкой конечной температурой полукоксования и другими различиями в процессе.

Для окисленного угля эта разница в выходах (несколько большая) объясняется значительными потерями дегтя в холодильнике: полукоксование окисленного угля производилось вначале и, возможно, при несколько большей зольности угля, так как расходовались остатки его.

Эти расхождения, однако, существенного значения не имеют, так как в задачу опытов входило получение первичного дегтя в количестве, достаточном для проведения его анализа, а подведение баланса дает лишь общую характеристику процессу полукоксования в реторте для сравнения с процессом по Фишеру.

Первичный деготь и подсмольная вода собирались в приемник, охлаждаемый ледяной водой, и, после отстаивания, разделялись. Для лучшего расслоения производился подогрев на водяной бане при температуре 50° в течение трех часов. Полученный первичный деготь при комнатной температуре представлял застывшую темную массу с резким запахом.

Обезвоженный путем отстаивания первичный деготь подвергался анализу, при котором определялись: удерживаемая влага (перегонкой с ксилолом), удельный вес при 50°C, температура застывания, содержание свободного углерода, карбоновых кислот, оснований, фенолов и нейтральных веществ. Результаты анализа для обеих проб дегтя выражены в таблице 13.

Таблица 13

Наименование проб	Уд. вес при 50° С	Температура застывания	Содержание воды в %	На безводный деготь в %				
				Свобод. углерод	Основания	Карбон. кислоты	Фенолы	Нейтральные
Деготь из свежедобытого угля	0.927	23	3.3	0.24	1.17	0.55	15.65	82.39
Деготь из окисленного угля	0.916	24	4.2	0.49	0.95	0.49	16.20	81.87

Из таблицы видно, что первичный деготь ярких бурых углей имеет ряд весьма ценных качеств, из которых прежде всего следует отметить относительно низкий удельный вес 0.916—0.927, что и объясняет его свойство легко отстаиваться от воды до содержания последней 3.3—4.2%. Большинство буроугольных дегтей не имеет этого ценного свойства. Так, например, украинские угли Александрийского района, по данным М. В. Гофтмана [6] (УХИН г. Харьков), дают первичный деготь с удельным весом при 50°, равным 1.004. По данным Терфильева, Байко и Ют [10] даже после тщательного отстаивания этот деготь удерживал до 19% воды.

Челябинские и подмосковные угли дают деготь с удельным весом, близким к единице, и также трудно отстаивающийся от воды.

Характерной чертой полученного первичного дегтя является относительно небольшое количество карбоновых кислот и фенолов и явное преобладание нейтральных составных частей, среди которых большую долю имеет парафин, обуславливающий застывание массы дегтя при 23—24°.

Различия между дегтем, полученным из свежедобытого и лежалого угля, как видно из таблицы, в существенной мере не имеется. Далее, полученные пробы первичного дегтя подвергались разгонке с определением удельного веса и содержания непредельных для каждой фракции (количество непредельных соединений определялось с помощью серной кислоты удельного веса 1.84). Результаты выражены в таблице 14.

Таблица 14

Фракции С°	Деготь свежедобытого угля			Деготь окисленного угля		
	Выход фракции на безводную смолу в % по весу	Удельный вес фракции при 20°	Содержание непредельных соединений в % по объему	Выход фракции на безводный деготь в % по весу	Удельный вес фракции при 20°	Содержание непредельных соединений в % по объему
20-120	5.12	0.808	43.0	1.50	0.777	58
120-200	3.41	0.847	61.2	9.50	0.857	
200-250	16.50	0.913	61.7	13.97	0.916	72
250-300	17.45	0.933	66.6	16.85	0.938	68
300-350	13.56	0.939	63.7	10.79	0.939	67
330-360	23.70	0.900 ¹⁾	62.5	34.60	0.900 ¹⁾	56
Пек	17.31	—	—	9.98	—	—
Потери	2.95	—	—	2.81	—	—

¹⁾ Определение удельного веса 6-й фракции производилось при 50°.

1-я фракция до 120° первоначально была почти бесцветной и при стоянии приобрела желтовато-зеленоватый цвет. 2-я фракция, будучи вначале желтой, при стоянии превратилась в красно-бурую жидкость. 3-я и 4-я фракции представляли красно-бурую вязкую жидкость.

5-ая и 6-ая фракции имели бурый цвет и при нормальной температуре (20°C) застывают.

На основании данных таблицы 14, выходы сырых легких продуктов бензина (отгон до 200°) и керосина (отгон от 200° до 240°) из первичного дегтя и в пересчете на сухой уголь даны в таблице 15.

Таблица 15

Пробы угля	Выход бензина (отгон до 200°),		Выход керосина (отгон от 200 до 250°)	
	На безводный деготь %	На сухой уголь %	На безводный деготь %	На сухой уголь %
1. Свежедобытый уголь	8.53	1.49	16.50	2.90
2. Окисленный уголь	11.00	1.41	13.97	1.80

По выходам бензиновой и керосиновой фракций деготь ярского угля близок по качеству к дегтю украинских бурых углей, которые дают около 20—25% бензино-керосиновой фракции на безводный деготь [10].

Однако ценность продуктов, получаемых путем разгонки дегтя, значительно уменьшается содержанием большого количества непредельных соединений. Как видно из таблицы 14, в каждой фракции находится более половины непредельных соединений. Поэтому выделенные разгонкой бензин и керосин при стоянии постепенно темнеют, вследствие протекания реакций полимеризации. После обработки бензина 15-процентным раствором едкого натра и крепкой серной кислотой, от исходного количества „сырого бензина“ осталось 79% по объему. При этом цвет оставался красно-бурым, вследствие растворенных в бензине осмолившихся веществ (полимеризатов). После последующей за этим перегонки был получен совершенно бесцветный бензин в количестве 53% от исходного объема „сырого бензина“. При хранении на свету в течение нескольких месяцев он приобрел лишь чуть заметную слабо-желтую окраску.

Использование легких фракций от разгонки дегтя в качестве моторного топлива требует предварительной очистки их от непредельных соединений. Значительное уменьшение выхода бензина и керосина после такой очистки и большой расход щелочи и серной кислоты являются серьезным препятствием практического использования этих продуктов и выдвигают на первый план более совершенный способ гидрогенизации дегтя, при котором получают высококачественные продукты и значительно повышаются выходы. При гидрогенизации можно превратить в легкое моторное топливо около 70% первичного дегтя, что составит уже выход около 11—12% на сухой уголь.

Существенный интерес представляют последние фракции от разгонки дегтя. Они богаты парафином. Шестая фракция из дегтя, полученного от свежедобытого угля, имеет температуру застывания 29.5° и окисленного угля—26.0°. Вероятно, эту фракцию целесообразно использовать для получения парафина, а остаток (масла) пустить на гидрирование. Несомненно, ценность представляют и фенолы, содержащиеся в дегте в количестве 15—16%, которые могут быть выделены обычным путем. Полученный пек вполне пригоден для применения в дорожном строительстве.

Выводы

1. Бурый уголь Ярского месторождения является многозольным, с содержанием золы до 31—17% и в свежедобытом состоянии имеет большую влажность, достигающую в исследованных образцах до 53.9%, что значительно снижает его качество как топлива; однако подсушенный уголь после брикетирования может дать вполне удовлетворительное домашнее топливо и топливо для газогенераторов.

2. По своей структуре уголь представляет в основном землистую, легко рассылающуюся массу с небольшой примесью (около 10%) древесинных включений. Куски угля малопрочны и легко могут дробиться и превращаться в пыль, что характеризует удобство углеподготовки перед брикетированием.

3. Как химическое сырье для полукоксования ярский бурый уголь представляет несомненный интерес, давая выход первичного дегтя до 17.5% на сухой уголь и до 24.8% на беззольную массу.

4. Получаемый при полукоксовании полукокк вполне может быть использован для сжигания в пылевидном состоянии.

5. Первичный газ получается в количестве от 80 до 105 м³ с 1 тонны сухого угля с содержанием CO₂+H₂S' около 50% при теплотворной способности сырого газа около 2800 ккал/м³. Теплотворная способность газа легко может быть значительно повышена путем очистки его от CO₂. Получаемый после такой, хотя бы частичной, очистки газ с теплотворной способностью не ниже 4000 ккал/м³ является уже ценным топливом. Облагораживание газа удобно производить применением фракционного отбора газа с направлением первых фракций на разложение фенолятов, получаемых из дегтя.

6. Первичный деготь при разгонке дает около 10% отгона до 200° (сырого бензина) и около 15% отгона от 200 до 250° (сырого керосина), что составляет выход сырых легких продуктов около 4.4% на сухой уголь (для свежедобывтой пробы).

7. Сырые бензин и керосин содержат свыше 50% непредельных соединений и фенолы, что исключает возможность очистки серной кислотой.

8. Представляется наиболее целесообразным полукоксование с последующей гидрогенизацией дегтя в целях получения моторного топлива, в результате чего можно получить 11—12% легких продуктов на сухой уголь. Кроме того, по общей технологической схеме деготь может служить источником получения из него парафина, фенолов и, вероятно, смазочных масел. Первичный газ и полукокк вполне могут быть использованы в качестве топлива или технологического сырья для проведения процесса синтезирования жидкого топлива.

9. При лежании на открытом воздухе уголь ухудшает свое качество, причем значительно снижается выход наиболее ценного продукта—дегтя.

10. Исследование проб, взятых из различных точек штольни, говорит о выдержанности качества угля по простиранию пласта.

11. При полукоксовании уголь совершенно не спекается, что облегчает выбор печи для полукоксования. Наиболее пригодными для этой цели следует считать печи Гейсена.

12. В дальнейшем необходимо провести исследование гидрируемости первичного дегтя, а также постановку геологоразведочных работ по уточнению запасов.

13. При достаточности запасов уголь мог бы служить сырьем для производства искусственного жидкого топлива и других химических продуктов, необходимых для Томской области, если средняя зольность его не будет слишком высокой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буров М. Н. Химическая переработка бурых углей СССР. Сборник статей. 1938.
2. Буров М. Н. Химическая переработка топлив СССР. Сборник статей. 1936.
3. Вильямс В. Р. Бурые угли СССР. 1936.
4. Вейс М. Сушка угля. 1934.
5. Воскресенский А. А. и Новиков А. З. Полукоксование богхедов Подмосквонго бассейна. Журнал „Химия твердого топлива“ № 2. 1938.
6. Гофтман М. В. Полукоксование углей Подмосквонного района. 1928.
7. Муллер Ф. и Дрюз К. Технические газы. Русский перевод. 1934.
8. Попов В. С. и Геблер И. В. Ярское месторождение бурого угля. Вестник Зап-Сиб. геол. управления № 2. 1939.
9. Солодовников П. А. Термическая обработка подмосквонных углей для получения бытового газа и водорода. 1931.
10. Терфильев И. А., Бойко А. А. и Ют Н. С. Полукоксование бурых углей украинских месторождений. Журнал „Химия твердого топлива“ № 3. 1933.