

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В ПРОДУКТАХ ПИРОЛИЗА КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, Н. Е. СМОКОТИН, С. И. СМОЛЬЯНИНОВ

(Представлено проф. докт. техн. наук Геблером И. В.)

Сера в твердых горючих ископаемых является вредной примесью при всех методах их термической переработки. Поэтому вопросам получения продуктов пиролиза твердых топлив с наименьшим содержанием серы уделяется серьезное внимание, особенно при производстве кокса. Одним из способов является обессеривание исходного сырья; однако обычные методы обогащения совершенно не эффективны, когда речь идет об удалении органической серы, а также пиритной, если последняя находится в углях в виде мельчайших включений, тонко распределенных в органическом веществе. Содержание указанных видов серы в углях может достигать значительных величин, что ограничивает их применение для переработки.

Другим направлением может быть изучение условий пиролиза, обеспечивающих получение данного продукта с минимальным количеством серы.

Изучение распределения серы по всем продуктам пиролиза углей имеет большое практическое значение, так как содержание серы зачастую определяет технологию дальнейшей переработки этих продуктов. Например, даже небольшое содержание сернистых соединений в так называемом «сыром бензоле» коксования приводит к необходимости удаления этих соединений перед его окончательной переработкой на чистые продукты, что связано с дополнительными капитальными затратами и прочими расходами.

Надо сказать, что поведению серы при пиролизе углей посвящено значительное количество работ различных авторов [1, 2]. Производившиеся исследования сводились, в основном, к определению соотношения между летучей и нелетучей серой при температурах. Имеющиеся данные о распределении серы по всем продуктам пиролиза относятся обычно к какой-либо одной температуре. Чаще всего такие определения делались для продуктов коксования.

Нами было проведено исследование влияния температуры на распределение серы во всех основных практически выделяемых продуктах пиролиза.

Для исследования был взят рядовой высокосернистый уголь шахты им. 1 Мая, Кизеловского бассейна со следующей характеристикой: влага аналитическая—1,52 проц., зольность сухого топлива—21,9 проц., выход летучих на горючую массу—43,5 проц., общее содержание серы на сухое топливо—9,78 проц., содержание отдельных видов серы на сухое топливо: сульфатной—0,19 проц., пиритной—7,92 проц., органической—1,67 проц., степень помола—0—5 мм.

Были проведены опыты пиролиза данного угля при температурах 500, 600, 700 и 800° без перегрева и с перегревом подводящего пространства.

Опыты проводились на сконструированной нами укрупненной лабораторной установке. Установка состояла из печи в виде стальной прямоугольной камеры, емкостью около 2 кг угля и системы улавливания. Обогрев камеры осуществлялся помещением ее в специальный шамотный блок, собранный из 4 отдельных частей: двух боковых стенок, пода и свода, в канавках на теле которых располагались обогревательные спирали из нихрома.

Характерной особенностью данной конструкции печи является раздельное регулирование обогрева каждой из стен камеры, пода и свода.

Система улавливания включала в себя горячий и холодный электрофильтры и поглотительную аппаратуру. Электрофильтры служат для раздельного получения тяжелой и легкой смолы с целью облегчения ее обезвоживания. Устройство электрофильтров показано на рис. 1. Они представляют собой стеклянные трубки с приемниками, опущенные в специальные стеклянные муфты с двойными стенками, служащие холодильниками. Первый электрофильтр охлаждается горячим глицерином, имеющим температуру  $105^{\circ}$ , который циркулирует в муфте холодильника при помощи циркулярного насоса. Второй электрофильтр, служащий для выделения и конденсации паров легкой смолы и воды, охлаждается водопроводной водой. Для улучшения теплообмена внутрь муфты заливается дистиллированная вода. Электрофильтры питаются постоянным током высокого (6 000—10 000 вольт) напряжения.

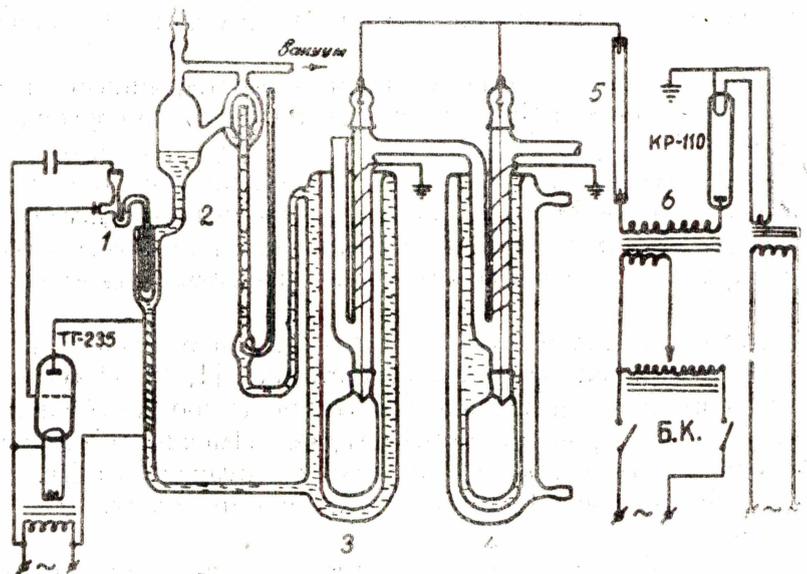


Рис. 1. Схема электрофильтров

1 — терморегулятор, 2 — циркуляционный насос, 3 — горячий электрофильтр, 4 — холодный электрофильтр, 5 — ограничивающее сопротивление, 6 — повышающий трансформатор.

Поглотительная аппаратура состоит из ватных фильтров, служащих для контроля за очисткой газа от смолы, колонок с хлористым кальцием для улавливания воды, склянок Дрекслера с раствором уксуснокислого кадмия, в которых улавливается сероводород. Улавливание аммиака производится 10-процентной серной кислотой, очистка газа от углекислоты — аскаритом, и, наконец, для поглощения газового бензина служат колонки, заполненные активированным углем.

При проведении опытов определялись выходы твердого остатка, смолы, пирогенетической воды, газового бензина и газа (с потерями). Эти результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ ОПЫТОВ	Температура стенки печи °С	Температура подсводового пространства °С	Выходы продуктов в % на сухой уголь				
			твердый остаток	смола	вода пир.	газов. бензин	газ и потери
1	500	315	82,00	7,19	2,89	1,94	6,02
2	600	460	76,20	10,85	3,80	2,06	7,09
3	700	450	73,90	10,80	5,47	1,96	8,47
4	800	430	70,60	9,22	5,10	1,97	13,11
5	500	500	80,10	8,36	3,20	1,12	7,22
6	600	600	76,60	10,60	3,60	1,43	8,97
7	700	700	72,00	9,85	4,90	1,62	11,30
8	800	800	67,20	8,87	4,11	1,89	17,93

Выделенные продукты анализировались на содержание серы: в твердом остатке—ускоренным методом [3], в смоле—по методу двойного сжигания [4], газовом бензине — ламповым методом, в пирогенетической воде — иодометрически. Результаты анализов приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, сернистость твердого остатка является, по сравнению с сернистостью исходного угля, незначительной и равномерно снижается с ростом температуры опытов. Содержание серы в смоле в зависимости от температуры проходит через минимум, имеющий место при температурах 600—700°, причем смола, полученная при перегреве свода, содержит несколько больше серы. Содержание серы в газовом бензине непрерывно растет с ростом температуры, и наблюдается заметное увеличение сернистости данного продукта при усилении вторичного пиролиза. Тем же закономерностям подчиняется и сернистость пирогенетической воды.

Таблица 2

№ ОПЫТОВ	Сернистость продуктов, %			
	твердый остаток	смола	вода пир.	газовый бензин
1	5,13	2,00	0,01	0,21
2	5,05	1,62	0,28	0,56
3	4,98	1,55	0,38	0,76
4	4,97	1,68	0,42	1,00
5	5,29	2,10	0,01	0,59
6	5,15	1,90	0,45	0,82
7	5,10	1,93	0,58	0,98
8	5,05	2,01	0,69	1,10

Данные по распределению серы в продуктах пиролиза в процентах к общей сере угля приведены в табл. 3.

№ опытов	Распределение серы по продуктам в % к сере угля				
	твердый остаток	смола	вода пир.	газовый бензин	газ и потери
1	43,00	1,47	0,01	0,04	55,48
2	40,00	1,80	0,11	0,12	57,97
3	37,30	1,71	0,20	0,15	60,64
4	34,00	1,60	0,22	0,19	63,99
5	43,30	1,80	0,04	0,06	54,83
6	40,40	1,95	0,17	0,12	57,36
7	37,50	1,95	0,30	0,17	60,08
8	34,20	1,82	0,29	0,21	63,48

Доля серы, приходящаяся на твердый остаток, непрерывно уменьшается с ростом температуры. Соответственно этому увеличивается доля серы, переходящей в газ. Интересно отметить, что наши данные находятся в полном соответствии с выводами Э. С. Крым и Г. И. Бескиной [5] о независимости выхода сероводорода от условий последующего пиролиза (подавляющее количество серы в газе приходится на долю сероводорода). Однако этого нельзя сказать про остальные летучие продукты. С углублением процессов последующего пиролиза (перегрев свода) заметно увеличивается доля серы, переходящей в эти продукты.

Что касается влияния собственно температуры нагрева, то доля серы, переходящей в смолу, максимальна при температуре 600—700° и с дальнейшим повышением температуры начинает снижаться.

Доля серы, переходящей в воду, непрерывно повышается с ростом температуры опыта. То же явление наблюдается и для газового бензина.

#### Выводы:

1. Изучено распределение серы в процессе пиролиза Кизеловского угля и сернистость полученных продуктов в зависимости от температуры опыта и условий вторичного пиролиза.
2. Показано, что с ростом температуры увеличивается доля летучей серы и изменяется ее распределение по летучим продуктам.
3. Установлено, что условия вторичного пиролиза не влияют на выход сероводорода, но заметно сказываются на сернистости и изменении доли серы в смоле, газовом бензине и воде.
4. Сконструирована укрупненная лабораторная установка, отличающаяся устройством печи (разделенный обогрев стенок камеры, пода и свода) и системой электрофильтров для фракционной конденсации смолы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Юрвский А. З. Сера каменных углей. Углетехиздат, 1948.
2. Тиссен Д., Сб. Химия твердого топлива под редакцией Н. М. Караваева. Изд-во ин. лит. ч. 1. 70, 1951.
3. Двужильная Н. М. и др., Ускоренные методы анализа угля. Углетехиздат, 1954.
4. Волынский Н. П. и Чудакова И. К. Труды института нефти. Изд. АН СССР, 8, 88, 1956.
5. Крым Э. С. и Бескина Г. И., Труды УХИНа, Metallurgizdat, вып. 3, 182, 1951.

## ИСПРАВЛЕНИЯ И ОТМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.:	Строка	Напечатано	Следует читать
7	11 сн.	электроакцепторные	электрондонорные
21	11 сн.	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15 сн.	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22 св.	азопроизводимых	азопроизводных
33	7 сн.	акильных	алкильных
37	3 св.	п-ацетиминобензальдегиду	п-ацетиминобензальдегида
38	23 сн.	сукциноксидизы	сукциноксидазы
39	21 св.	интенсивные	интенсивно
48	16 св.	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12 сн.	анилинуксусная	анилин+уксусная кислота
79	6 сн.	хнояновый	яновый
93	2 сн.	до трех почти	до трех часов почти
103	4 сн.	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9 сн.	Сульфат	Сульфит
118	11 сн.	ПН	АН
126	15 сн.	20—30	20—23
127	1 св.	углем	угля
127	6 св.	приведенных	проведенных
129	16 сн.	при температурах	при различных температурах
132	12 сн.	разделенный	раздельный
164	4 сн.	Летучие горючие	Летучие на горючую массу
169	9 сн.	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10 сн.	исходящую	нисходящую