

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ
СЛАБОСПЕКАЮЩИХСЯ УГЛЕЙ В
ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКСИДТЕЛЬНОГО
КОКСОВАНИЯ**

© 2011 Старовойт А.Г., д.т.н.,
Пинчук С.И., д.т.н., Мальтий Е.И., к.т.н.,
Старовойт М.А. (ИММАУ)

В статье дана характеристика процесса модификации слабоспекающихся углей при послойном термоокислительном коксовании.

The paper presents characteristics of the process of modification of coals of low caking ability in layered thermooxidative coking.

Ключевые слова: уголь, термоокислительное коксование, кокс, модификация, генетический код, кластерная упаковка, ароматические углеводороды.

В начале прошлого века немецкие ученые пришли к выводу, что носителем спекаемости угольной макромолекулы является маслянистый битум, который у углей разного геологического возраста существенно различается по своим характерным признакам [1].

Фишер Ф. и Глууд В., выделив маслянистый битум из жирных углей, добавляли его к слабоспекающимся углям, по их мнению при этом изменялось их спекающее «начало» [2].

Лирг Ф., пытаясь получить из несспекающихся углей высококачественный кокс, выделил из битуминозной массы углей средней стадии метаморфизма вещество, которое по своим характерным признакам похоже на пек [3]. Добавив это вещество к бурому углю в количестве 20-30 %, он получил хорошо спекшийся кокс, который по своим свойствам не уступал обычному. Автор назвал такой материал «углерод пека», но при тщательном исследовании его предположение было опровергнуто, поскольку полученная смесь элементарного углерода практически не содержала, а состояла преимущественно из высокомолекулярных ароматических углеводородов.

В 1937 г. Н.А.Никольским и М.А.Степаненко был проведен комплексный анализ углей, добываемых на территории бывшего СССР, направленный на изучение выхода и свойств жидкоподвижных веществ из пластической массы углей разной стадии метаморфизма, что в свою очередь определило возможность составлять шихты на основе марочной принадлежности углей и тем самым формировать будущую структуру полукокса и кокса [4]. Авторы отметили определяющую роль ароматических многокольчатых углеводородов, которые за счет высокой термической устойчивости активно участвуют в процессах полимеризации и поликонденсации исходных кластерных упаковок будущего тела кокса.

Положительное влияние ароматических углеводородов отмечают Н.С.Грязнов и И.М.Глушенко. Авторы многие годы работали и изучали влияние первичных и вторичных летучих продуктов пиролиза одной марки угля на другую, а также на процесс формирования кокса.

И.М.Глушенко создал пилотную установку, на которой изучал процесс формирования кокса в среде летучих продуктов пиролиза индивидуальных углей. Критерием влияния продуктов пиролиза являлся показатель, который имел название коэффициент упрочнения (Кп). Результаты опытов показали, что этот коэффициент является функцией, зависящей от параметров начальной структурной прочности полукокса и состава летучих веществ, образуемых из исходных углей [5].

Н.С.Грязнов резюмировал, что вызывает особый интерес влияние высокомолекулярных углеводородов, выделяющихся из одного угля, на другой в процессе их совместного коксования. Так, например, вспучивание

углей и их смесей изменяется в зависимости от качества жидкоподвижных веществ и количества летучих продуктов коксования [6].

Таблица 1

Характеристика исследуемых угольных концентратов

Шахта ЦОФ/ разрез	Марка	Показатели технического анализа, %			Пласто- метриче- ские пока- затели, мм		Петрографический состав, %					Средний показатель отражения витринита, %	Стадии метаморфизма витринита, %					
		A ^d	St ^d	V ^{daf}	x	y	Vt	Sv	I	L	ΣOK		R0	0,50- 0,64	0,65- 0,89	0,90- 1,19	1,20- 1,39	1,40- 1,69
		Марки угля, условно соответствующие стадиям метаморфизма витринита:																
Черниговец	СС	8,9	0,29	22,5	33	5	33	3	63	1	65	1,20	–	–	7	13	80	
Юбилейная	Г	6,0	1,38	41,8	37	10	57	–	32	11	32	0,72	15	83	2	–	–	
Калининская	Ж	7,5	0,85	31,3	29	15	86	–	11	3	11	1,02	–	15	77	8	–	
Красноармейская Западная №1	К	7,0	0,6	28,3	19	12	84	–	14	2	14	1,13	–	–	84	16	–	

По-видимому, следует признать, что высокомолекулярные углеводороды имеют определяющее значение в процессе формирования углеродистого тела кокса и являются исходными кластерными составляющими, которые в дальнейшем формируют его характерные физико-механические и химические свойства.

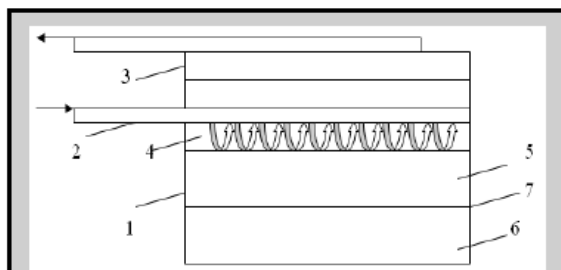


Рис. 1 Реторта для термоокислительного коксования угольной загрузки:

1 – корпус реторты; 2 – патрубок для подвода кислорода с перфорированными отверстиями; 3 – свод реторты с патрубком для отвода летучих продуктов сгорания; 4 – зона сгорания; 5 – угольная загрузка модифицируемого концентрата; 6 – угольная загрузка концентрата-модификатора; 7 – разделительная вставка

Существует мнение, что в процессе термоокислительного коксования летучие продукты с присутствующими в них ароматическими фрагментами, могут являться донорами некоторых высокомолекулярных углеводородов, которые при прочих равных условиях способствуют протеканию цепных свободнорадикальных процессов. Так, например, при наличии подвижных атомов водорода в макромолекулах возможны реакции передачи цепи [7].

Этот процесс не противоречит общим принципам теории пиролиза углей, однако он возможен главным образом при наличии двух важнейших условий: автогидрирования молекулярных фрагментов, образующих жидкую фазу, и наличия в ней ароматических соединений.

Следовательно, если создать подобные условия, можно корректировать некоторые свойства кокса.

Исходя из выше сказанного, представляет интерес изучение возможность взаимного влияния углей разного генеалогического возраста при совместном термоокислительном коксовании. Исследованные угольные концентраты представлены в табл. 1. Процесс осуществлялся путем послойной загрузки двух марок углей в реторту (рис. 1) с использованием специальной разделительной вставки, которая представляла собой сетку с ячейками квадратного сечения размером 0,25 мм.

Для создания необходимых условий использовалась лабораторная установка [8]; количество общей пробы составляло 800 г, в т.ч. I слой (400 г) угольной загрузки – модификатор, II слой – модифицируемый уголь. Нагрев вели до конечной температуры 850 °С со скоростью 3 °С/мин; продолжительность термической выдержки при охлаждении лабораторного кокса составляла 24 ч.

Фотографии полученных лабораторных коксов представлены на рис. 2 (без разделительной вставки), а их свойства сведены в табл. 2.

Для выяснения взаимодействия углей и изучения текстуры полученных из них коксов, процесс производили без разделительной вставки.

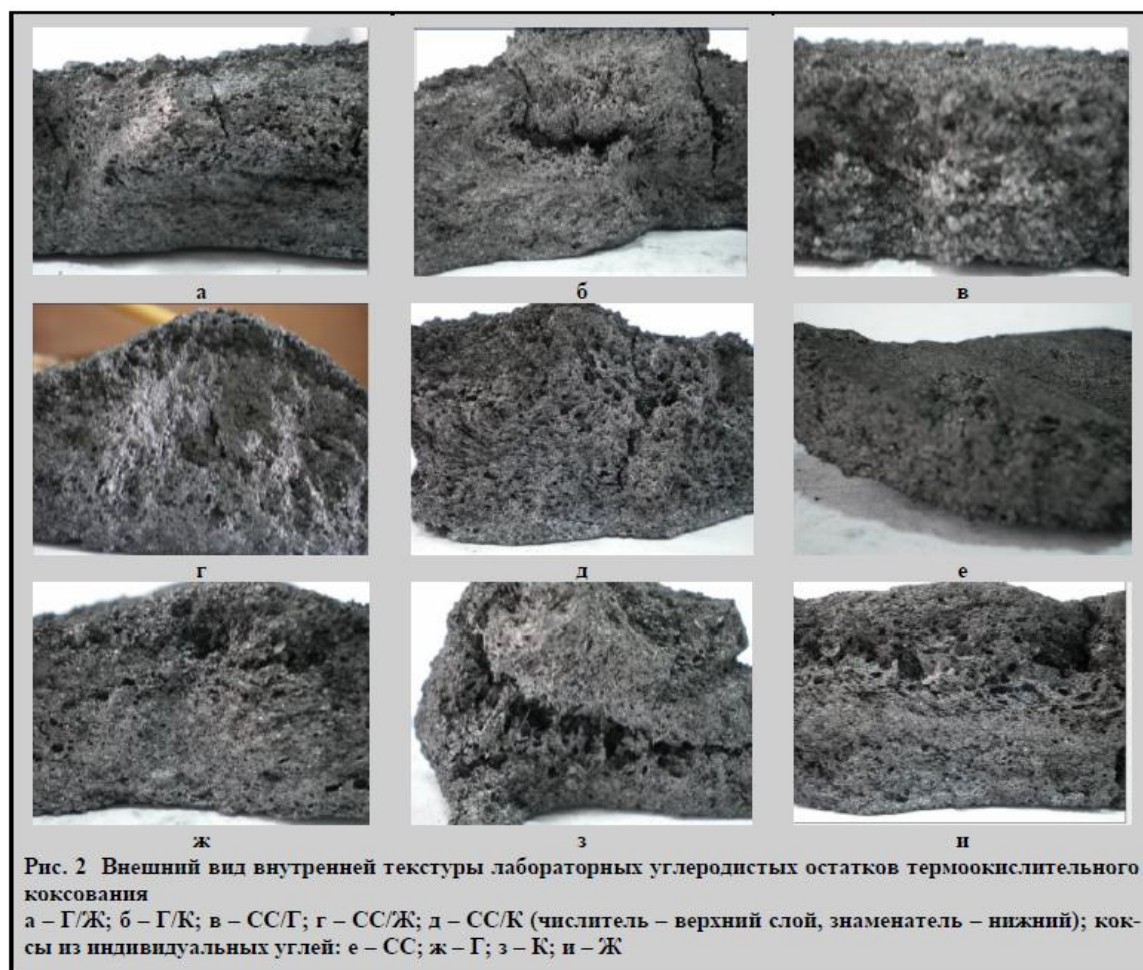


Рис. 2 Внешний вид внутренней текстуры лабораторных углеродистых остатков термоокислительного коксования

а – Г/Ж; б – Г/К; в – СС/Г; г – СС/Ж; д – СС/К (числитель – верхний слой, знаменатель – нижний); коксы из индивидуальных углей: е – СС; ж – Г; з – К; и – Ж

Полученные данные позволяют сделать вывод, что термоокислительное коксование протекает следующим образом. Сначала по всей поверхности загрузки образуется всесторонний коксовый каркас, а затем через него диффундируют летучие продукты пиролиза, выделяющиеся из глубинных слоев, где присутствуют полукоксы, пластическая масса и угольная загрузка. На рис. 2 четко видны поры, образованные летучими продуктами коксования, сосредоточенные в центре угольной загрузки.

Структура кокса, образовавшегося в нижнем слое, в той или иной степени передается и верхнему слою. Структурная прочность кокса, находящегося сверху реторты, приближается к аналогичному показателю кокса-модификатора, расположенного снизу. Что касается абразивной твердости и удельного электросопротивления, то эти два показателя остаются практически на прежнем уровне, поскольку при их формировании роль ароматических углеводородов несколько нивелируется.

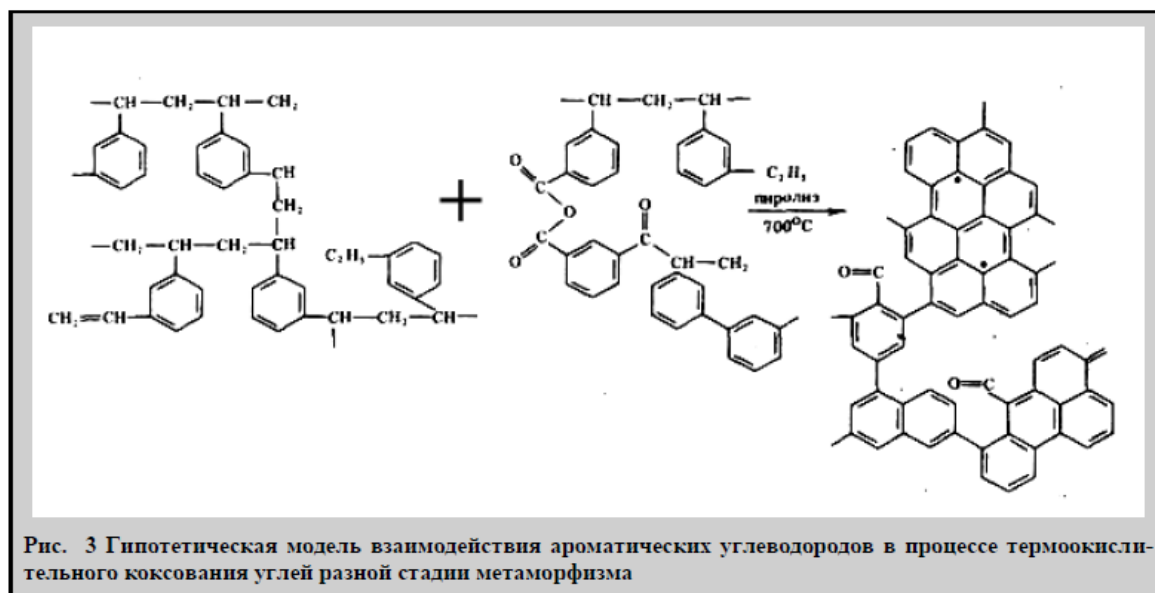
Проведенные исследования показали возможность протекания процессов автогидрирования молекулярных фрагментов с участием ароматических соединений. Этому способствует давление, которое обуславливает лучший контакт образующихся продуктов, необходи-

мых для синтеза углеводородов, что интенсифицирует возможности использования самого водорода в угольной загрузке. Последнее явление способствует образованию ненасыщенных и циклических соединений в коксовом остатке и в жидких продуктах коксования.

Таблица 2

Характеристика лабораторных углеродистых остатков термоокислительного коксования

№	Кокс из концентрата марки	Марка модификатора	Выход кокса, %	Прочностные характеристики		Удельное электро-сопротивление, Ом×см ²
				структурная, %	абразивная, мг	
1	Г	-	58	23,8	90,9	2,5
2	Ж	-	68	52,8	72,7	2,3
3	К	-	71	60,8	82,3	2,0
4	СС	-	77	9,7	120,4	2,7
5	Г	Ж	57	47,9	90,8	2,4
6	Г	К	59	52,3	90,7	2,0
7	СС	Г	70	17,1	120,3	2,5
8	СС	Ж	69	36,5	120,0	2,4
9	СС	К	70	47,3	120,1	2,2



Возможны весьма разнообразные вариации этого процесса. В качестве модельной можно представить реакцию, которая изображена на рис. 3.

Реакции поликонденсации характеризуются интенсивным развитием системы двойных сопряженных связей (π -сопряжений), охватывающей пространственную углеродистую структуру. Такое развитие связано с организацией углерода в кластеры, что происходит одновременно с потерей летучих веществ, сгорающих над угольной загрузкой.

Таким образом, полученные результаты показывают, что ароматические углеводороды являются донорами характерных свойств, т.е. своего рода «генетического кода» угольной макромолекулы и в процессе термоокислительного коксования при соблюдении необходимых условий определенно могут влиять на некоторые физико-механические свойства кокса. Послойная загрузка углей показала перспективность дальнейших исследований в этом направлении, возможность использования слабоспекающихся углей для термоокис-

лительного коксования и применения таких технологий в коксохимической и агломерационной промышленности Украины.

Библиографический список

1. Хон Г. Новейшие течения в области коксования / Хон Г. – Харьков: ОНТБУ «КОКС і ХЕМІЯ», 1932. – 160 с.
2. Lowry H.H. Twenty-Five Years' Progress in Gas and Fuel Chemistry. The Chemical: Coal / H.H.Lowry // Ind. Eng. Chem. – 1934. – № 26 (2). – P. 133-139.
3. Lierg F. Beiträge zur Chemie des Verkohlungsprozesses: Über die Beobachtung und Darstellung hochschmelziger Bitumina und deren Anwendbarkeit zur Erzielung von Hüttenkoks aus nichtbackenden Kohlen / Friedrich Lierg // Angewandte Chemie. – 1922. – V. 35. – Is. 44. – № 2. – P. 264-268.
4. Никольский Н.А. Свойства каменных углей и процесс образования кокса / Никольский Н.А., Степаненко М.А. // ХТТ. – 1937. – № 1. – С. 28-32.
5. Глуценко И.М. Прогноз качества кокса / Иван Маркович Глуценко. – М.: Металлургия, 1976. – 200 с.
6. Грязнов Н.С. Основы теории коксования / Николай Сергеевич Грязнов. – М.: Металлургия, 1976. – 312 с.
7. Сысков К.П. Термоокислительное коксование углей / Сысков К.П., Маиенков О.Н. – М.: Металлургия, 1973. – 176 с.
8. Старовойт А.Г. Процесс коксообразования в условиях сжигания летучих продуктов над угольной загрузкой / Старовойт А.Г., Пинчук С.И., Малый Е.И., Старовойт М.А. // УглеХимический журнал. – 2011. – № 1-2. – С. 36-41.

Рукопись поступила в редакцию 02.03.2011

