

моторных топлив, масел и пека. Имеются предложения об использовании полукокса при производстве брикетов-заменителей кокса и др.

Литература

1. **Зборщик М.П., Остапенко М.А.** Комплексная переработка бурых углей — назревшая проблема угольной отрасли Украины // Кокс и химия, 2001. — № 5. — С. 7–10.

2. **Бутхарейт Л.В., Унгул В.С., Носик В.Н. и др.** Экспериментальные исследования процессов комплексной переработки бурых углей // Уголь Украины, 1996. — № 9. — С. 8–10.

*Об Новицкий П.Л., Остапенко М.А., Савинов М.М.,
Зборщик М.П., Нестеров А.Н., 2006*

УДК 54-127:551.251.552.57

Бутузова Л.Ф. (ДонНТУ), **Зубкова В.В.** (Институт химии, Университет Яна Кочановского, Польша), **Булыга О.С., Исаева Л.Н., Шевкопляс В.Н.** (ИнФОРУ НАНУ)

ВЛИЯНИЕ СЕРЫ УГЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ И КОКСОВАНИЯ

Изучены термические превращения изометаморфных пар низко- и высокосернистых углей марок Д и Ж с использованием дифференциального термического анализа, классических методов Фишера и Сапожникова, а также специально оборудованной коксовой камеры, позволяющей проводить контроль за ходом процесса коксования путем просвечивания угольной загрузки рентгеновскими лучами. Обнаружены значительные различия в траектории движения нелетучей массы угольной загрузки при коксовании слабовосстановленных и восстановленных углей одной стадии метаморфизма и в микроструктуре полученных из них твердых продуктов термодеструкции. Данные оптической микроскопии хорошо согласуются с данными выхода парогазовых продуктов полукоксования, результатами дифференциального термического анализа и данными определения механической прочности коксов.

Высокое содержание серы — это результат геологической истории угольного пласта и один из наиболее важных критериев качества топлива [1–3]. Сернистые соединения негативно влияют на процессы термической переработки твердых горючих ископаемых (ТГИ), что приводит к технологическим и экологическим проблемам (отравление катализаторов, коррозия оборудования, загрязнение атмосферы) и изменению коксующейся способности углей.

Ранее в работах [4–5] было показано, что процессы пластификации и набухания, протекающие в угольной загрузке при нагревании, приводят к перемещению его нелетучей массы. При коксовании некоторых углей возникают высокие внутренние давления, которые очень важно учитывать, так как они могут приводить к повреждению стенок печей. При нагревании хорошо коксующегося угля, его зерна разбухают и формируют газо-насыщенную вспененную массу, в результате чего пластический слой приобретает сложную структуру, т.к. появляются три составляющие его зоны: разбухшие зерна, газо-насыщенная зона и зона сжатия. Эти зоны изучены с использованием рентгеновского анализа угольной загрузки с введением в нее контрастирующих элементов [6]. Процессы перемещения нелетучей массы могут, в общих чертах, быть охарактеризованы

кривыми, показывающими связь между величиной смещения контрастирующих элементов и температурой процесса $\delta 1=f(T)$.

В научной литературе отсутствуют данные о влиянии генетического типа угля по восстановленности (ГТВ) на характер кривых сжатия при коксовании и на процесс формирования твердого монолитного остатка. Однако, имеющиеся сведения о различии в структуре углей двух типов («а» и «в») позволяют предположить возможное различие в ходе процесса коксования, а следовательно, и в форме кривых смещения их нелетучей массы в зависимости от температуры.

Целью настоящей работы является исследование влияния типа по восстановленности и степени метаморфизма углей на кинетику процесса их термодеструкции, выход и свойства продуктов карбонизации, характеристику пластического слоя, траекторию движения вспененной массы угольной загрузки, микроструктуру полукоксов и коксов.

Экспериментальная часть

Исследована коллекция специально отобранных изометаморфных пар слабовосстановленных и восстановленных углей низкой и средней стадии метаморфизма, отличающихся по содержанию серы. Накопление серы в углях связывают, прежде всего, с восстановительными или слабо восстановительными условиями их образования в период раннего диагенеза.

Как видно из таблицы 1, исследуемые угли могут быть классифицированы как петрографически однородные с низким содержанием инертинита и высоким содержанием микрокомпонентов группы витринита (>80%). Длиннопламенные угли, как известно, не спекаются и не используются для получения кокса, в то время как жирные угли являются одними из основных компонентов коксовых шихт.

Таблица 1. Характеристика исходных углей

Шахта, пласт	Т и п	$R_{o,t}$, %	Мацералы органической части, об. %			Технический и элементный состав, %					
			V_t	L	I	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	S_t^d
Трудовская, l_4	а	0.55	86	5	9	1.0	1.6	37.3	78.4	4.95	1.05
Засядько, l_4	а	1.01	89	6	5	1.4	2.6	31.6	87.8	5.16	1.09
Гагарина, m_3	а	1.18	85	3	12	1.2	3.7	28.7	87.4	5.06	0.70
Трудовская, k_8	в	0.49	80	8	12	0.9	4.6	46.2	76.1	5.43	5.85
Засядько, k_8	в	0.96	83	3	14	0.8	2.7	31.7	87.3	5.23	2.81
Гагарина, m_4^o	в	0.96	87	3	10	0.8	12.2	35.6	83.6	4.88	3.75

Технический и элементный анализы образцов, процессы их коксования [7], полукоксования (ГОСТ 3168-93), прочность кокса (ГОСТ 59-53-81) выполняли по существующим методикам.

Поведение углей при термической обработке исследовали методом дифференциального термического анализа на дериватографе Q-1500D системы Паулик-Паулик-Эрдеи при скорости нагрева 10°C/мин в закрытом керамическом тигле.

Для изучения движения нелетучей массы углей при карбонизации использовали метод рентгеновской дифракции с контрастирующими элементами внутри загрузки (кусочки медной пластины). Схема экспериментальной установки показана на рис.1.

Образец нагревается в камере коксования, расположенной в печи с односторонним вертикальным нагревом. Тепло от нагревателей передается

загрузке через стальную плиту. В боковых стенках печи камеры вмонтированы специальные окна, обеспечивающие прохождение рентгеновских лучей.

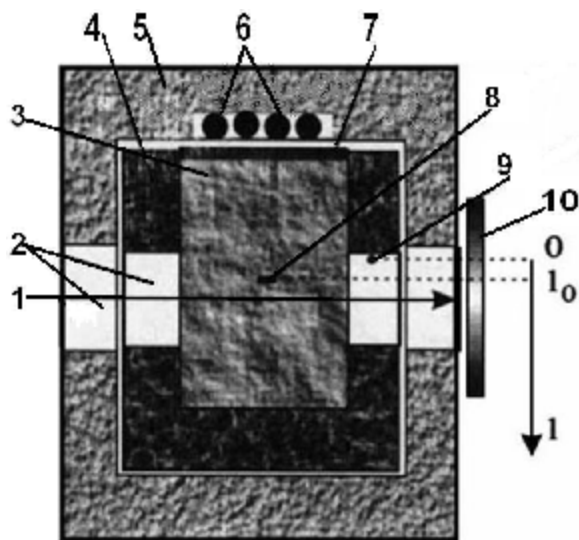


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — рентгеновские лучи; 2 — окна; 3 — угольная шихта; 4 — коксовая камера; 5 — печь; 6 — нагреватели; 7 — стальная пластина; 8 — контрастирующий элемент; 9 — платиновая проволока; 10 — рентгеновская пленка.

Когда в загрузке появляется пластический слой, который имеет неоднородную плотность, этот слой проецируется на рентгеновский снимок. Контрастирующий элемент (маркер), перемещающийся вместе с окружающей его углем, отражает движение нелетучей массы угольной загрузки в течение процесса коксования. Изменение позиции маркера фиксируется по отношению к позиции платиновой проволоки, закрепленной в боковом окне коксовой камеры. Проекция этой проволоки на рентгеновской картине и служила нулевой отметкой, по отношению к которой проводились линейные измерения величины смещения нелетучей

массы. Скорость и конечная температура нагрева контролировались микропроцессором и составляли 4 К/мин и 1050°С соответственно. Временной интервал между рентгеновскими снимками составлял 2,5 минуты. Регулярная регистрация положения контрастирующих элементов по отношению к греющей стенке, а также по отношению к проекции пластического слоя позволяет следить, как формируется тело кокса.

В настоящей работе построены траектории движения контрастирующего элемента в зависимости от температуры коксования исследуемых углей, рассчитаны величины смещения маркера от своего исходного положения перед нагревом (Δl). Эти траектории показывают, как изменяется плотность загрузки, заключенной между греющей стенкой и контрастирующим элементом.

Схема эксперимента представлена на рис.2, где 1 — рентгеновский аппарат; 2 — греющая стенка; 3 — пластический слой; 4 — маркер; 5 — рентгеновская пленка (стрелка — рентгеновские лучи); 6 — траектория движения маркера от начала нагрева; 7 — темная поверхность показывает, как во время коксования изменяется плотность загрузки, то есть формируется плотность кокса; l_0 — расстояние между маркером и греющей стенкой перед нагревом.

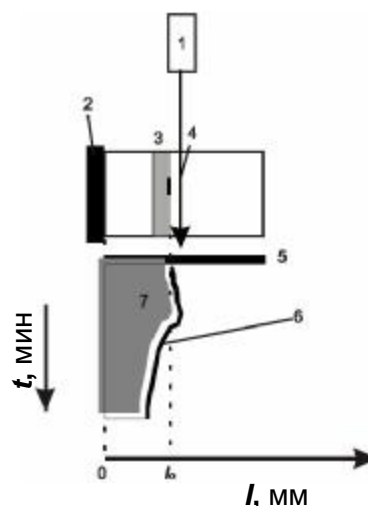


Рис. 2. Схема исследования процесса карбонизации контрастным методом.

Микроструктуру полукоксов оценивали с помощью оптического микроскопа LOMO MIM-8M в отраженном поляризованном свете в воздушной среде (увеличение $\times 300$) и с иммерсионным маслом (увеличение $\times 900$). С помощью окулярного микромера линейным

методом измеряли диаметры пор и толщину стенок по 500 пересечениям частиц исследуемых образцов. Эти показатели подразделяли на пять групп. Рассчитывали распределение пор и стенок по группам в процентах, а также значения компактности — отношения общего объема стенок к объему пор.

Механическую прочность коксов оценивали копровым методом. Согласно ГОСТ 59-53-81, для проведения опыта готовили пробу кокса, измельченного до крупности 10–13 мм. Затем отбирали навеску 20 г, взвешивали с точностью 0,01 г и насыпали ровным слоем на дно стального стакана. Стакан устанавливали на специальную подставку и вводили в него металлическую трубку. После этого на исследуемую пробу сбрасывали груз массой 1 кг 15 раз, так что при расстоянии от основания до дна стакана в 1 м совершалась работа 147 Дж. Полученный раздробленный кокс рассеивали через сита 10, 5, 3, 1, 0,5 мм с последующим взвешиванием каждой фракции. По этим данным вычисляли индекс прочности Π , равный работе разрушения A , необходимой для образования единицы новой поверхности S , т.е. $\Pi = dA/dS$. Показатель сопротивления дроблению ($P, \%$) вычисляли по выходу класса более 3 мм и выражали, как: $P = 100 \sum a_i / G$, где $\sum a_i$ — соответствующий вес фракций кокса 3–5, 5–10 и 10–13 мм, а G — общий вес всех фракций кокса. Кроме того, по выходу класса менее 0,5 мм (%) был определен индекс истираемости (I).

Обсуждение результатов

На рис.3 показаны экспериментально полученные кривые движения нелетучей массы загрузки при нагреве низко- и среднеметаморфизованных углей разного генетического типа по восстановленности. Позиция $\delta 1=0$ соответствует проекции контрастирующего элемента на рентгеновскую пленку до нагревания.

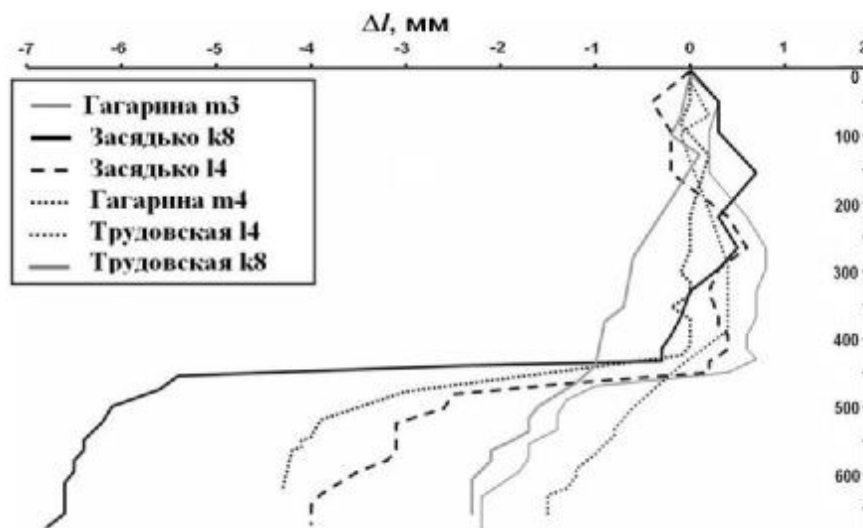


Рис. 3. Изображение траектории перемещения контрастного элемента при карбонизации различных углей.

При нагревании позиция контрастирующего элемента изменяется относительно «0» на рентгеновской пленке и мы можем наблюдать траекторию его движения, как функцию температуры. Как следует из рисунка, соответствующие траектории различны для углей разной стадии метаморфизма и ГТВ. Экспериментальные кривые перемещения нелетучей массы хорошо коксующихся углей показаны на рис.3 (кривые: Гагарина, Засядько). При нагревании угля Ж восстановленного типа (кривые: Гагарина m_4 , Засядько k_8), нелетучая масса практически не перемещается на стадии

набухания зерен до перехода угля в вязко-текучее состояние (ниже температур 430–440°C). Следовательно, силы давления слоев зерен друг на друга – равные, т.е. давление набухших зерен практически противодействует давлению газо-насыщенной зоны. В случае коксования углей марки Ж слабовосстановленного типа (кривые: Гагарина m_3 , Засядько l_4) указанные силы оказываются не равными, вследствие чего наблюдается смещение нелетучей массы по направлению к холодной стороне коксовой камеры. В результате формируется менее плотный остаток до температуры 440°C.

При переходе угля в вязкотекучее состояние (>440°C) пеноподобная масса газо-насыщенной зоны в пластическом слое движется под действием внутрислоевого давления только по направлению к горячей стенке ($\delta_1 < 0$) и спрессовывается в компактной зоне на поверхности полукокса. Пеноподобная масса жирных углей перемещается на значительно большее расстояние по сравнению с длиннопламенными углями. При переходе от образцов типа **а** к типу **в** резко увеличивается значение δ_1 . Это означает, что пеноподобная пластическая масса восстановленных углей спрессовывается, формируя более плотный остаток карбонизации.

Смещение нелетучей массы углей Д при нагревании в зависимости от температуры представлено кривыми на рис. 3 (Трудовская). Эти угли не формируют пластического слоя, но процесс перемещения их нелетучей массы при нагревании имеет место, благодаря взаимодействию между разбухшими зернами в загрузке. Следовательно, для некоксующихся углей характерно меньшее расстояние перемещения контрастирующего элемента по сравнению с аналогичным процессом, имеющим место при карбонизации углей марки Ж.

Действительно расстояние δ_1 , на которое перемещается масса угля Д меньше (-1,5-2,5мм), по сравнению с расстоянием, которое наблюдается для угля Ж (>-4мм). Как следует из рис. 3, величина параметра Δl дополнительно снижается в температурном диапазоне 500–650°C.

Это показывает, что процесс сжатия затвердевшей массы продолжается в зоне сжатия, когда пластическая масса отверждается.

Из сравнения кривых, полученных для всех использованных углей, следует, что таковые не совпадают друг с другом. Наибольшие отклонения кривых имеют место для углей Ж. Менее плотный и компактный остаток формируется при нагревании слабовосстановленного угля марки Д.

На рис. 4, 5 показаны результаты определения микроструктуры полукокса. Как видно из рисунков, распределение пор и стенок по группам в соответствии с их размерами зависит от генетического типа угля и степени углефикации. В основном, низкометаморфизованные угли типа **в** дают менее компактные ($C=Z/P$) полукокса с большим объемом пор ($P, \%$) и меньшим относительным содержанием стенок ($Z, \%$). Это — слабоспекшийся материал по сравнению с полукоксами из углей типа **а**. Увеличение степени углефикации приводит к полному перераспределению количества пор и стенок в различных группах по крупности. Если в полукоксах молодых неспекающихся углей преобладают мелкие поры и стенки размером <0,05 мм, то в полукоксах углей средней стадии обнаруживается максимальное содержание относительно толстых стенок (0,1–0,5 мм) и крупных пор (>1,0 мм). При этом восстановленный тип образует полукокса с большим относительным содержанием общего числа стенок по сравнению с изометаморфными образцами типа **а** и с большим количеством стенок размером 0,05–0,2 мм. По-видимому, последние и обеспечивают повышенную прочность карбонизатов.

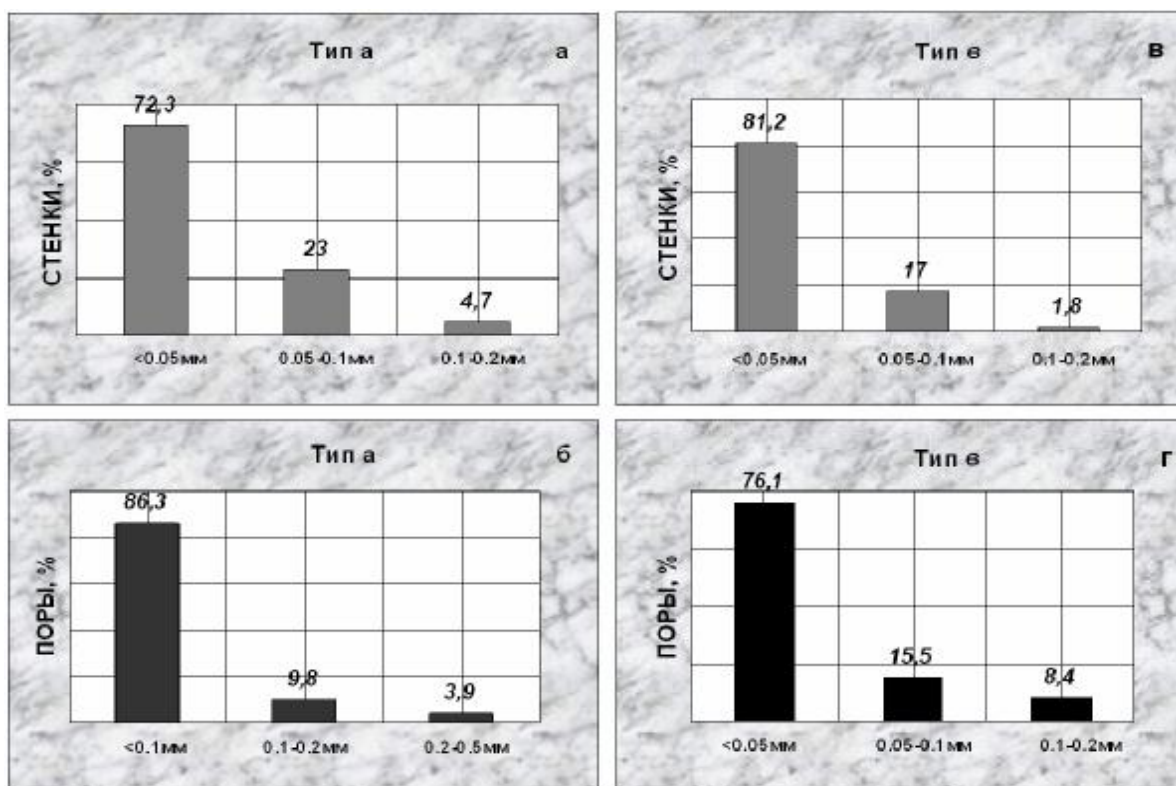


Рис. 4. Распределение клеточных стенок (а, в) и пор (б, г) по группам для полукоксов длиннопламенных углей разных ГТВ.

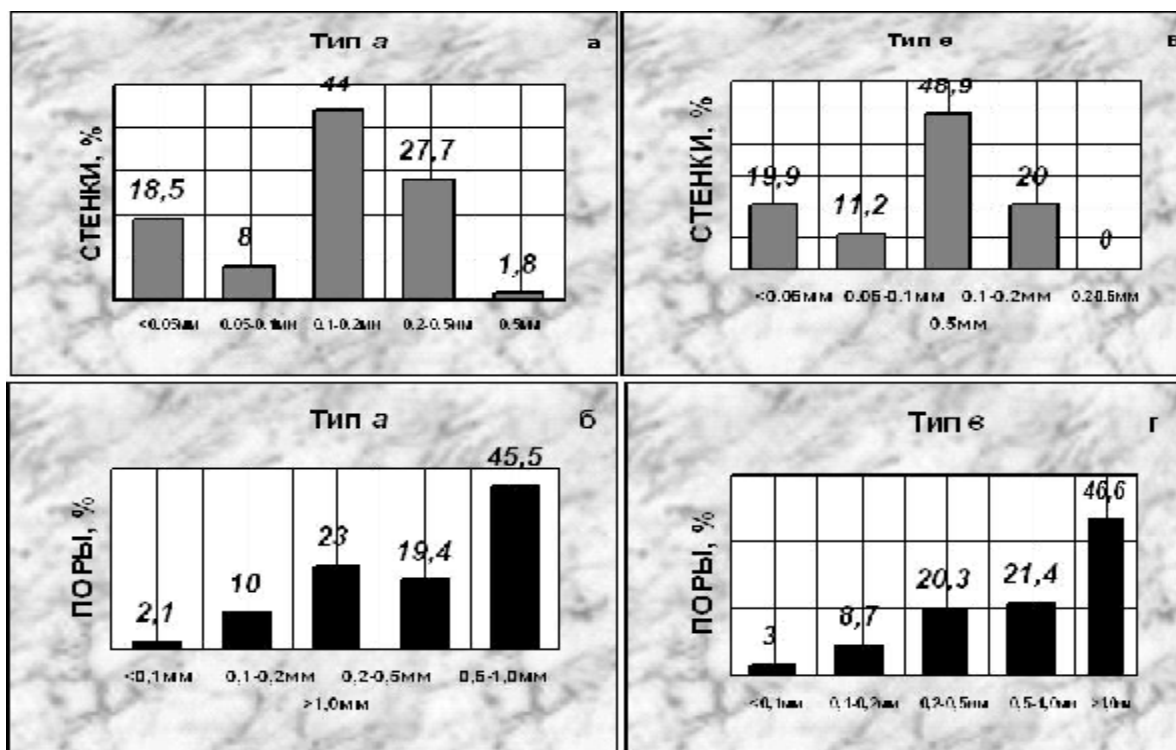


Рис. 5. Распределение клеточных стенок (а, в) и пор (б, г) по группам для полукоксов жирных углей разных ГТВ.

Данные оптической микроскопии хорошо согласуются с результатами дифференциального термического анализа.

Значения потери массы при 850°C и эффективной энергии активации (E) процесса образования паро-газовых продуктов при нагревании образцов до 1000°C в неизотермических условиях пиролиза вычисляли по уравнению:

$$E = 4,57 T_2 \cdot T_1 (\lg K_2 - \lg K_1) / [(T_2 - T_1) \cdot 1000]$$

где T_1 и T_2 — значения температуры для двух точек на линейной части кривой;

K_1 и K_2 — константы скорости реакции при разных температурах, определяемые на кривой ДТГ.

Как видно из таблицы 2, значения E значительно изменяются с изменением генетического типа угля. Максимальные значения E обнаружены для восстановленных углей Д, что хорошо согласуется с высокими значениями потери массы при 850°C.

Таблица 2. Дериватографические данные исследуемых углей

Уголь, шахта, пласт	Тип	Марка угля	Период основного разложения		Δm^a при 850°C, %	dm/dt , мг/(г·мин)	E , кДж/моль
			T , °C	Δm^a , %			
Трудовская, I4	а	Д	405	7,0	31,3	10	91,7
Засядько, I4	а	Ж	450	5,5	29,8	12	56,6
Гагарина, м3	а	Ж	450	5,4	29,9	11	57,0
Трудовская, к8	в	Д	390	9,1	36,9	23	112,8
Засядько, к8	в	Ж	450	5,2	27,3	12	38,1
Гагарина, м4о	в	Ж	450	4,9	28,1	12	43,9

Уменьшение значений E в ряду исследуемых углей связано с постепенным уменьшением значений потери массы. Установлено наличие линейной обратно пропорциональной связи между параметром E и величиной потери массы при 850°C, которая описывается уравнением регрессии:

$$y = 23,61 + 0,11x$$

Значение соответствующего коэффициента корреляции составляет $r=0,96$.

Результаты полукоксования и коксования даны в таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Выход продуктов полукоксования длиннопламенных и жирных углей разных ГТВ

Шахта, пласт	Тип	Выход продуктов, вес. %				Степень конверсии, вес. %
		Полукок	H ₂ O	смолы	Газ+ потери	
Трудовская, I ₄	а	64.8	17.5	9.0	8.7	35.2
Засядько, I ₄	а	82.5	3.0	5.5	9.0	17.5
Гагарина, м ₃	а	84.4	2.3	5.3	8.0	15.6
Трудовская, к ₈	в	62.1	10.7	14.3	12.9	37.9
Засядько, к ₈	в	78.5	1.5	6.0	14.0	21.5
Гагарина, м ₄ ^о	в	71.8	1.0	4.7	22.5	28.2

Как видно из таблицы 3, при полукоксовании восстановленных углей значительно увеличивается выход жидких и газообразных продуктов, степень конверсии ОМУ по сравнению с полукоксованием изометаморфных

слабовосстановленных углей. Данные определения механической прочности полученных коксов показывают, что коксы из углей типа **в** имеют лучшие механические свойства (индекс прочности, сопротивление дроблению и индекс истираемости) по сравнению с таковыми для коксов **а** (табл. 4).

Таблица 4. Выход и свойства коксов, полученных из жирных углей типов **а** и **в**

Шахта, пласт	Тип	Выход кокса, %	Y, мм	Механические свойства		
				П, %	И, %	Р, %
Засядько, l4	а	73,65	-	87.6	32.4	42.4
Гагарина, m3	а	-	-	83.4	31.3	44.5
Засядько, k8	в	75,50	9	91.3	27.2	48.7
Гагарина, m40	в	73,5	14	95.1	27.1	46.2

Полученные экспериментальные данные однозначно показывают, что как с изменением стадии метаморфизма, так и с изменением типа угля по восстановленности изменяется выход парогазовых продуктов и кинетика процесса термодеструкции, нарушается распределение внутрислоевого давления между зонами пластического слоя, изменяется траектория движения пластической массы и, как следствие, — пористая структура твердых продуктов. Какие же процессы в первую очередь ответственны за эти явления?

В соответствии с теорией «Контрастного метода», именно химические процессы, протекающие в пластическом слое, определяют жидкотекучесть пластической фазы и оказывают огромное влияние на миграцию удаляющихся летучих продуктов. С одной стороны летучие вещества могут вызывать набухание вязкой пластической среды, а с другой стороны они могут конденсироваться в угольной массе.

В работе [8], представленной ранее, показано, что процессы деструкции и удаления алифатических структур из органической массы угля происходят более интенсивно в образцах типа **в**, что ведет к формированию полукоксов с повышенным содержанием «кристаллической» фазы по сравнению с полукоксами из слабовосстановленных углей. При этом затвердевшая масса полукоксов типа **в** оказывает большее сопротивление давлению стенок, а нерасплавленный уголь уплотняется в большей степени.

Эта гипотеза объясняет влияние ГТВ угля на его коксующие свойства. При нагреве восстановленного угля большая его масса сосредотачивается в летучих продуктах, особенно в смолах (таблица 3). Очевидно, что в процессе коксования смолы скорее конденсируются в угольной массе, чем мигрируют к стенкам через полукоксы и кокс, что вызывает последующее набухание вязкотекучей пластической массы. Более низкомолекулярные парогазовые продукты определяют процессы миграции. Эти соображения объясняют тот факт, что жирные угли типа **в** дающие больший выход парогазовых продуктов при полукоксовании, в то же время показывают меньшую величину потери массы в дериватографе.

Выводы

Результаты данной работы демонстрируют значительные различия в составе, микроструктуре и свойствах исходных углей слабовосстановленного и восстановленного типов, а также полученных из них полукоксов и коксов.

Впервые установлены различия в ходе процессов термодеструкции углей низкой и средней степени метаморфизма разных ГТВ, связанные с удалением и миграцией летучих продуктов, движением пластической массы, конденсацией смол и др. Показано, что для углей средней стадии характерна максимальная величина смещения нелетучей массы ($\delta 1$). Отмечено также закономерное снижение величины $\delta 1$ при переходе от углей типа **в** к **а** независимо от степени метаморфизма.

Результаты исследования процесса перемещения нелетучей массы угольной загрузки при коксовании совместно с данными определения выхода продуктов полукоксования и механических свойств коксов, результатами дифференциального термического анализа и оптической микроскопии однозначно свидетельствуют о значительном влиянии ГТВ на макроструктуру пластического слоя, процессы спекания и коксообразования.

Литература

1. **Bechtel A., Butuzova L., Turchanina O.** Thermochemical and geochemical characteristics of sulphur coals // Fuel Processing Technology, 2002. — № 77–78. — P. 45–52.
2. **Butuzova L., Bechtel A., Turchanina O., Safin V., Butuzov G., Isayeva L.** Organic sulphur as a main index for the low-rank coal genetic type determination // Bulletin of Geosciences, 2005. — № 1. — P. 3–9.
3. **Butuzova L., Bechtel A., Turchanina O., Isajeva L., Matsenko G.** Effect of the coal genetic type on the pyrolysis products composition and structure. Acta Universitatis Carolinae // Geologica, 2001. — № 45 (2–4). — P. 17–22.
4. **Скляр М.Г., Васильев Ю.С., Валтерс Н.А., Солдатенко Е.М., Зубкова В.В.** Исследование процесса формирования монолита кокса // Кокс и химия, 1986. — № 6. — С. 13–17.
5. **Зубкова В.В., Преждо В.В., Скляр М.Г.** Исследование влияния технологических факторов на смещение нелетучей массы угольной загрузки в процессе коксования // Углекимический журнал, 1999. — № 1–2. — С. 30–32.
6. **Zubkova V.** Investigation of influence of interaction between coals in binary blends on displacement of non-volatile mass of coal charge during carbonization // Fuel Processing Technology, 2002. — № 76. — P. 105–119.
7. **Глузман Л.Д., Эйдельман И.И.** Лабораторный контроль коксохимического производства. — М.: Металлургия, 1968.
8. **Turchanina O., Butuzova L., Safin V., Isaeva L.** The possibility of sulphur redistribution in the semi-coking products of low-reduced and reduced coals // Bulletin of Geosciences, 2005. — № 1. — P. 99–103.

Ó Бутузова Л.Ф., Зубкова В.В., Булыга О.С., Исеева Л.Н., Шевкопляс В.Н., 2006

УДК 54-127:551.251.552.57

Бутузова Л.Ф (ДонНТУ), **Шевкопляс В.Н.** (ИнФОВ НАНУ), **Зубцов С.С.** (ДонНТУ)

ПЕРЕТВОРЕННЯ ФУНКЦІЙНИХ ГРУП ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В ПРОЦЕСІ ВУГЛЕФІКАЦІЇ

Вперше методом ІЧ-спектроскопії отримані дані, які показують зміни структурно-групового складу первинних продуктів піролізу для широкого ряду твердих паливних копалин від вуглеутворювачів до антрацитів. Показано розходження у вмісті фінкційних груп вугілля ряду метаморфізму, а також запропоновані найбільш імовірні процеси, що відбуваються з органічною частиною вугілля в процесі вуглефікації.