

ВЛИЯНИЕ СЕРЫ УГЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ КОКСОВАНИЯ

Зубкова В.В., Булыга О.С., Шевкопляс В.Н., Бутузов Г.Н.
Донецкий национальный технический университет
Институт химии, Университет Яна Кочановского, Польша
Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины

Впервые установлены различия в ходе процессов перемещения нелетучей массы угольной загрузки при коксовании изометаморфных пар углей с разным содержанием серы. Использована специально оборудованная коксовая камера, позволяющая проводить контроль за ходом процесса путем просвечивания угольной загрузки рентгеновскими лучами. Показано значительное влияние серы на макроструктуру пластического слоя, процессы спекания и коксообразования.

Сырьевая база коксования в Украине претерпевает постоянные изменения, связанные с неизбежным увеличением в составе шихт для коксования доли углей с высоким содержанием серы. Сернистые соединения негативно влияют на процессы термической переработки твердых горючих ископаемых. Это приводит к изменению их коксуемости, технологическим, экологическим проблемам [1].

В литературе отсутствуют данные о влиянии сернистости, связанной с генетическим типом угля по восстановленности (ГТВ), на процесс формирования твердого монолитного остатка при коксовании.

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

Исследована коллекция изометаморфных пар слабовосстановленных и восстановленных углей низкой и средней стадии метаморфизма, отличающихся по содержанию серы (Табл. 1).

Для изучения движения нелетучей массы углей при карбонизации использовали метод рентгеновской дифракции с контрастирующими элементами внутри загрузки [2]. Скорость и конечная температура нагрева составляли 4 К/мин и 1050°C

соответственно. Регулярная регистрация положения контрастирующих элементов по отношению к греющей стенке, а также по отношению к проекции пластического слоя позволяла следить, как формируется тело кокса.

Коксование (метод Сапожникова), прочность кокса определяли согласно существующих ГОСТ.

Таблица 1. Характеристика исходных углей

Шахта, пласт	Т и п	R _{o,t} , %	Мацералы органической части, об. %			Технический и элементный состав, %					
			Vt	L	I	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	S ^d _t
Трудовская, l ₄	<i>a</i>	0.55	86	5	9	1.0	1.6	37.3	78.4	4.95	1.05
Засядько, l ₄	<i>a</i>	1.01	89	6	5	1.4	2.6	31.6	87.8	5.16	1.09
Гагарина, m ₃	<i>a</i>	1.18	85	3	12	1.2	3.7	28.7	87.4	5.06	0.70
Трудовская, k ₈	<i>в</i>	0.49	80	8	12	0.9	4.6	46.2	76.1	5.43	5.85
Засядько, k ₈	<i>в</i>	0.96	83	3	14	0.8	2.7	31.7	87.3	5.23	2.81
Гагарина, m ₄ ^o	<i>в</i>	0.96	87	3	10	0.8	12.2	35.6	83.6	4.88	3.75

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 (Рис.1).

Позиция $\delta l=0$ соответствует проекции контрастирующего элемента на рентгеновскую пленку до нагревания. 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.1 (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.

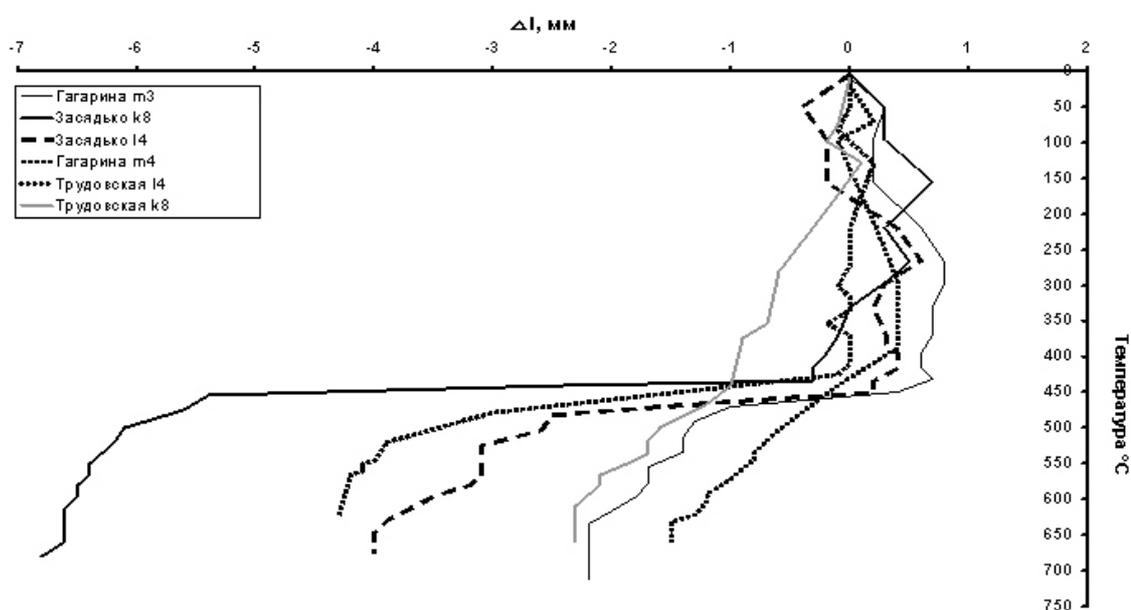


Рис.1 Изображение перемещения контрастного элемента при карбонизации углей марок Д и Ж разных ГТВ

При переходе угля в вязкотекучее состояние ($>440^{\circ}\text{C}$) пеноподобная масса газо-насыщенной зоны в пластическом слое движется под действием внутрислоевого давления только по направлению к горячей стенке ($\delta l < 0$) и спрессовывается в компактной зоне на поверхности полуккокса. Пеноподобная масса жирных углей перемещается на значительно большее расстояние по сравнению с длиннопламенными углями. При переходе от образцов типа *a* к типу *b* резко увеличивается значение δl . 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.1 (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 некоксуемых 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.

Результаты коксования даны в Таблице 2. Как видно из таблицы, коксы из углей типа **в** имеют лучшие механические свойства (индекс прочности, сопротивление дроблению и индекс истираемости) по сравнению с таковыми для коксов **а**.

Таблица 2. 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, l ₄	а	73,65	16	87.6	32.4	42.4
Гагарина, m ₃	а	-	22	83.4	31.3	44.5
Засядько, k ₈	в	75,50	27	91.3	27.2	48.7
Гагарина, m ₄ ⁰	в	73,5	32	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 нарушается распределение внутрислоевого давления между зонами пластического слоя, изменяется траектория движения пластической массы и, как следствие, - пористая структура и прочность твердых продуктов.

Литература:

1. 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.
2. 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.