

**СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА
МЕТОДОВ СПЕКАЕМОСТИ С ТОЧКИ
ЗРЕНИЯ ИХ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К
СВОЙСТВАМ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ**

© 2010 Старовойт А.Г., д.т.н.,
Коверя А.С., Валешкин И.С.,
Панченко Е.А.
Национальная металлургическая
академия Украины (НМетАУ)

В работе изучено влияние предварительного окисления угольных концентратов на их спекаемость. Выполнена сопоставительная оценка методов спекаемости с точки зрения их чувствительности к свойствам окисленных углей. Впервые изучены свойства окисленных углей с помощью ускоренного метода определения динамики давления распухания и модифицированного dilatометрического метода.

Установлено, что все использованные в работе методы определения спекающих свойств углей являются чувствительными к их окислению, но наиболее информативным и чувствительным к изменению свойств окисленных углей в предпластическом и пластическом состоянии является метод определения динамики давления распухания.

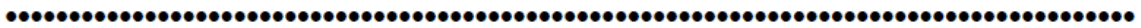
Установлено, что при почти полной потере спекаемости угольными концентратами в результате окисления, максимальное давление распухания, определяемое ускоренным методом, возрастает.

The influence of primary oxidation of coal concentrates on their caking is studied. The comparative estimation of methods of caking from the point of view of their sensitivity to properties of the acidified coals is executed. For the first time properties of the acidified coals by means of the accelerated method of definition of dynamics of swelling pressure and the modified dilatometric technique are studied.

It is positioned, that all methods used in work of definition of sintering properties of coals are sensitive to their oxidation, but the method of definition of dynamics of swelling pressure is the most information and sensitive to change of properties of the acidified coals in preplastic and plastic condition.

It is positioned, that at almost full loss of caking by coal concentrates as a result of oxidation, the maximum swelling pressure, defined by the accelerated method, increases.

Ключевые слова: угли, окисление, спекаемость, органическая масса, пластическая масса, вспучиваемость, давление распухания.



Известно, что свойства угольной пластической массы во многом определяют качество получаемого кокса. Также установлено, что использование сильно окисленных углей в шихтах для коксования приводит к снижению физико-механических свойств кокса.

При окислении изменяются практически все химико-технологические свойства углей: элементный состав, влажность, выход летучих веществ, спекаемость, теплота сгорания, выход смолы и состав газа полукоксования, содержание кислородсодержащих функциональных групп, гидрофильность и др. [1, 2]. Кроме этого, окисление может привести к самовозгоранию углей. Следовательно, определение окисленности углей имеет важное значение при составлении угольных шихт для коксования.

Окисление углей в природе происходит под влиянием кислорода воздуха (в условиях залегания угольных пластов, при добыче, транспортировке, хранении).

Основными факторами, определяющими характер взаимодействия угля с кислородом воздуха и протекания окислительных процессов, являются молекулярное строение органической массы угля, вид и характер распределения минеральных включений, физико-химические и механические свойства угля, поверхность угольных частиц, степень химической стойкости по отношению к кислороду и др. [3].

Процесс окисления углей заключается в сорбции кислорода воздуха с последующим химическим взаимодействием его с органическим веществом угля. Взаимодействие представляет собой сложный процесс, приводящий к образованию неустойчивых кислородных комплексов с углем, при разложении которых образуются окисленный уголь, H_2O , CO_2 и CO .

Кислородсодержащие соединения в органической массе углей оказывают существенное влияние на количество жидких нелетучих составляющих пластической

массы, их качественную характеристику, степень парогазонасыщенности и внутрипластическое давление [4].

Целью данной работы ставилось изучение влияния предварительного окисления углей на изменение их спекаемости, а также сравнение методов оценки спекаемости углей для определения их чувствительности к свойствам окисленных углей.

Сравнительную оценку спекаемости окисленных и неокисленных угольных концентратов проводили с помощью следующих методов: пластометрического метода Сапожникова-Базилевич, метода Кушниревича для определения динамики вязкости углей, метода Рога для определения спекающей способности углей, метода ХПИ для определения выхода продуктов термической деструкции углей в центробежном поле, модифицированного дилатометрического метода ИГИ-ДМетИ, а также ускоренного метода определения динамики давления расpiration.

Пробы угольных концентратов окисляли в сушильном шкафу в тонком слое при свободном доступе кислорода воздуха при температуре $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 5 ч. Выбор температуры и времени окисления был сделан на основе изучения научной информации и акцентировался на заметное окисление углей с целью изменения спекаемости.

Были исследованы концентраты донецких спекающихся углей, характеристика которых приведена в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что уголь характеризуется низкой зольностью. Обогащение рядовых углей было выполнено методом фракционного анализа в растворе хлористого цинка плотностью 1300 кг/м^3 . Обогащение до низкой зольности осуществлялось с целью максимального исключения влияния присутствия минеральных веществ в угле на процесс окисления, т.к. минеральная часть углей, в зависимости от состава, может являться катализатором или ингибитором окислительных процессов.

Таблица 1

Характеристика углей

№ п/п	Марка угольного концентрата	Наименование пробы угля (шахта, ЦОФ)	Технический анализ, %				Пластометрические показатели, мм	
			W ^a	A ^d	V ^{daf}	S _t ^d	x	y
1	Г	Селидовская ЦОФ	1,0	3,0	36,4	1,96	36	23
2	Ж	ш. им. Дзержинского	1,0	1,4	30,0	1,57	0	31
3	К	ш. им. Бажанова	0,8	1,5	21,4	1,75	0	24

В табл. 2 приведен технический анализ и пластометрические показатели окисленных углей.

Таблица 2

Технический анализ и пластометрические показатели окисленных углей

Марка угольного концентрата	Технический анализ, %			Пластометрические показатели, мм	
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	x	y
Г	1,5	2,9	31,8	40	< 6
Ж	1,3	1,5	27,0	14	< 6
К	0,9	1,6	18,6	18	< 6

Заметное снижение выхода летучих веществ, уменьшение толщины пластического слоя и увеличение пластометрической усадки свидетельствует о глубоком окислении углей.

В табл. 3 и 4 представлена характеристика пластической массы неокисленных и окисленных углей, которая определялась методом Н.Р.Кушниревича [5].

Таблица 3

Характеристика пластической массы неокисленных углей

Марка угольного концентрата	Характеристика пластической массы			
	Температура начала размягчения, °С	Температурный интервал максимальной пластичности, °С	Температурный интервал отверждения, °С	Усилие деформации (F), кПа
Г	430	460-475	475-498	20,5
Ж	427	476-503	503-526	16,4
К	435	472-494	494-516	24,7

Таблица 4

Характеристика пластической массы окисленных углей

Марка угольного концентрата	Характеристика пластической массы			
	Температура начала размягчения, °С	Температурный интервал максимальной пластичности, °С	Температурный интервал отверждения, °С	Усилие деформации (F), кПа
Г	443	475-486	486-509	3,4
Ж	458	482-498	498-530	5,5
К	453	474-482	482-517	5,5

Из табл. 3 и 4 видно, что при окислении температурный интервал пластичности уменьшается за счёт сдвига температуры начала размягчения в зону более высоких температур. Уменьшается температурный интервал максимальной пластичности и усилие деформации отвердевающей пластической массы. При этом температурный интервал отверждения немного увеличивается. Существенное уменьшение усилия деформации позволяет говорить о снижении прочности получающегося из окисленных углей полукокса.

В табл. 5 приведены значения спекающей способности исследуемых углей, определяемые по методу Рога.

Исходя из данных табл. 5, можно сделать выводы о том, что спекающая способность углей существенно снижается, но для жирного

угля это падение наименьшее, что связано с его бóльшим (по сравнению с другими углями) запасом спекаемости.

Таблица 5

Спекающая способность углей по методу Рога

Марка угля	Индекс Рога (RI), ед.	
	Неокисленный уголь	Окисленный уголь
Г	61	1
Ж	68	10
К	69	1

В табл. 6 приведены результаты определения выхода продуктов термической деструкции углей в центробежном поле по методу ХПИ.

Таблица 6

Выход продуктов термической деструкции углей в центробежном поле

Марка угля	Выход продуктов деструкции, %					
	Неокисленный уголь			Окисленный уголь		
	Ж ^г	Т ^г	Г ^г	Ж ^г	Т ^г	Г ^г
Г	33,1	43,8	23,1	5,1	72,6	22,3
Ж	61,2	25,2	13,6	4,0	77,0	19,0
К	33,7	54,4	11,9	2,0	85,0	13,0

Из табл. 6 следует, что выход жидких нелетучих составляющих (ЖНС, Ж^г) пластической массы резко уменьшается у окисленных углей, а выход твёрдой фазы (Т^г) увеличивается. Выход газовой фазы (Г^г) у концентратов марок Ж и К повышается. Что касается угля марки Г, то наблюдается небольшое снижение выхода газовой фазы, однако, если брать в расчет уменьшения выхода летучих веществ у окисленных углей (табл. 2), он также увеличивается.

В табл. 7 и 8 представлены dilatометрические показатели углей, которые определялись по методу ИГИ-ДМетИ в модифицированном аппарате, позволяющем фиксировать, кроме стандартных величин – индекса вспучивания (И_в, мм), периода до начала вспучивания (П_н, с) и периода вспучивания (П_в, с), – также температуру

начала и конца вспучивания (соответственно t_{нв}, °С и t_{кв}, °С) [6]. Dilatометрические показатели определялись при температуре 500 °С.

Таблица 7

Dilatометрические показатели неокисленных углей

Марка угля	Dilatометрические показатели					
	И _в , мм	П _н , с	t _{нв} , °С	П _в , с	t _{кв} , °С	τ _{оп} , с
Г	141	301	400	304	480	605
Ж	176	415	417	485	500	900
К	118	458	439	398	500	856

Из табл. 8 видно, что у окисленного газового угля показатели dilatометрические показатели отсутствуют. У концентратов марок Ж и К индекс вспучивания существенно снизился, а период до начала вспучивания

увеличился, как и температура начала вспучивания. Период вспучивания уменьшается, как и его температурный интервал. Общее время от начала опыта до конца вспучивания ($\tau_{\text{ом}}$, с) сокращается. Схожие зависимости, связанные с изменением свойств угольной пластической массы, были получены по методу Н.Р.Кушниревича.

Таблица 8

Дилатометрические показатели окисленных углей

Марка угля	Дилатометрические показатели					
	$I_{\text{В}}$, мм	$P_{\text{Н}}$, с	$t_{\text{НВ}}$, °С	$P_{\text{В}}$, с	$t_{\text{КВ}}$, °С	$\tau_{\text{ом}}$, с
Г	отсут.	-	-	-	-	-
Ж	4	510	458	70	467	580
К	4	490	441	145	476	635

В табл. 9 и 10 представлены показатели динамики давления расpirания исследуемых углей, определенные по методике, изложенной в работе [6]. Исследования проводили при температуре 500 °С.

Из данных, приведенных в табл. 9 и 10 видно, что окисленный угольный концентрат марки Г не развивает давления расpirания (P_2 , кПа). В основном происходит размягчение данного угля (период $b = 542$ с) без образования жидкоподвижной пластической массы, которая затрудняла бы выход парогазовых продуктов из загрузки.

Заметно увеличилось максимальное давление расpirания окисленного угля марки Ж при одновременном снижении индекса проникновения (P_3 , кПа) в угольную пластическую массу чехла для термопары, находящегося под внешним давлением. Данный конструктивный элемент, помимо защиты термопары, выполняет функцию передаточного звена между угольной загрузкой и измерительной системой [6]. Снижение величины P_3 позволяет говорить о повышении вязкости пластической массы, при этом её свойства и динамика газовыделения способствуют развитию большого давления расpirания. У коксового угля также существенно снижается величина P_3 при незначительном увеличении максимального давления расpirания P_2 .

Обращает на себя внимание снижение периода нагревания окисленных углей до начала размягчения (a , с) и температуры начала размягчения (t_b , °С). Показатель a характеризует термическую устойчивость органической массы угля до начала размягчения, т.е. в период, когда еще не затрагивается основная макромолекулярная структура угля. Как видно, окисление углей вызывает образование неустойчивых углекислородных комплексов, разрушающихся при меньших температурах (t_a , °С), чем исходная органическая масса углей.

Таблица 9

Показатели динамики давления расpirания неокисленных углей

Марка угля	Наименование пробы угля (шахта, ЦОФ)	P_1 , кПа	P_2 , кПа	P_3 , кПа	a , с	t_a , °С	b , с	t_b , °С	c , с	t_c , °С	d , с	t_d , °С	e , с	t_e , °С	f , с	t_f , °С	$\tau_{\text{Н}}$, с	$\tau_{\text{ис}}$, с
Г	Селидовская ЦОФ	1178	2184	2184	236	0-339	100	339-407	11	407-412	68	412-445	5	445-446	110	446-479	347	530
Ж	ш. им. Ф.Э. Дзержинского	1073	1867	1867	304	0-357	121	357-420	11	420-424	80	424-449	10	449-453	120	453-479	436	646
К	ш. им. Бажанова	1400	2727	2727	405	0-406	94	406-434	9	434-436	115	436-461	9	461-463	337	463-500	508	969

Как уже отмечалось, при изучении окисленных углей дилатометрическим методом происходит увеличение периода до начала вспучивания ($P_{\text{Н}}$, с) и температуры начала вспучивания ($t_{\text{НВ}}$, °С). Это объясняется

тем, что вспучивание наступает после образования и накопления определённого количества жидкой фазы, достаточной для создания сопротивления выходу газов разложения из угольной пластической массы.

Размягчение окисленных углей фактически происходит раньше температуры начала вспучивания, но в связи с уменьшением количества жидкой фазы пластической массы и повышением её вязкости показатели $t_{нв}$ и

$P_{н}$ увеличиваются. По этой же причине также фиксируется увеличение температуры начала размягчения окисленных углей по методу Н.Р.Кушниревича.

Таблица 10

Показатели динамики давления расприрания окисленных углей

Марка угля	Наименование пробы угля (шахта, ЦОФ)	P_1 , кПа	P_2 , кПа	P_3 , кПа	a, с	t_a , °C	b, с	t_b , °C	c, с	t_c , °C	d, с	t_d , °C	e, с	t_e , °C	f, с	t_f , °C	$t_{нв}$, с	$t_{ис}$, с
Г	Селидовская ЦОФ	1041	-	-	230	0*	542	329-493	-	-	-	-	-	-	-	-	-	772
Ж	ш. им. Ф.Э. Дзержинского	1365	3457	659	283	0-350	250	350-452	15	452-455	245	455-484	120	484-491	222	491-500	548	1135
К	ш. им. Бажанова	1607	2826	308	396	0-402	215	402-463	21	463-466	277	466-494	111	494-499	307	500	632	1327

* Начальная температура угольной пробы (15-20 °C).

Что касается метода определения динамики давления расприрания, то он позволяет более детально охарактеризовать специфику поведения окисленных углей в предпластическом и пластическом состоянии. Так, у окисленных углей время до начала размягчения (a, с) уменьшается, а сам период размягчения (b, с) существенно повышается, как и общее время до начала действия давления расприрания (показатель $t_{н}$, равный сумме показателей a, b и с).

Увеличение периода действия давления расприрания (d, с) для окисленных углей марок Ж и К связано с повышением вязкости пластической массы, что также приводит к увеличению периодов равновесия внешнего давления и давления, развиваемого угольной загрузкой (периоды с и e, с). Кроме этого, у окисленного угля марки Ж увеличивается период проникновения в угольную пластическую массу нагруженного чехла (f, с), а для угля марки К этот период несколько сокращается в результате снижения величины P_3 . Также увеличивается общая продолжительность испытания, равная сумме всех фиксируемых периодов ($t_{ис} = a + b + c + d + e + f, с$).

Что касается увеличения максимального давления расприрания окисленных углей, то оно может быть объяснено изменением не

только вязкости пластической массы, но и другими её качественными особенностями, под которыми следует рассматривать наличие пенно-газового слоя различной плотности и парогазонасыщенности.

Полученное в результате исследований увеличение максимального давления расприрания у окисленных углей может иметь важное практическое значение при составлении угольных шихт с участием окисленных углей и при их коксовании.

Для изучения вопроса изменения давления расприрания углей в зависимости от уровня их окисления нами были выполнены исследования с угольным концентратом марки К ЦОФ Шолоховская ($A^d = 11,0 \%$, $V^{daf} = 24,8 \%$, $S_t^d = 1,01 \%$, $x = 24$ мм, $y = 18$ мм), который имел наибольшее давление расприрания среди имеющихся в распоряжении проб углей. Пробы углей были любезно предоставлены угольным отделом УХИНа.

Условия окисления были аналогичны предыдущим. Отбор и анализ проб производился после 2,5; 5 и 6,5 часов окисления. В качестве сравнительного метода оценки спекаемости, кроме ускоренного метода определения показателей динамики давления расприрания, использовался модифицированный дилатометрический метод.

Результаты исследований представлены в табл. 11 и 12.

Из таблиц видно, что с ростом продолжительности окисления угольного концентрата его спекающие свойства ухудшаются: снижается I_B , P_B и P_3 . Что касается показателя максимального давления расприрания (P_2), то он после окисления в

течение 2,5 ч увеличивается незначительно, а после 5 ч – существенно, как и продолжительность действия давления расприрания (d , с), хотя спекающие свойства почти отсутствуют ($I_B = 2$ мм). Данное явление можно объяснить действием размягченной угольной массы при отсутствии ярко выраженного пластического слоя.

Таблица 11

Показатели динамики вспучивания угольного концентрата марки К ЦОФ Шолоховская

Продолжительность окисления, ч	Дилатометрические показатели					
	I_B , мм	P_H , с	t_{HB} , °C	P_B , с	t_{KB} , °C	$\tau_{оп}$, с
Неокисл.	34	365	414	270	480	635
2,5	6	468	457	84	476	552
5	2	500	464	30	470	530
6,5	отс.	-	-	-	-	-

Таблица 12

Показатели динамики давления расприрания угольного концентрата марки К ЦОФ Шолоховская

Продолжительность окисления, ч	P_1 , кПа	P_2 , кПа	P_3 , кПа	a, с	t_a , °C	b, с	t_b , °C	c, с	t_c , °C	d, с	t_d , °C	e, с	t_e , °C	f, с	t_f , °C	t_H , с	$t_{пс}$, с
Неокисл.	1567	3692	3692	292	0-358	90	358-409	8	409-411	101	411-448	7	448-450	204	450-483	390	702
2,5	1673	3807	1876	285	0-356	145	356-435	18	435-440	211	440-475	97	475-486	170	486-500	448	926
5	1638	5005	1595	307	0-375	187	375-444	21	444-449	373	449-487	272	487-500	225	500	515	1385
6,5	1477	-	-	325	0-376	495	376-484	-	-	-	-	-	-	-	-	-	820

После полной потери спекаемости в результате окисления в течение 6,5 ч давление расприрания исчезает.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы

1. Окисление приводит к изменению свойств органической массы углей. Об этом свидетельствуют снижение количества пластической массы, выраженное в выходе ЖНС, повышение её вязкости, выраженное в уменьшении вспучиваемости, величины проникновения нагруженного чехла в пластическую массу и спекающей

способности, а также в снижении прочности образующегося полукокса.

2. Все использованные в работе методы оценки спекаемости углей являются достаточно чувствительными к их окислению, но наиболее информативным является метод определения динамики давления расприрания. Ускоренный метод определения динамики давления расприрания, даже при изучении сильно окисленных углей, позволяет рассматривать специфику поведения углей в предпластическом и пластическом состоянии, при том, что вспучиваемость, толщина пластического слоя, выход ЖНС и индекс Рога практически отсутствуют.

3. При окислении углей максимальное давление расприраня, определяемое ускоренным методом, возрастает.

Библиографический список

1. Еремин И.В., Броновец Т.М. Марочный состав углей и их рациональное использование. – М.: Недра, 1994. – 245 с.

2. Маркова К., Русчев Д. Влияние окисления углей на их спекаемость и качество кокса (Обзор) // Кокс и химия. – 1993. – № 7. – С. 6-10.

3. Саранчук В.И., Баев Х.А. Теоретические основы самовозгорания угля. – М.: Недра, 1976. – 151 с.

4. Дроздник И.Д., Дюканов А.Г., Бессчастный Ю.В. и др. Некоторые аспекты

подготовки углей для коксования // Углехимический журнал. – 2007. – №3-4. – С. 13-20.

5. Кушниревич Н.Р. Влияние внешнего давления и скорости нагрева на вязкость пластической массы каменных углей // Труды УХИНа. – Вып. 11. – Х.: Metallurgizdat, 1960. – С. 66-75.

6. Старовойт А.Г., Коверя А.С. Модернизированный аппарат для определения динамики давления расприраня и пластических свойств углей и шихт // Кокс и химия. – 2008. – № 2. – С. 15-23.

Рукопись поступила в редакцию 03.10.2009