

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ЛЕГКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ГАЗОВОГО УГЛЯ© Е.И. Малый¹

Национальная металлургическая академия Украины, 49000, г. Днепропетровск, просп. Гагарина, 4. Украина

¹ Малый Евгений Иванович, канд. техн. наук, доцент, e-mail: nmetau_mtv@i.ua

Теоретически и экспериментально исследовано влияние некоторых технологических параметров на легкую гидрогенацию малометаморфизованного газового угля с целью приближения его технологических характеристик к углам средней стадии метаморфизма.

Ключевые слова: газовый уголь, коксовый газ, угольная шихта, кокс, гидрогенизация, метаморфизм.

Слабой или легкой гидрогенацией каменных углей принято называть процесс, протекающий при температуре ниже их температуры разложения в отсутствии растворителей и катализаторов [1-3]. При этом компоненты угля присоединяют незначительное количество водорода, которое обычно мало влияет на элементный состав угля в целом, но значительно изменяет его технологические свойства.

Малометаморфизованные каменные угли в процессе легкой гидрогенации приобретают способность спекаться или существенно улучшают свою спекаемость, а коксовый остаток при этом имеет металлический блеск, присущий хорошо коксующимся углям [3, 4].

Существуют теоретические представления относительно изменения свойств углей [5]. При легкой гидрогенизации важную роль играет расположение каменных углей в ряду метаморфизма и количество присоединенного к исследуемому образцу водорода. То есть, чем дальше исследуемый образец от жирного угля, тем больше необходимо присоединить водорода для увеличения спекаемости на одну и ту же величину. В этой же работе изложена гипотеза о некоторых технологических факторах, с помощью которых возможно изучить процесс легкой гидрогенации. К таковым относят величину давления и температуры до начала перехода исследуемого образца в пластическое состояние. Мы попытались изучить влияние на процесс легкой гидрогенизации указанных факторов, а также обработки исследуемого угольного концентрата коксовым газом.

В качестве объекта исследований использовали концентрат газового угля, характеристика которого представлена в табл. 1. Его обработка проводилась с использованием муфельной печи с регулируемым обогревом.

Используя метод дериватографического анализа [6] нами был установлен примерный температурный инте-

рвал перехода исследуемого образца в пластическое состояние (рис. 1).

Термографические кривые показывают, что начало температурного интервала разложения газового угля находится на уровне $\sim 255 \pm 10$ °C.

Таблица 1

Характеристика концентрата газового угля

| ЦОФ | Технический анализ, % | | | Пластометрич. показатели, мм | | Петрографический состав, % | | | | R_o | Стадии метаморфизма витринита, % | | | | | |
|---------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|------------------------------|----|----------------------------|----|----|---|-------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|---|
| | Зола ₄ (A ⁴) | Сера, (S ^d) _t | Выход летучих веществ, (V ^{day}) | x | y | Vt | Sv | I | L | | <0,50 | 0,50–0,64 | 0,65–0,89 | 0,90–1,19 | 1,20–1,39 | |
| | | | | | | | | | | | Марка угля, условно соответствующая стадии метаморфизма витринита: | | | | | |
| Комсомольская | 7,5 | 1,10 | 35,9 | 42 | 11 | 84 | 1 | 14 | 1 | 15 | 0,83 | — | 15 | 77 | 8 | — |

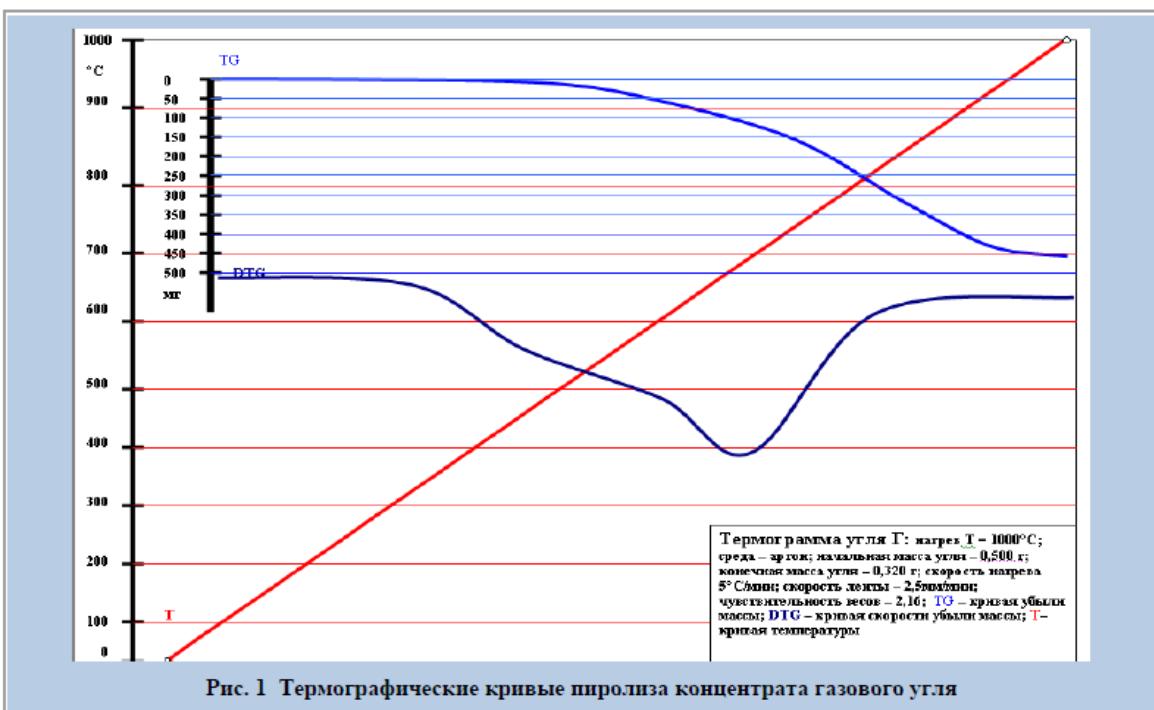


Рис. 1 Термографические кривые пиролиза концентрата газового угля

Поэтому термическую обработку газового угля проводили без доступа воздуха в специальной реторте, которую помещали в муфельную печь, заранее нагретую до температуры 250 ± 5 °C. Количество обрабатываемого угля составляло 300 г, продолжительность обработки, мин – 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210. На рис. 2 приведена зависимость дилатометрического показателя Ив – индекса всучивания (метод ИГИ-ДМетИ) [7] от продолжительности термической обработки образца. По нашему мнению, полученные результаты показали, что оптимальной продолжительностью термообработки газового угля является 150–180 мин. Дальнейшая термическая выдержка исследуемого образца не привела к изменению показателя Ив.

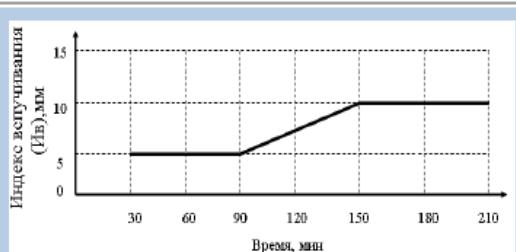


Рис. 2 Зависимость дилатометрического показателя Ив – индекса всучивания от времени термической подготовки образца

Кроме того, уголь обрабатывался на штемпельном прессе П-10. Загрузка угля составляла 50 г. Прикладываемое давление варьировалось от 0 до 100 кН с шагом 20 кН. Получили шесть опытных образцов, которые

исследовали по стандартной методике ИГИ-ДМетИ (рис. 3).

Полученные данные показывают, что давление ≥ 20 кН приводит к потере способности угля всучиваться. По-видимому, подобное явление связано с усилением деформации угольных зерен вплоть до самоотшения органической массы угля (ОМУ) и к полному исчезновению «асфальтенов».

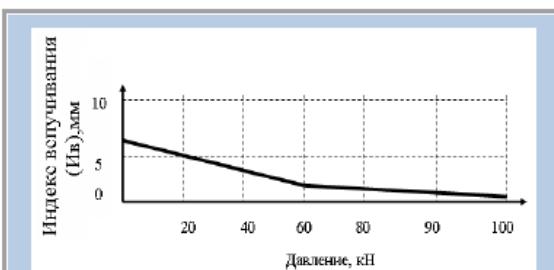


Рис. 3 Зависимость дилатометрического показателя Ив – индекса всучивания от давления

Так же было опробовано комплексное воздействие на уголь повышенных давления и температуры. Первой стадией обработки являлось прессование при давлении до 5 кН, а второй служила термическая обработка при температуре 250 ± 5 °C.

Полученные данные сообразуются с существующей теорией легкой гидрогенизации углей. Индекс всучивания (табл. 2) исследуемого угля возрастает до 12 мм, что должно отразиться и на других его качественных показателях.

Таблица 2

Дилатометрические показатели газового угольного концентрата

| № пробы | Давление, кН | Температура, °C | И _B , мм | Π _H , с | Π _B , с |
|---------|--------------|-----------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | – | 250 ± 5 | 6 | 368 | 127 |
| 2 | – | | 10 | 355 | 186 |
| 3 | 5 | | 12 | 315 | 250 |
| 4 | 10 | | 10 | 347 | 222 |
| 5 | 15 | | 6 | 347 | 120 |

Для получения более представительных результатов навеска обрабатываемого угля была увеличена до 500 г. Поскольку прессование подобной пробы в наших лабораторных условиях оказалось неосуществимым, мы использовали способ трамбования. Были подготовлены два варианта проб. Первый подвергли трамбованию и термической обработке, а второй дополнительно обработали коксовым газом. Процесс осуществляли следующим образом: пробу газового угля трамбовали в спе-

циальную матрицу под давлением 0,8 кН и затем устанавливали в верхнюю часть реторты с использованием дренажной вставки (сетка с диаметром ячеек 2 мм); далее закрывали крышкой и вставляли в муфельную печь 2 (см. рис. 4), нагретую до температуры 250 ± 5 °C. К нижней части патрубка реторты подсоединяли теплоизолированный шланг для коксового газа.

Газ подводили из патрубка реторты, установленной в шахтную печь 1. В реторту было загружено 500 г

каменноугольной шихты следующего состава (%): Г – 15; Ж – 35; К – 30; ОС – 20. Нагрев до 850 °C осуществляли в течении 180 мин.

После проведения эксперимента пробы исследуемого угля охлаждали и определяли их пластометрические показатели (ГОСТ 1186-87), спекающую способность по методу Рога (ГОСТ 9318-91), а также проводили индивидуальное коксование в регулируемой печи СНОЛ. Что касается показателей качества кокса, то на данном этапе исследований они не изучались.

В качестве образца сравнения использовали уголь марки Ж (табл. 3). Полученные данные сведены в табл. 4, где: 1 – газовый уголь трамбованный и термически обработанный; 2 – он же, дополнительно обработаный коксовым газом; 3 – образец сравнения.

Заметные изменения толщины пластического слоя и спекающей способности исследуемых образцов угля более существенно отражены в случае его дополнительной обработки с использованием коксового газа.

Это более наглядно отражается внешним видом коксов (рис. 5 и 6).

Трамбование с дальнейшей термической подготовкой в совокупности дают возможность повлиять на пластические свойства газовых углей и тем самым осуществлять легкую гидрогенизацию, что также положительно отражается и на свойствах самого кокса, приближая его к коксу, полученному из угля марки «Ж». Обработка летучими продуктами или прямым коксовым газом интенсифицирует процесс легкой гидрогенизации.

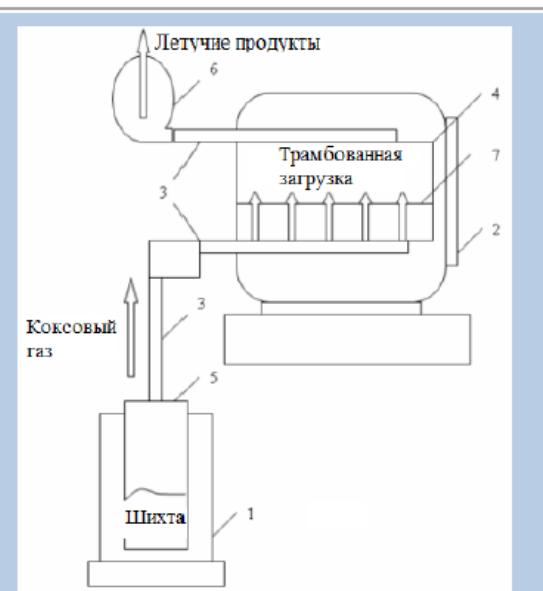


Рис. 4 Схема лабораторной установки:
1 – шахтная печь, 2 – муфельная печь, 3 – соединительные шланги, 4 – реторты муфельной печи, 5 – реторта шахтной печи, 6 – отвод летучих продуктов, 7 – дренажная вставка

Характеристика угольного концентрата марки Ж

| ЦОФ | Технический анализ, % | | | Петрографический состав, % | | | | $R_o\%$ | Стадии метаморфизма витринита, % | | | | | |
|-------------|--|--------------------------------------|--|----------------------------|----------------|----|---|---------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|---|
| | Зола, (A ^d) | Сера, (S ^d) ₁ | Выход летучих веществ, (V ^{daf}) | Vt | S _V | I | L | | <0,50 | 0,50–0,64 | 0,65–0,89 | 0,90–1,19 | 1,20–1,39 | |
| | Марка угля, условно соответствующая стадии метаморфизма витринита: | | | | | | | | | | | | | |
| Калининская | 7,5 | 0,85 | 31,3 | 86 | - | 11 | 3 | 11 | 1,02 | - | - | 15 | 77 | 8 |

Таблица 4

| № | Индекс Рога, % | Пластометрические показатели исследуемых образцов | | Выход кокса, % |
|---|----------------|---|---------------------------------|----------------|
| | | Усадка, (х) | Толщина пластического слоя, (у) | |
| 1 | 35 | 42 | 14 | 69 |
| 2 | 50 | 39 | 18 | 75 |
| 3 | 55 | 29 | 25 | 79 |

Что касается механизма процесса, то в первом случае он в основном заключается в разрыве гидролизуемых связей и присоединении водорода по свободным валентностям. Во втором случае гидрогенизация сопровождается взаимодействием прямого коксового газа с ОМУ и реструктуризацией ароматических конденсированных ядер, что способствует организации более сложных высокомолекулярных структур, приближая их по свойствам к углям средней стадии метаморфизма «Ж».

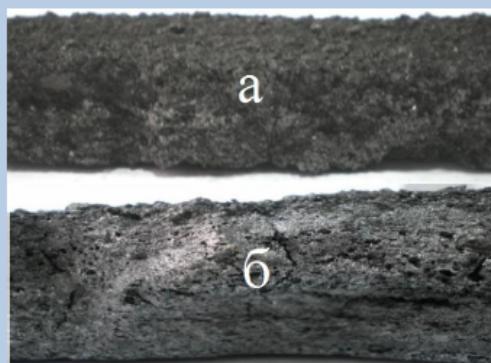


Рис. 5 Кокс, полученный из трамбованного газового угля: а – без обработки; б – обработанный летучими продуктами коксования



Рис. 6 Кокс, полученный из трамбованного угля марки Ж

Заключение

Таким образом, нами установлено положительное влияние термической обработки, трамбования и обработки ОМУ коксовым газом, подтверждены данные относительно легкой гидрогенизации и рассмотрена гипотеза касательно некоторых аспектов образования каменных углей. Что касается технологического решения, то его возможно реализовать на коксохимическом предприятии, где существуют два варианта подготовки углей к коксование. Таким, например, является ПАО «Алчевсккокс».

Библиографический список

1. Нестеренко Л.Л. Исследование структуры каменных углей в связи с использованием их для химической переработки: автореф. дисс. на соискание учченой степени доктора техн. наук: спец. 05.346 «Химия и технология твердого топлива и газа» / Л.Л. Нестеренко – Харьков, 1952. – 42 с.
2. Аронов С.Г. Твердые горючие ископаемые / С.Г. Аронов, Л.Л. Нестеренко. – Харьков: ХТУ, 1960. – 371 с.
3. Гюльмалиев А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун – Москва: Изд-во МГТУ, 2003. – 556 с.
4. Старовойт М.А. Разработка технологических способов модификации угля и угольных шихт для повышения качества кокса как доменного топлива: автореф. дисс. на соискание учченой степени кандидата техн. наук: спец. 05.17.07 «Химическая технология топлива и топливно-смазочных материалов» / М.А. Старовойт. – Днепропетровск, 2014. – 20 с.
5. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей / Т.А. Кухаренко – Москва: Химия, 1960. – 327 с.
6. Справочник коксохимика. Том 1. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксование [Под общ. Ред. П.Н. Борисова, Ю.Г. Шаповал]. – Харьков: ИНЖЭК, 2010. – 536 с.
7. Гончаров В.Ф. Методы испытания спекаемости каменных углей для коксования / В.Ф. Гончаров, П.М. Кутовой, А.М. Шейхем. – Днепропетровск: ДМЕТИ, 1985. – 47 с.

Рукопись поступила в редакцию 14.09.2015

THE RESEARCH OF INFLUENCING OF SOME TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON PROCESS OF HYDROGENATION OF HIGH VOLATILE COAL

© Malyj E.I., PhD in technical sciences (NMetAU)

In theory and experimentally influences of some technological parameters are explored on the partial change of properties of high volatile coal with the purpose of approaching of his technological descriptions to more mature coal.

Keywords: high volatile coal, coke gas, coal charge, coke, hydrogenation, metamorphism.

