



ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ УГЛЯ

М.П. Лаврентьев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26

Аннотация. В настоящее время все мировые и отечественные промышленные технологии обогащения высокозольного каменноугольного сырья базируются на водных процессах, таких как гидравлическая классификация по крупности, гравитационная сепарация и флотация. Использование «мокрых» процессов порождает ряд тяжелых экологических и экономических последствий при их переработке, транспортировании, а также при складировании отходов. Для достижения поставленной цели предлагается новый подход к созданию схемы переработки угля, базирующийся на термохимической обработке добытого сырья, позволяющей изменить физико-химические свойства его компонентов таким образом, чтобы их дальнейшую переработку, включая измельчение, сепарацию, транспортирование и складирование можно было осуществлять без использования технологической воды. При термической обработке углей, соответствующей режиму полукоксования, происходят физико-химические превращения угольной массы, существенно влияющие на возможности ее дальнейшей переработки. Такая переработка позволяет снизить механическую прочность угольной массы за счет удаления влаги и летучих, а также повысить калорийность остаточной углеродной массы. Для конструирования сухих схем обогащения было проведено изучение изменений свойств угля, протекающих при его термохимической подготовке. Термическая обработка осуществлялась путем полукоксования топлива с нагреванием в специальных печах без доступа воздуха до 500-550 °С. Основные продукты полукоксования: полукокс (выход 55-70 %), первичный газ (80-100 м³/т), первичная смола (10-40 %). Полукоксование каменных углей состоит из 2 основных стадий: при 320-480 °С интенсивно выделяются пары смолы, газа и образуется пластическая масса; при 480-550 °С продолжается деструкция твердых остатков с образованием и выделением жидких и газообразных продуктов, образуется твердый полукокс. Экспериментально установлено, что под воздействием температур в диапазоне от 450 до 550 °С протекает радикальное изменение фильтрационно-емкостной системы - исходная трещинная структура преобразуется в трещинно-поровую с увеличением количества и размеров фито-пор, полостей и трещин. Проведенные исследования, в свою очередь, открывают перспективы реализации сухой комбинированной технологии обогащения высокозольных углей. Это согласуется с выводами предыдущих работ о возможности создания дееспособных сухих технологий обогащения полезных ископаемых, свободных от эколого-экономических недостатков «водных» технологий.

Ключевые слова: уголь, термохимическая подготовка, полукоксование, дезинтеграция, дробление, сепарация.

В настоящее время все без исключения мировые и отечественные промышленные технологии обогащения высокозольного каменноугольного сырья базируются на водных процессах, таких как гидравлическая классификация по крупности, гравитационная сепарация и флотация. Использование «мокрых» процессов порождает ряд тяжелых экологических и экономических последствий при их переработке, транспортировании, а также при складировании отходов [1-5]. Рациональным подходом к конструированию сухих схем обогащения углей является инверсия последовательности основных технологических операций – в голове

процесса после операций сухой дезинтеграции угля проводится его термохимическая подготовка, переводящая глинистую составляющую в пригодное для электромагнитной и электростатической сепарации состояние. Осуществление указанных химических превращений открывает новые технологические возможности в дальнейшей переработке термообработанного продукта: снижение энергозатрат на дробление и измельчение благодаря снижению механической прочности; возможность глубокого удаления зольной фракции с использованием только «сухих» методов обогащения; возможность производства из обогащен-

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

ной углеродной фракции окускованного полукокса; возможность использования обожженной минеральной фракции для производства специальных вяжущих, добавок к бетонам, строительных изделий [6-8].

Исследования проводили на типичной пробе Кузбасского каменного угля Караканского угольного месторождения марки Д (длиннопламенный). Технический анализ угля проводился согласно стандартным методам: ГОСТ 11014-2001 - содержание влаги W_a (%); ГОСТ 11022-95 - содержание золы A_d (%); ГОСТ 6382-2001 - выход летучих веществ. Элементный анализ проводился на приборе LECO CHNS (O) - 932; теплота сгорания рассчитана по формуле Менделеева. Микроскопическое исследование петрографических особенностей углей проводилось на микроскопе Leica DM2700P в отраженном свете. Макрофотография и теневые снимки в рентгеновском излучении исходного и подвергнутого термической обработке угля проводились на приборе SkyScan 1173.

Выход продуктов полукоксования на реторте Фишера определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 3168-93. Режим нагревания реторты: 10 °С – 1 мин до 600 °С. При указанной температуре завершается отбор газообразных и конденсирующихся продуктов в течение 30 минут. Уголь имел следующие параметры: содержание золы (A_d) - 14,8 %; элементный состав сухой пробы: С - 78,0 % Н - 4,3 %, N - 1,7 %, S - 0,51 %; выход летучих веществ (V_d) - 34,7 %, влага (W_a) - 1,8 %; высшая теплота сгорания ($Q_{свг}$) - 31,8 МДж/кг.

Вмещающая/преобладающая масса угля представлена дисперсным материалом темно-серого цвета, массивной текстуры, пелито-алевритовой структуры (до 0,02х0,05 мм). Слойки толщиной от 0,7 до 4 мм имеют чёрный цвет, неровные блестящие поверхности сколов, местами со штриховатостью, местами с кристалликами серого цвета размером до 0,025 мм. Контакты слоёв с вмещающей массой постепенные. Образцы и особенно серые кристаллики реагируют с HCl. Образцы угля хрупкие и под небольшим напряжением разрушаются по микротрещинам на частицы

угловатой формы размером 1-2 мм, содержат коллоидные битумоиды, придающие при истирании тонкому порошку (до 20-40 мкм) буровато-коричневую окраску. Были проведены серии опытов по полукоксанию изучаемого угля при различных температурах, материальный баланс процесса приведен на рис. 1.

Наблюдается незначительный прирост выхода жидких и газообразных продуктов в интервале температур 550-600 °С. Исходя из этого, принимаем температуру 550 °С как технологически предпочтительную. Результаты по техническому анализу и элементному составу угля и полукокса дают подтверждение о выборе указанной температуры как предпочтительной. Наблюдается незначительный прирост содержания углерода в полукоксе и убыль выхода летучих, полученных в интервале температур 550-600 °С (табл. 1).

Таблица 1
Технический анализ угля и полукокс

Проба	Влага W_a , %	Зольность A_d , %	Выход летучих веществ V_d , %
1. Исх. уголь	1,8	14,8	34,7
2. Полукокс-450	0,5	20,5	21,6
3. Полукокс-500	0,3	22,6	14,6
4. Полукокс-550	0,3	25,9	10,3
5. Полукокс-600	0,2	29,9	9,8

Для наглядного представления процесса полукоксования была построена дериватограмма угля в токе азота на приборе Shimadzu DTG-60H. Скорость подъема температуры 10 °С /мин. (рис. 2).

Испарение внешней и частично внутренней влаги протекает в интервале температуры от 20 до 120 °С сопровождается потерей массы порядка 5 % с заметным эндоэффектом (кривая DTA) с минимумом при 71,22 °С. Начало интенсивного термолитиза (перегиб на кривой TGA) происходит при 320 °С и он протекает с примерно постоянной скоростью убыли массы образца в течение 70 минут от начала измерения до темпе-

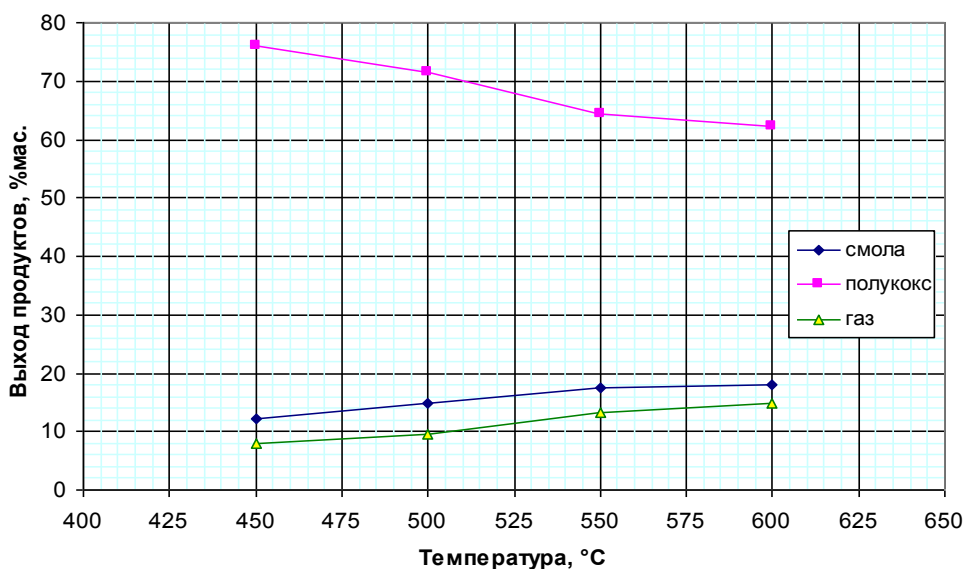


Рис. 1. Выход продуктов полукоксования при различных температурах.

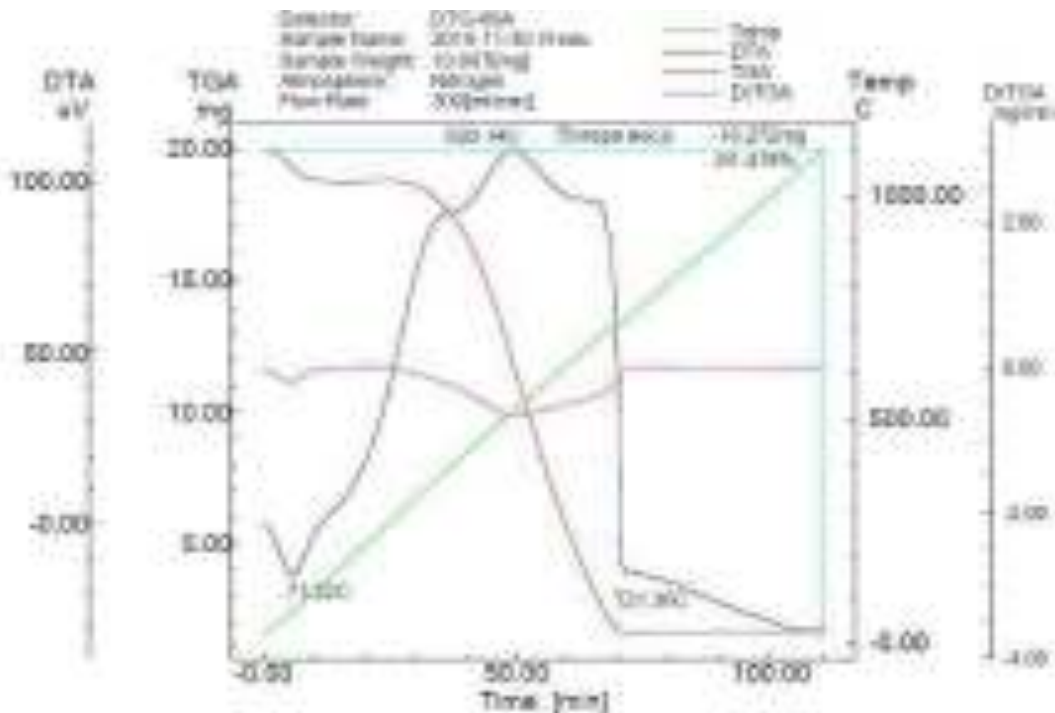


Рис. 2. Дериватограмма угля в токе азота.

ратуры 721 °С. В тигле остается менее 20 % от массы навески (минеральная часть угля и кокс). Так как наряду с деструкцией (эндотермические реакции) протекают реакции термического уплотнения и поликонденсации (экзотермические), то суммарный эффект на кривой DTGA положительный и кривая имеет два перегиба при 400 и 650 °С. Максимум экзоэффекта отмечен 520 °С. После термического воздействия в образцах угля слоистая текстура перестала отмечаться, цвет стал чёрным, поверхность у всех блестящая, реакция с HCl отсутствует, при стирании буровато-коричневая окраска тонких порошков была отмечена лишь для полукокса-450 и полукокса-500, с тенденцией ее снижения, а порошок полукокса-550 уже имел чёрный цвет; плотность трещин повысилась в 2 раза – до 4 шт/см полукокс-550), и снизилась прочность.

Термическое воздействие на образец угля длиннопламенного существенным образом сказалось и на структуре его порового пространства, что подтверждает наблюдения [9, 10]. В целом, если пористость исходного образца угля составляла 2,25 %, то уже для температуры 450 °С она повысилась в 5,2 раза – 11,6 % абс., и при дальнейшем повышении температуры также продолжила свое повышение, но с низким темпом – на 1,9 % абс. при 500 °С и 0,8 % абс. при 550 °С. Изменение пористости образца угля не случайно, а полностью обусловлено преобразованием его фильтрационно-емкостной системы – ФЭС. Если в исходном образце в строении ФЭС принимают участие фито-поры размером (эквивалентный диаметр - $d_{\text{пк}}$) до 0,22 м, среди которых более 54 % приходится на разности $d_{\text{пк}}$ менее 10 мкм в основном шелевидно-дисковидной формы (65 % отн. с $K_{\text{ф}}$ менее 0,5) и небольшой долей (10 % отн.) полостей сверхкапиллярного размера ($d_{\text{пк}}$ более 0,1 мм), то в емкости образ-

цов, подвергшихся термическому воздействию, доля первых резко снижается до 10 % отн. (полукокс-450) и 6,6 % отн. (полукокс-550), т.е. почти в 6 раз, а вторых – повышается примерно в 4 раза для полукокса-550 с параллельным увеличением их максимальных и медианных диаметров – $M_{\text{дн}}$: до 27 ÷ 61,3 мкм (полукокс-450÷550). Изменяется и их форма – так, если в емкости исходного образца угля на долю изометрических ($K_{\text{ф}}$ до 0,8) и эллипсовидных ($K_{\text{ф}} = 0,8 \div 0,5$) фито-пор приходится 34,8 % отн., то в образцах подвергшихся температурам 450 и 500 °С их доля повышается и составляет, соответственно 39 и 43 %, а в образце полукокса-550 она снижается до 31 %. Последнее обусловлено развитием в образцах полостей шелевидно-дисковидной формы ($K_{\text{ф}}$ менее 0,5), формирующих в них трещины волнистой и изогнутой, а в образце полукокса-550 и ячеистой морфологии.

Кроме того, термическое воздействие на уголь оказало свое влияние и на поверхность формирующихся пор и полостей. Так, если поры и полости в исходном образце обладали относительно высокой сложностью – $P_{\text{спп}} = 876$ 1/мм и низкой удельной поверхностью – $S_{\text{уд}} = 19,7$ 1/мм, то в образцах после термовоздействия $P_{\text{спп}}$ снизился до 295÷557 1/мм (полукокс-500 и 550), а $S_{\text{уд}}$ повысилось до 79,5 1/мм.

Таким образом экспериментально установлено, что под воздействием температур в диапазоне 450-550 °С протекает радикальное изменение фильтрационно-емкостной системы - исходная трещинная структура преобразуется в трещинно-поровую с увеличением количества и размеров фито-пор, полостей и трещин. Проведенные исследования, в свою очередь, открывают перспективы реализации сухой комбинированной технологии обогащения высокозольных углей. Это согласуется с выводами [11, 12] о возможно-

сти создания дееспособных сухих технологий обогащения полезных ископаемых, свободных от эколого-экономических недостатков «водных» технологий.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-17-30015). Научный руководитель работы – к.т.н. А.М. Герасимов.

Литература

1. **Чантурия, В.А.** Приоритетные направления исследований в области переработки минерального сырья / В.А. Чантурия, Л.А. Вайсберг, А.П. Козлов // Обогащение руд. 2014. – № 2. – С.2-8.
2. **Школлер, М.Б.** Современные энерготехнологические процессы глубокой переработки твердых топлив / М.Б. Школлер, С.И. Дьяков, С.П. Субботин. – Кемерово: Кузбасвуиздат, 2012. – 185 с.
3. **Bratton, R.** Evaluation of a novel fine coal dry cleaning process at Greenfields Coal Company / R. Bratton, G. Luttrell, H. Kasindorf, G. McGraw, R. Robbins // International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2010. – № 30. – P. 145-153.
4. **Sheldon, R.** SynCoal process improves low-rank coals (coal cleaning technology) / R. Sheldon // Modern Power Systems, 1996. – Vol. 16 (12). – P. 41-43.
5. **Исламов, С.Р.** Экономический кризис: как побуждение к глубокой переработке угля / С.Р. Исламов // Уголь, 2013. – № 2. – С. 46-48.
6. **Исламов, С.Р.** Переработка низкосортных углей в высококалорийное топливо / С.Р. Исламов // Уголь, 2012. – № 3. – С. 64-66.
7. **Исламов, С.Р.** Энерготехнологическое использование угля на основе процесса слоевой газификации «Термококк-С» / С.Р. Исламов, И.О. Михалев // Промышленная энергетика, 2009. – № 10. – С. 2-4.
8. **Yun, Y.** Char characteristics and particulate matter formation during Chinese bituminous coal combustion / Y. Yun, X. Minghou, Y. Hong et al. // Proceedings of the Combustion Institute, 2007. – Vol. 31, Iss. 2. – P. 1947-1954.
9. **Fitzpatrick, E.M.** The mechanism of the formation of soot and other pollutants during the co-firing of coal and pine wood in a fixed bed combustor / E.M. Fitzpatrick, M.L. Kubacki, J.M. Jones et al. // Fuel, 2009. – Vol. 88. Iss. 12. – P. 2409-2417.
10. **Sang-Woo, P.** Effects of biomass char / P.Sang-Woo, J.Cheol-Hyeon // Energy, 2012. – Vol. 39, Iss.1. – P. 187-195.
11. **Арсентьев, В.А.** Направления создания маловодных технологий и аппаратов для обогащения тонкоизмельченного минерального сырья / В.А. Арсентьев, Л.А. Вайсберг, И.Д. Устинов // Обогащение руд, 2014. – № 5. – С. 3-9.
12. **Сыроежко, А.М.** Термохимическая подготовка угля к сухому обогащению / А.М. Сыроежко, А.М. Герасимов, А.А. Абросимов // Обогащение руд, 2015. – № 6. – С. 9-13.

THE THERMOCHEMICAL AND STRUCTURAL PROCESSES OF COAL SEMICOKING

M. Lavrentiev

All international and domestic industrial enrichment of technology coal material based on aqueous processes, For example hydraulic classification by size, gravity separation and flotation. The use of such "wet" processes raises a number of serious environmental and economic consequences of their processing, transportation, as well as for the storage of waste. To achieve this goal we propose a new approach to building coal processing circuit based on the thermochemical processing of extracted raw materials. Such coal treatment can change the physicochemical properties of its components, so that their further processing, including grinding, separation, transportation and storage could be carried out without the use of water. Thermal processing reduces the mechanical strength of the coal weight by removing moisture and volatile, and to increase the caloric content of residual carbon mass. For the construction of the dry beneficiation schemes were carried out to study the changes of coal properties occurring during its thermochemical preparation. The heat treatment was carried out by semi-coking fuel from heat in special furnaces without air to 500-550 °C. Main products: semi-coke (yield 55-70%), the primary gas (80-100 m³/t), the primary resin (10-40%). Semi-coking coals consists of 2 main stages: at 320-480 °C intensive vapors are resins, gas, and formed plastic mass; 480-550 °C with continued degradation to form solid residue and separation of liquid and gaseous products, formed semi-coke. Experimentally established that under the influence of temperature in the range 450-550 °C a radical change occurs capacitive filtration system - the starting structure is converted into fractured fractured with increasing amounts of the pore size and phyto-cavities and cracks. The research, in turn, open up prospects for the implementation of dry processing technology combined high-ash coals. This is consistent with the findings of previous studies on the possibility of creating a technology capable of dry mineral processing, free from ecological and economic shortcomings "water" technology.

Keywords: coal, thermochemical preparation, semi-coaling, disintegration, crashing, separation.