

УДК 662.7.552.57

## ПЕРСПЕКТИВЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СПЕКАЕМОСТИ ГАЗОВЫХ УГЛЕЙ

Н.М. Оксак, В.А.Печень, Л.Ф. Бутузова  
Донецкий национальный технический университет

*Анализ результатов лабораторного пиролиза газовых углей в условиях термофльтрационного центрифугирования показал значительное увеличение количества жидких нелетучих продуктов термофльтрации в присутствии добавки антрацена. Установлено, что увеличение количества добавки от 5 до 10 % приводит к соответствующему увеличению выхода жидких нелетучих продуктов, ответственных за процессы спекания. Эти данные показывают перспективу увеличения долевого участия газовых углей в угольной шихте.*

*Ключевые слова: нейтральные масла, спекаемость углей, антрацен, жидкие нелетучие продукты, термофльтрация.*

*Analysis of the results of laboratory pyrolysis of gas coals under the conditions of centrifugal thermal filtration showed a significant increase in the number of fluid non-volatile products of thermal filtration in the presence of anthracene additive. The increase in the amount of additive from 5 to 10 % leads to a corresponding increase on the output of liquid non-volatile products responsible for caking processes has been established. These data show the prospect of increasing the share of gas coals in the coal mixture.*

*Keywords: neutral oils, caking coals, anthracene, phenanthrene, fluid non-volatile products, thermofiltration.*

Одной из важнейших проблем подготовки шихт для коксования является увеличение в них доли углей пониженной спекаемости, прежде всего, газовых углей с повышенным содержанием серы, запасы которых в Донбассе достигают десятков млн т.

По Грязнову [1], одним из основных условий реализации процесса спекания является зарождение и развитие надмолекулярных образований (мезофазы) в пластической массе, их структурирование и последующее отверждение.

Доменный кокс хорошего качества должен обладать свойством анизотропии, которое формируется на стадии пластического состояния углей через образование мезофазы [2]. Жидкокристаллическая мезофаза – промежуточная фаза вещества,

возникающая в процессе пиролиза многих углеродсодержащих соединений (нефтяные дисперсные системы, гудрон, газойли, тяжелые смолы пиролиза, угли и продукты их переработки – каменноугольные пеки, карбены и др.) при температурах 370–500 °С и переходит в твердый полукокс при дальнейшем повышении температуры (550 – 650 °С).

Мезофаза обладает одновременно и свойствами жидкостей и свойствами кристаллических тел (упорядоченность молекул), что обеспечивает формирование анизотропного графитирующегося кокса. Однако, слабоспекающиеся газовые угли образуют полукокс с преимущественно изотропной структурой. Под действием большого количества выделяющихся газов в них происходит деформация кокса, возникновение усадочных трещин и мелко-пористой структуры кокса. Для поддержания пластичности коксующейся массы и формирования крупных сфер мезофазы, необходимо обеспечить сохранение достаточного количества ароматических углеводородов в промежуточных продуктах.

Считается, что упорядоченные анизотропные области зарождаются в пластической массе в результате процессов конденсации и уплотнения ароматических углеводородных систем. По мнению [2 Глущенко И.М.], «жидкие кристаллы образуются дискообразными молекулами высококонденсированных соединений плоского строения или длинными молекулами в виде стержней с ароматическими фрагментами.

Жидкие термотропные кристаллы обычно разделяют на три типа, в зависимости от расположения молекул: нематические, смектические и холестерические.

Получение сплошной мезофазы происходит не по одному фронту слияния, а возникает несколько отдельных образований, растущих независимо друг от друга. Предельная величина сфер мезофазы при карбонизации смолы определяет и характер протекания процесса коалесценции. Формирование и состояние мезофазы зависит от химического состава исходного сырья, вязкости реакционной массы и температурного режима получения коксов.

Ларсен [4–5] считает, что неспособность малометаморфизованных углей переходить в пластическое состояние связано с отсутствием или недостаточным количеством ароматических передатчиков водорода в подвижной фазе.

Влияние темостабильных поликонденсированных ароматических углеводородов на термопластические свойства углей связаны с их

участием в процессе переноса водорода и со свойством стабилизировать радикалы.

В связи с вышеизложенным понятно, что наиболее эффективными добавками для улучшения спекаемости слабоспекающихся углей являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые, по нашему мнению, должны способствовать образованию мезофазы в неструктурированной изотропной системе. Подвод к микросферам мезофазы ПАУ способствует слиянию этих микросфер в более крупные [6].

Кроме того, введение добавки повышает концентрацию жидкоподвижных нелетучих продуктов в системе, что приводит к увеличению подвижности, текучести и термостабильности пластической массы. При этом активизируются процессы формирования мезофазы, следовательно, и процессы упорядочивания углеродистой структуры полукокса и кокса [7].

Антрацен представляет собой плоскую структуру, которая может быть источником образования планарных дискообразных молекул, формирующих мезофазу.

Целью настоящей работы является оценка влияния одного из компонентов каменноугольной смолы, на формирование пластического слоя газовых углей по данным термоцентрифугирования.

Таблица 1 – Характеристика исследуемых углей

Шахта	Марка угля, пласт	Т и п	Технический анализ, %			Элементный анализ, % daf			
			W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	S <sup>d</sup> <sub>t</sub>	C	H	O+N
Центральная	Г, к <sub>7</sub>	<i>a</i>	2,2	5,2	36,0	1,22	85,1	5,11	8,71

Термофильтрационное центрифугирование проводили в аппарате ХПИ по ГОСТ 17621-89.

Для оценки действия добавки были проведены сравнительные опыты по определению выхода продуктов термофильтрации для слабоспекающегося угля марки Г и хорошо спекающегося угля марки Ж.

Как видно из таблицы 2, в результате со-пиролиза угля марки Г с добавкой 5 и 10% антрацена наблюдается увеличение выхода ЖНП до 8-9% соответственно по сравнению с выходом ЖНП из индивидуального угля. Следовательно, возрастает спекающая способность угля. При этом выход надсеточного остатка уменьшился примерно на 3-6%, а выход парогазовой фазы показывает тенденцию к

увеличении. Следовательно, добавка антрацена способствует увеличению степени разложения надсеточного остатка.

Таблица 2 - Выход продуктов термофильтрации

Уголь	Выход жидкоподвижных нелетучих продуктов (ЖНП), % daf	Выход надсеточного остатка, %daf	Выход парогазовой фазы, %daf
		эксп.	эксп.
Га	5	71	24
Га+5% добавка	8	68	24
Га+10% добавка	9	62	29

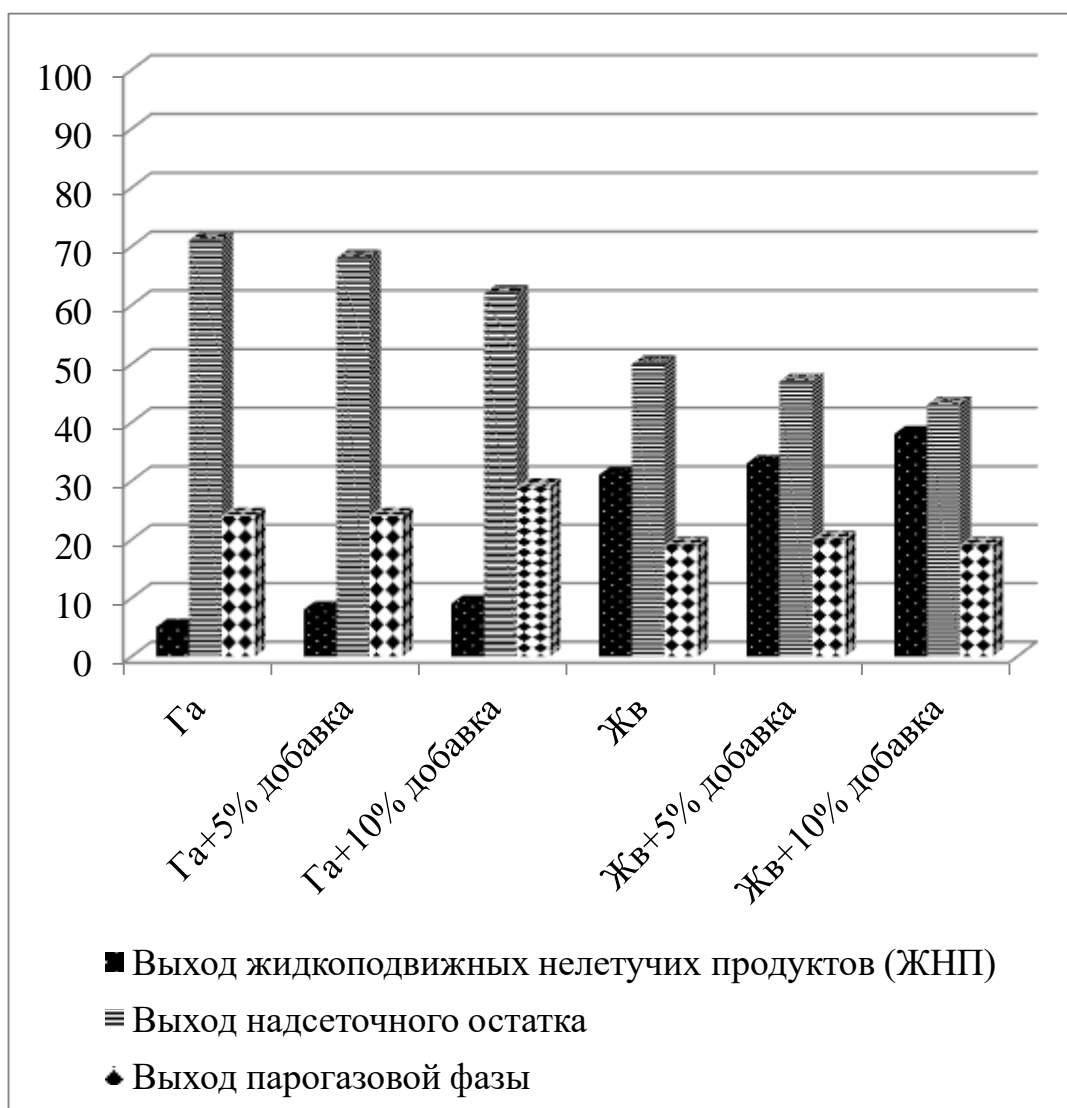


Рисунок 1 - Выход продуктов термофильтрации

На рис.1 показаны гистограммы сравнительного выхода продуктов термофльтрации газового и жирного угля с применением 5 и 10% добавки антрацена.

Как видно из рисунка, для обеих углей наблюдается увеличенный выход ЖНП в присутствии антрацена и снижение выхода надсеточного остатка.

Положительный эффект добавки, по видимому, связан не только с тем, что антраценовое масло является хорошим растворителем для ароматики, а также с тем, что антрацен является носителем ароматических конденсированных структур, обеспечивающих образование анизотропной жидкокристаллической фазы.

#### Вывод

В работе показано увеличение выхода жидких нелетучих продуктов термофльтрации слабоспекающих углей в присутствии добавки антрацена. Эффективность влияния добавки увеличивается с увеличением ее количества до 10%. Эти данные подтверждают гипотезу о том, что низкая способность газовых углей переходить в пластическое состояние объясняется недостаточным содержанием в их подвижной фазе ароматических передатчиков водорода. Сравнительный анализ действия добавок на слабоспекающиеся газовые и хорошо спекающиеся жирные угли позволяют сделать вывод о том, что высокая спекаемость жирных углей связана с накоплением критического количества полициклических ароматических углеводородов, способных связываться в стопки, образующие мезофазу.

1. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования// Н.С. Грязнов – М.: Металлургия, 1983. – 184 с.

2. Филоненко А.Я, Кауфман А.А. Теоретические основы коксования каменных углей// А.Я. Филоненко, А.А. Кауфман. – Липецк: Издательство Липецкого государственного технического университета, 2015. – 190 с.

3. Глущенко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1990, 296 с.

4. Neavel R.C., Larsen J.W., Wender J.//Coal Sciences. N.Y.: Acad. Press, 1982. P.1

5. Larsen J.W., Wender J.// Fuel Process. Technol., 1988. Vol.20, N1, P.13.

6. Marsh Y.P.L.Walker, Jr. Chemistry and Physics of Carbon. N.Y. Marcel Dekker, 1979, 15, p.230.

7. ШПРМІ Д.М. Кисельков, Институт технической химии УрО РАН И.В. Москалев, Институт технической химии УрО РАН... В.Н. Стрельников, Институт технической химии УрО РАН

8. Печень В.А., С.И. Федоренко, Бутузова, Л.Ф. Оптимизация условий термофльтрации жирного угля в присутствии добавки антрацена / Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: сборник докладов XII Международной конференции аспирантов и студентов / ДОННТУ, ДонНТУ. – Донецк: ГОУ ВПУ «ДОННТУ», 2018. – с. 190-192.