

УДК 552.574+535-15

Л.Ф.Бутузова, д.х.н., Р.В.Маковский, В.А.Бондалетова, Ветров И.В., Г.Н.Бутузов, к.х.н.
Донецкий национальный технический университет, ДонНТУ, г. Донецк

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕТРАДИЦИОННЫХ ШИХТ ПРИ КОКСОВАНИИ УГЛЕЙ ДОНБАССА

Показано, что использование восстановленных жирных углей в коксовой шихте приводит к увеличению толщины пластического слоя и прочности кокса. Продемонстрированы возможности управлять кинетикой процесса термодеструкции органической массы углей (ОМУ) на разных стадиях путем введения различных добавок. Полученные данные свидетельствуют о том, что применение органических добавок может стать одним из путей решения проблем, возникающих в связи с ухудшением сырьевой базы коксования и ростом требований доменщиков к качеству кокса.

Ключевые слова: сернистые угли, шихта, добавки, кинетика пиролиза, коксование,

Современные условия углеснабжения коксохимических предприятий Украины, да и других стран СНГ, характеризуются некомплектностью поставок и наличием дефицита качественных хорошо спекающихся компонентов шихт. Такая ситуация приводит к самым негативным последствиям в практике работы коксохимических производств, прежде всего, к частым перешихтовкам, резким колебаниям периода коксования. На предприятиях малой мощности, наиболее уязвимых в связи с ограниченностью экономических и технологических возможностей, могут происходить аварийные остановки производства, а затем - и полное прекращение выпуска кокса, как это имело место, например, на Стахановском и Горловском коксохимических заводах. Не застрахованы от подобных явлений и более крупные предприятия. Даже такой гигант металлургической отрасли России, как Западно-Сибирский комбинат, вынужден на своем коксохимическом производстве проводить исследования нетрадиционных шихт.

В этих условиях сложилась острая необходимость изыскивать пути предотвращения падения производства при внезапных резких изменениях качества сырья, поступающего на коксохимические предприятия. Одним из возможных путей решения указанной проблемы является коксование шихт нетрадиционного состава с добавками различных веществ, направленно влияющих на ход процесса. В литературе описано влияние таких добавок, как твердые полимеры (полиэтилен, полистирол, полиэтилентерефталат), отходы коксохимического производства (кислая смолка сульфатного отделения, полимеры поглотительного масла, кислая смолка цеха ректификации бензола, каменноугольная смола, фусы), мазут, каменноугольный пек, отходы нефтяной промышленности и др. [1-6].

Готовый кокс теряет в стоимости от использования отходов, что позволяет не ограничивать количество дорогого хорошо коксующегося угля в шихте, чтобы обеспечить прочность кокса. Кроме того, установлена возможность расширения сырьевой базы коксования за счет частичной замены дефицитных коксующихся углей энергетическими газовыми углями. Применение в шихтах на основе газовых углей до 5% полимерных веществ позволяет улучшить качественные показатели кокса [1-2].

Использование в качестве добавок химических отходов коксохимического производства позволяет решить и проблему их утилизации, так как в настоящее

время значительное количество смолистых отходов коксохимических цехов не находит квалифицированного использования [3]. Имеются данные о том, что добавки антраценового масла, керосина, газойля, а также мезогенные спекающиеся добавки – это, прежде всего, каменноугольный пек и нефтяное углеводородное вещество Н-130 [4,5] способствуют повышению качества кокса.

Целью настоящей работы является выявление возможности использования низкокачественных углей (сернистых, неспекающихся) в составе коксовой шихты, а также поиск путей управления процессами их термодеструкции путем внесения добавок органических веществ.

В качестве объектов исследования использовали шихты, составленные из изометаморфных пар слабо восстановленных (тип «а») и восстановленных (тип «в») каменных углей Донецкого бассейна шахт Центральная (пласт k_7 , марка Г, тип «а»), Димитрова (пласт l_1 , марка Г, тип «в»), и Засядько (пласт l_4 , марка Ж, тип «а» и пласт k_8 , марка Ж, тип «в»). На их основе составлены шихты (Ж:Г = 70:30 и 50:50) при разных сочетаниях углей типов «а» и «в». Такие шихты являются модельными т.е. маркой Ж заменяются все хорошо спекающиеся угли, а маркой Г – слабо спекающиеся компоненты. Использование шихт с соотношением 50:50 позволит существенно расширить сырьевую базу коксования и снизить зависимость отечественной коксохимии от импортного угля. Однако, такая задача требует детального изучения хода процесса термодеструкции и выявления факторов, влияющих на стадии спекания и коксообразования.

В качестве добавок использовали следующие соединения: 5% динитрила азобизомасляной кислоты (ДАК) для инициирования процессов радикальной полимеризации, а также антрацен, фенантрен или каменноугольный пек, которые являются важнейшими компонентами продуктов коксохимического производства.

Кинетику процесса термического разложения шихт изучали дериватографическим методом на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи Q-1500Д при скорости нагревания $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Пластометрические характеристики углей и шихт оценивали в аппарате Сапожникова (ГОСТ 1186-87) при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Определение прочности коксов осуществляли копровым методом (ГОСТ 5953-81).

Дериватограммы шихт характеризуются наличием двух пиков, которые отвечают удалению влаги ($100\text{-}110\text{ }^\circ\text{C}$) и первичному разложению органической массы угля (ОМУ). Второй максимум (T_{max}) интенсивного разложения ОМУ расположен в температурном интервале $400\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$. Ход кривой ТГ показал, что процесс разложения образцов может быть представлен в виде совокупности семи независимых стадий, характеризующихся постоянной скоростью разложения.

Таблица 1 – Кинетические параметры термического разложения шихт в области основного эндо-эффекта

уголь, шихта	Добавка	T_{max} , $^\circ\text{C}$	$(T_H - T_K)$, $^\circ\text{C}$	Δm , % в T_{max}	W , мг/(хв·г)	E , кДж/моль
Жв+Га, 50:50	–	440	380-495	8,45	1,92	67,58
Жв+Га, 50:50	ДАК	430	380-512	11,03	2,57	40,20
Жв+Га, 50:50	пек	450	390-505	8,92	1,98	54,66
Жв+Га, 50:50	антрацен	440	400-505	10,79	2,45	42,29
Жв+Га, 50:50	фенантрен	440	395-512	11,26	2,56	40,81

Таблица 2 – Кинетика потери массы образцами на отдельных стадиях процесса пиролиза, %.

Шихта	Добавка	Стадия процесса						$\Sigma \Delta m$
		I	III	IV	V	VI	VII	
Жв+Га, 50:50	–	1,88	1,88	8,45	5,16	7,04	10,79	35,43
Жв+Га, 50:50	ДАК	6,10	3,29	5,16	7,28	9,62	8,21	39,66
Жв+Га, 50:50	пек	1,88	2,35	8,92	5,16	11,97	9,39	39,66
Жв+Га, 50:50	антрацен	2,81	3,99	8,45	7,74	4,92	10,32	38,23
Жв+Га, 50:50	фенантрен	2,35	5,16	7,74	6,81	5,40	10,33	37,79

Как видно из табл. 1, все добавки заметно увеличивают скорость потери массы (W) в интервале основного разложения, потерю массы при температуре максимального разложения (Δm) и снижают эффективную энергию активации процесса ($E_{\text{эф}}$), причем в большей степени это наблюдается при добавлении ДАК и фенантрена. В наименьшей мере на энергию активации влияет пек, присутствие которого сдвигает интервал основного разложения в область более высоких температур. Напротив, добавка ДАК снижает T_{max} на 10 °С и температуру начала ($T_{\text{н}}$) и конца ($T_{\text{к}}$) эффекта по сравнению с исходной шихтой. Другие же добавки увеличивают эту температуру на 10-20°С, то есть способствуют разрушению более термически стабильных связей на данной стадии.

Добавка ДАК к исходной шихте увеличивает температурный интервал I стадии процесса – с 70-150 °С до 75-180 °С. При этом увеличивается потеря массы образца в 3,2 раза при повышенной скорости потери массы (табл. 2). По-видимому, на этой стадии происходит не только испарение адсорбируемой влаги, но и деструкция ОМУ. III стадию ДАК также сдвигает в область более высоких температур с 328-400 до 350-420 °С по сравнению с исходной шихтой. Потеря массы и скорость газовой выделенной также увеличиваются приблизительно в 2 раза, то есть интенсифицируются процессы термической деструкции угольного материала. При этом эффективная энергия активации в точке максимального разложения заметно снижается с 67,58 до 40,20 кДж/моль в сравнении с исходной шихтой (табл. 1). IV стадия процесса в присутствии ДАК также протекает быстрее, но с меньшей потерей массы, чем у исходной шихты. Следовательно, при добавлении ДАК выделяется меньшее количество газов на этой стадии. Скорость потери массы больше на 4 мг/(мин*г) в сравнении с исходной шихтой. Вместе с тем в интервале 420-470 °С, по данным [6], наблюдается первый максимум выделения сероводорода в результате разложения пирита и выделение серосодержащих соединений.

Добавка ДАК суживает температурный интервал V стадии с 477-542 до 455-530 °С и увеличивает потерю массы, по сравнению с исходной шихтой. По-видимому, на V стадии ДАК способствует протеканию процессов термической деструкции и радикалообразования. VI стадия – состояние полукокса и его переход к коксу. Для исходной шихты эта стадия заканчивается при 700°С, а при добавлении ДАК – при 757 °С и сопровождается большей потерей массы при меньшей скорости газовой выделенной. VII стадия характеризует состояние кокса. Потеря массы при добавлении ДАК меньше, чем у исходной шихты.

Можно сделать вывод, что добавка ДАК оказывает максимальное влияние на I, IV и VII стадиях процесса термической деструкции. Под ее влиянием резко снижается процесс газовой выделенной на IV и VII стадиях, что подтверждает преобладание процессов радикальной полимеризации.

Добавка пека оказывает выраженное влияние только на VI стадии процесса, то есть на процессы конденсации и не влияет на I и V стадиях процесса. На III

стадии под воздействием пека происходит более интенсивное газовыделение, а IV стадия становится более продолжительной, поскольку на этой стадии происходит максимальное выделение жидкой фазы, то можно сделать вывод, что пек оказывает пластифицирующее воздействие, то есть способствует спеканию. Энергия активации в точке максимального разложения в присутствии пека снижается до 54,66 кДж/моль. На VI стадии влияние пека на процесс максимально. В сравнении с исходной шихтой потеря массы увеличивается приблизительно в 1,7 раза. В целом можно сказать, что пек влияет на стадиях вторичного газовыделения и полимеризации и способствует большему выделению H_2S , что позволяет снизить сернистость кокса.

Антрацен интенсифицирует I, III, V стадии процесса и резко тормозит разложения на VI стадии. Это свидетельствует о значительном его влиянии на реакции поликонденсации, которые приводят к образованию еще более сшитых высокомолекулярных соединений.

Фенантрен, подобно антрацену, снижает температурный интервал I стадии. Потеря массы растет на III стадии почти в 2,6 раза, что отвечает интенсивному газовыделению. На IV стадии потеря массы для шихты с добавкой фенантрена меньше, а в точке максимального разложения практически не изменяется под воздействием добавки. Однако, энергия активации в данной точке значительно снижается. Влияние фенантрена также более заметно на V и VI стадиях. На VII стадии фенантрен практически не влияет на потерю массы. Следовательно, фенантрен также оказывает положительное влияние на реакции поликонденсации.

Таким образом, полученные результаты показывают существенное влияние органических добавок на термохимические превращения угольной шихты. При этом пек коренным образом не изменяет кинетику процесса, то есть не вступает в химическое взаимодействие с компонентами шихты, но переходит в пластичное состояние и активно участвует в процессе спекания (VI стадия).

Результаты определения пластометрических показателей исследуемых шихт представлены на рисунке 1 в виде пластометрических кривых.

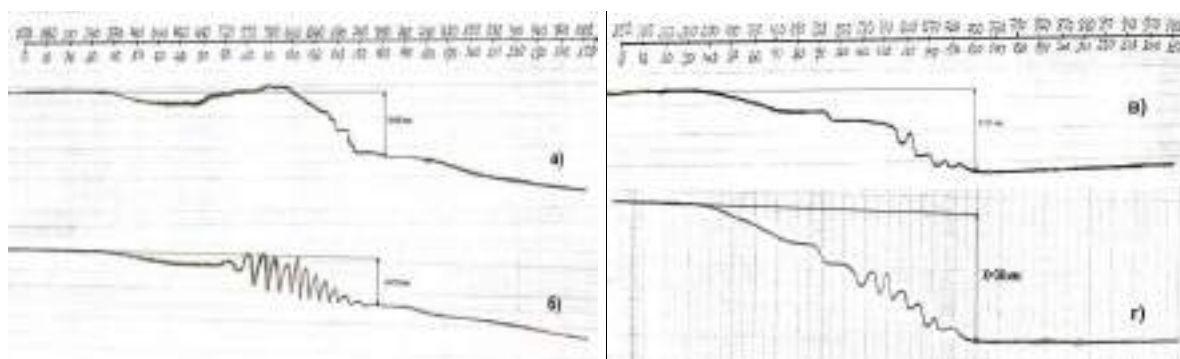


Рис. 1. Пластометрические кривые для шихт: а) Жв:Га=70:30%; б) Жа:Га=70:30%; в) Жв:Га=50:50%; г) Жв:Га=50:50% + 5% ДАК.

Данные кривые характеризуют ход газоотдачи в процессе пиролиза. Так, для шихты Жа:Га с соотношением компонентов 70:30% кривая имеет характерную зигзагообразную форму с повышенной частотой пиков, как у коксового угля. Это свидетельствует о сильном процессе газовыделения. Для шихты Жв:Га=70:30% кривая имеет горбообразную форму, характерную для исходного жирного угля. Кривая для шихты Жв:Га с соотношением компонентов 50:50% имеет вначале пологопадающую форму, как у слабоспекающегося угля, а затем приобретает зигзагообразную форму, присущую коксовым углям. Кривая для шихты Жв:Га с соотношением компонентов 50:50% с добавлением 5% ДАК, как и в предыдущем

случае, имеет вначале пологопадающую кривую, как у слабоспекающегося угля, а затем приобретает более ярко выраженную зигзагообразную форму, как у коксовых углей.

Величины пластометрических показателей и выход твердого остатка - кокса приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Пластометрические показатели шихт

шихта	Твердый остаток, %	Толщина пластического слоя y , мм	Пластометрическая усадка x , мм
Жа:Га,70:30	72,33	18,5	15
Жв:Га,70:30	73,20	20,0	21
Жв:Га,50:50	72,55	14,5	27
Жв:Га,50:50 + ДАК	69,16	15,5	36

Из таблицы видно, что использование восстановленных жирных углей в коксовой шихте (Жв:Га, 70:30) приводит к существенному увеличению толщины пластического слоя, величины пластометрической усадки и выхода кокса по сравнению с шихтой, составленной из малосернистых компонентов (Жа:Га,70:30).

Добавка 5 % ДАК также увеличивает пластометрические показатели, тем самым увеличивая способность компонентов шихты к спеканию. Уменьшение выхода твердого остатка при этом компенсируется увеличением выхода жидкоподвижных продуктов, что подтверждается существенным возрастанием величины пластометрической усадки x . Это приведет к уменьшению давления распираия и облегчит процесс извлечения коксового пирога.

Табл. 4. Механическая прочность и сернистость коксов

Кокс из шихт	Индекс прочности P , Дж/дм ²	Истираемость I , %	Сопротивление дроблению R , %	Общая сера S_t^d , %
Жа:Га,70:30	78,16	23,09	51,57	0,79
Жв:Га,70:30	88,29	18,98	61,05	1,72
Жв:Га,50:50	-*	21,14	53,02	1,41
Жв:Га,50:50 + ДАК	-*	20,62	52,87	1,56

*в случае малопрочного кокса индекс P может оказаться искаженным

Данные, приведенные в Табл.4, указывают на резкое увеличение прочностных показателей кокса из шихт с соотношением компонентов 70:30 при замене жирного угля типа «а» на тип «в». Шихта 50:50 также имеет показатели I и R , лучшие по сравнению с шихтой Жа:Га,70:30. Добавка ДАК приводит к снижению истираемости при примерно одинаковой величине сопротивления дроблению.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности снижения доли хорошо спекающихся компонентов в шихте и возможности управлять процессом перехода углей в пластическое состояние путем введения специальных добавок.

ВЫВОДЫ

Полученные данные убедительно показывают возможность управлять процессами спекания и коксообразования путем введения различных добавок и свидетельствуют о перспективе снижения доли хорошо спекающихся компонентов в шихте.

Такие вещества, как ДАК, антрацен и фенантрен изменяют ход процесса термической деструкции на разных стадиях, то есть вступают в химическое взаимодействие с углем и продуктами их пиролиза. Особенно важно увеличение скорости процесса при нагревании до 250°C, которое необратимо изменяет характер процесса в целом.

Под действием ДАК процесс газовой выделения активно протекает на первых стадиях и замедляется уже на стадии образования пластичной массы (IV стадия). В присутствии антрацена и фенантрена минимум газовой выделения наблюдается на VI стадии. Следовательно, эти реагенты увеличивают термостойкость твердого остатка в период и после затвердевания пластической массы. Очевидно при температуре ≈550°C (V стадия) добавки способствуют росту системы полисопряжения и увеличению концентрации парамагнитных центров с последующей их рекомбинацией на VI стадии.

Благодаря химической обработке возможно интенсифицировать процессы удаления активных функциональных групп на первых стадиях пиролиза. Это приводит к тому, что на последующих стадиях протекают преимущественно процессы полирекомбинации (а не поликонденсации), которые сопровождаются минимальным газовойделением.

Таким образом, применение добавок в шихте – один из возможных путей управления процессами формирования материала полукочка и кокса.

Список литературы:

1. Егоров В.М., Кутовой П.М., Гончаров В.Ф., Косточкин А.Р., Глухенький А.Г., Неелов И.П., Стреленко А.Ф. О применении твердых полимеров в коксовании //Кокс и химия. – 1984. - № 10. – С. 15 – 19.
2. Сысков К.И., Громова О.Б. О механизме действия добавок – отходов коксохимического производства в процессе спекания //Кокс и химия. – 1984. - №3. – С. 18 – 19.
3. Васючков Е.И., Музычук В.Д., Журавлева Л.А., Глущенко И.М., Панченко Н.И., Ивченко А.Ю. Исследование возможности использования отходов коксохимического производства в шихте для коксования //Кокс и химия. – 1985. - №11. – С. 16 – 18.
4. Русчев Д.Д., Шопов Г.К., Петрински В.Р. Органические добавки к угольным шихтам для повышения их насыпной плотности и улучшения качества кокса //Кокс и химия. – 1988. - №7. – С. 24 – 26.
5. Глущенко И.М., Цвенишвили В.Ж., Ольферт А.И., Наумов Л.С. Улучшение качества кокса путем использования в шихте мезогенных спекающих добавок //Кокс и химия. – 1987. - №11. – С. 39 – 41.
6. Нагорный Ю.С., Гуляев В.М., Глущенко Л.И. Использование смолосодержащих отходов коксохимического производства //Кокс и химия. – 1993. - №1. – С. 12-14

Аннотация

УДК 552.574+535-15

Л.Ф. Бутузова, д.х.н., Р.В.Маковский, В.А. Бандалетова, Ветров И. В., Г.Н. Бутузов, к.х.н. **ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕТРАДИЦИОННЫХ ШИХТ ПРИ КОКСОВАНИИ УГЛЕЙ ДОНБАССА**

Показано, что использование восстановленных жирных углей в коксовой шихте приводит к увеличению толщины пластического слоя и прочности кокса. Продемонстрированы возможности управлять кинетикой процесса термодеструкции органической массы углей (ОМУ) на разных стадиях путем введения различных добавок. Полученные данные свидетельствуют о том, что применение органических добавок может стать одним из путей решения проблем, возникающих в связи с ухудшением сырьевой базы коксования и ростом требований доменщиков к качеству кокса.

Ключевые слова: сернистые угли, шихта, добавки, кинетика пиролиза, коксование,

Сведения об авторах

Бутузова Людмила Федоровна – заведующий кафедрой химической технологии топлива Донецкого национального технического университета, доктор химических наук, профессор.

Раб. тел. (0622) 301-03-27; E-mail: ludmila.lfb@yandex.ru

Адрес для переписки: ДонНТУ, 58, ул. Артема, Донецк 83000, Украина,
E-mail: butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Маковский Руслан Васильевич– ассистент кафедры химической технологии топлива Донецкого национального технического университета.

Раб. тел. (0622) 301-03-27; E-mail: butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Адрес для переписки: ДонНТУ, 58, ул. Артема, Донецк 83000, Украина,

Бандалетова Виктория Александровна – магистрант кафедры химической технологии топлива Донецкого национального технического университета.

Раб. тел. (0622) 301-03-27; E-mail: butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Адрес для переписки: ДонНТУ, 58, ул. Артема, Донецк 83000, Украина,

Ветров Игорь Валерьевич - магистрант кафедры химической технологии топлива Донецкого национального технического университета.

Раб. тел. (0622) 301-03-27; E-mail: butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Адрес для переписки: ДонНТУ, 58, ул. Артема, Донецк 83000, Украина,

Бутузов Геннадий Николаевич– доцент кафедры охраны труда и аэрологии Донецкого национального технического университета, кандидат химических наук, доцент.

Раб. тел. (0622) 301-03-27; E-mail: butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Адрес для переписки: ДонНТУ, 58, ул. Артема, Донецк 83000, Украина,