

*Русанов И. Ф.**к.т.н., доц.,**Куберский С. В.**к.т.н., проф.,**Проценко М. Ю.**к.т.н., доц.**ГОУ ВО ЛНР «ДонГТИ», г. Алчевск, ЛНР*

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУКОКСА ИЗ УГЛЕЙ НИЗКОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ ТОПЛИВНОЙ БАЗЫ АГЛОМЕРАЦИИ ЖЕЛЕЗНОРУДНОГО СЫРЬЯ**

*Рассмотрено получение полукокса из длиннопламенного угля одной из шахт ЛНР при низких температурах. Установлено, что пиролиз начинается при температуре около 350 °С и при температуре около 600 °С уголь коксуется с образованием непрочного полукокса. Прочность получаемого полукокса зависит от крупности исходного угля. После низкотемпературного пиролиза угля получаемый полукокс может рассматриваться как заменитель коксовой мелочи при агломерации железорудного сырья.*

***Ключевые слова:** уголь, полукокс, низкотемпературный пиролиз, ход процесса пиролиза, температура пиролиза, прочность полукокса.*

Слоевое горение топлива при агломерации ограничивает агломератчиков в выборе твердого топлива. Требованиям к агломерационному топливу отвечают лишь мелкий кокс и антрацитовый штыб крупностью менее 3 мм.

Для получения кокса крупностью менее 3 мм на аглофабриках дробятся коксовая мелочь и отсеб доменного кокса с исходной крупностью менее 10 и 25 мм соответственно. Коксовая мелочь выделяется из кокса при его сортировке. Обычно ее выход от общего количества произведенного (валового) кокса составляет 4–6% [1]. Примерно столько же образуется мелочи и от доменного кокса при его отсебе в доменном цехе.

Несмотря на большое количество мелкого кокса, который является основной составляющей топливной базы агломерации руд, наблюдается его нехватка. Поэтому дополнительно используют антрацитовый штыб и даже уголь марки АС (Антрацит Семечка, размер 6–13 мм) [2].

Как известно для производства кокса используются коксующиеся угли. В условиях Донбасса пласты таких углей располагаются на больших глубинах (600–1000 м и более), и их добыча из-за значительных затрат становится нерентабельной, что приводит к закрытию значительного количества шахт. Такое положение приводит к тому, что для производства кокса, например, в условиях Алчевского КХЗ в разное время ввозились печорские или карагандинские коксующиеся угли. Снижение потребления коксующихся углей может быть достигнуто разными путями. Одним из них является изменение технологии агломерации с переходом на другие виды твердого топлива. В связи с этим ведутся поиски новых перспективных углеродистых материалов, способных заменить полностью или частично каменноугольный кокс в ряде металлургических процессов. В то же время из-за переизбытка энергетических углей (углей марок Б, Д, ДГ и Г по ГОСТ 25543–2013) на топливном рынке угледобывающие предприятия активно ищут новые направления их сбыта [3]. Эти угли низкой степени метаморфизма необходимо рассматривать как ценное технологическое сырье для переработки в продукцию с улучшенными потребительскими свойствами, что, в свою очередь, обеспечит расширение сферы их применения.

Особое внимание уделяется бурым углям. Эффективность их использования определяется тем, что запасы их значительны, и они в основном добываются открытым, наиболее дешевым способом [4–7 и др.].

На Донбассе бурые угли практически отсутствуют, и в общей сумме балансовых запасов углей на долю газовых углей приходится почти 46 %, в то время как удельный вес остродефицитных коксующихся углей марок Ж, К и ОС составляет только 15,7 %. На долю антрацитов и полуантрацитов приходится 13,2 %. В марочном составе прогнозируемых запасов, подсчитанных до глубины 1800 м доля углей марок Ж, К и ОС еще больше снижается и составляет немногим более 7 %. Свыше половины прогнозных запасов донецких углей приходится на долю длиннопламенных. Это объясняется тем, что в последние годы разведаны перспективные площади углей указанной марки.

Для получения качественного топлива из углей низкой степени метаморфизма целесообразно проводить их полукоксование — нагревание до температуры 500–600 °С без доступа воздуха с целью снижения содержания летучих веществ. В полукоксе по сравнению с исходным углем выше содержание углерода золы при теплоте сгорания 29,3–34,7 МДж/кг.

Он характеризуется высокой реакционной способностью, легко загорается, горит без копоти, имеет высокую температуру горения. В зависимости от исходного угля и условий полукоксования, он может быть в кусковом или порошкообразном виде. Выход полукокса составляет обычно 55–75 % от исходного угля [6].

Известны различные технологические варианты производства и использования полукоксов. Их описание, сравнение свойств полукоксов из Российских и зарубежных малометаморфизованных углей различных месторождений, а также области их применения сделано авторами работ [8, 9 и др.].

В работе [9] авторы отмечают, что мелкозернистый полукокс из бурых углей может применяться в металлургии для получения различных сортов кокса, агломерата, чугуна. В частности, «полукокс, полученный из бурых углей Канско-Ачинского бассейна (КАБ) по технологии термоокислительного полукоксования (газификации) в реакторах шахтного типа с плотным слоем на ЗАО «Карбоника-Ф» (г. Красноярск), может использоваться в качестве технологического топлива при производстве агломератов минерального сырья, в различных металлургических и обжиговых процессах взамен коксовой мелочи и высококалорийных топлив».

При получении агломерационного топлива из длиннопламенных и газовых углей должен быть выбран такой температурный режим, при котором их пиролиз протекает достаточно быстро и при этом получаемый продукт практически не спекается.

С целью исследования хода пиролиза длиннопламенных углей Донбасса для получения полукокса авторами были проведены специальные лабораторные исследования.

Как показано в работе [10] термические превращения угля начинаются при температурах около 200 °С. Однако уже при нагревании до 120 °С выделяются физически связанная влага и адсорбируемые углем газы (диоксид углерода, метан, компоненты воздуха). При этом не наблюдается заметного разложения органической массы угля (ОМУ), хотя не исключены определённые изменения её внутренней структуры.

При температурах более 200 °С начинается выделение некоторого количества воды, образующейся при термическом разложении ОМУ, а также диоксида углерода. Это является результатом достаточно сложных химических превращений, затрагивающих в основном внешние полярные группы.

В диапазоне 250–325 °С процессы разложения угольного вещества усиливаются. Идёт интенсивное выделение паров воды, диоксида углерода, выделяется некоторое количество сероводорода и органических соединений серы. На этой стадии заметно уменьшается содержание кислорода в угле, особенно в угле ранней стадии метаморфизма. Однако и в этом температурном интервале идёт расщепление химических связей лишь на концевых участках макромолекул угля. Глубоких изменений внутренней структуры органической массы угля ещё не происходит.

При температурах выше 350 °С начинается разложение основной органической массы угля. Макромолекулы угля расщепляются с образованием короткоживущих свободных радикалов, претерпевающих рекомбинацию и переходящих в стабильные системы. При этом

процессы рекомбинации развиваются в двух конкурирующих направлениях: образование высококонденсированных твёрдых продуктов, различающихся повышенным содержанием углерода и низким — водорода, и образование жидких и газообразных (летучих) продуктов, обогащённых водородом. Между этими группами продуктов и происходит перераспределение водорода в ходе термического разложения.

Глубокое разложение органической массы угля, выделение жидких в обычных условиях веществ (смолы) и получение твёрдого остатка — полукокса завершается при температуре около 550 °С. Процесс термической переработки, заканчивающейся при температуре 500–550 °С, обычно называют полукоксованием. При последующем нагревании протекают процессы дальнейшего уплотнения вещества полукокса, формирование и развитие микрокристаллических графитоподобных структур.

Примерно к 900 °С завершается образование достаточно высоко науглероженного твёрдого остатка — кокса.

Характер разрушения химических связей при термическом разложении в большей мере зависит от скорости нагревания угля. При медленном нагреве избирательно разрушаются наименее прочные связи. При большой скорости нагревания ускоряется и деструкция, но отстаёт от темпа повышения температуры, поэтому сдвигается в область более высоких температур. При перегреве угля одновременно разрываются и слабые, и более прочные связи. Поэтому разрушение исходной органической массы приобретает более случайный характер. При этом, естественно, образуются более крупные осколки молекул, из которых формируются тяжёлые фракции жидкой фазы смол, главным образом асфальтены, обогащённые кислородом и азотсодержащими компонентами.

Наибольшее количество ненасыщенных и нестабильных продуктов разложения угля образуется в диапазоне 350–500 °С. При этом для горючих ископаемых низкой степени метаморфизма, органическая масса которых содержит наибольшее число менее прочных химических связей, максимум интенсивности образования нестабильных продуктов смещён в зону низких температур. По мере увеличения степени углефикации этот максимум смещается в область более высоких температур.

С целью изучения процесса пиролиза угля марки Д в лаборатории кафедры МЧМ ДонГТИ проведены специальные исследования.

При исследовании использовался уголь крупностью менее 3 мм (средняя крупность 1,3 мм). Неоднородность угля характеризовалась коэффициентом вариации размера кусков равным 0,79.

Перед проведением исследований был проведен технический анализ угля в доменной лаборатории Алчевского металлургического комбината. В результате анализа установлено, что содержание летучих веществ в угле в среднем составляет 40 %.

При проведении лабораторных исследований использовалась следующая упрощенная методика.

В разогретую до необходимой температуры муфельную печь помещалась фарфоровая лодочка с навеской предварительно высушенного угля. Масса угля во всех опытах была одинакова и равнялась 5 г.

После выдержки в печи пробы в течение 1 мин к поверхности слоя угля подносилась зажженная лучина. При этом выделяющиеся летучие вещества загорались и горели до их полного удаления из угля. После прекращения горения летучих лодочки извлекались из печи, охлаждались на воздухе и взвешивались.

От момента загрузки угля в печь до момента прекращения горения летучих веществ фиксировалось время, которое принималось за продолжительность пиролиза.

Опытные испытания проводились в интервале температур от 300 °С до 600 °С с шагом 50 °С.

При нагреве проб до температуры 300 °С выделения летучих не наблюдалось, газ из навески угля не выделялся и не загорался. Масса угля при этом осталась прежней.

При нагреве проб до температуры 350 °С отмечено слабое выделение летучих. Летучие вещества, выделившиеся из угля, были подожжены, однако из-за слабого их выделения горение было неустойчивым. В целом скорость выгорания летучих составляла 0,26 г/мин. Для полного выделения летучих из пробы в среднем требовалось около 7,5 мин. Потеря массы проб составляла примерно 40 %, что соответствовало содержанию летучих в исследуемых углях.

При нагреве проб до температуры 400 °С и выше было зафиксировано интенсивное выделение летучих веществ. Скорость пиролиза увеличивалась на 0,16 г/мин, на каждые 100 °С. Соответственно время пиролиза уменьшалось по мере увеличения температуры нагрева проб.

При температуре 600 °С наблюдалось образование спекшихся частиц полукокса.

Кроме описанных выше исследований в работе рассмотрено влияние на спекаемость угля его исходной крупности. При этом две пробы угля марки Д крупностью 10–15 мм и менее 5 мм нагревали до температуры 600 °С в металлическом стакане и затем выдерживали при этой температуре до полного удаления летучих веществ. Масса проб составляла около 0,5 кг.

В результате исследований установлено, что у угля мелкой фракции скорость выхода летучих веществ происходит быстрее, чем у угля крупной фракции.

Визуальное сравнение полученных твердых остатков после пиролиза угля, показало, что твердый остаток после спекания угля фракцией 10–15 мм имеет большее зерно и большую пористость по сравнению с твердым остатком полукокса, полученного из фракции 0–5 мм.

В тоже время полукокс из фракции 0–5 мм более крупный и более прочный. Отдельные куски полукокса из угля фракцией 10–15 мм выдерживали нагрузку до 4 кг/кусок. Твердый остаток из мелкого угля выдерживал нагрузку до 7 кг/кусок.

Таким образом, на основании приведенного анализа установлено, что энергетические угли марок Д могут рассматриваться как топливо для агломерации после их обогащения и низкотемпературного пиролиза.

### Список литературы

1. Иванов, Г. Б. Технология производства кокса / Г. Б. Иванов, Д. А. Мучник. — К. : Вища школа, 1976. — 232 с.
2. Технологические особенности подготовки и использования угля марки АС в агломерационном производстве / С. Н. Петрушов, И. Ф. Русанов, Д. В. Лупанов [и др.] // Сб. науч. трудов. — Алчевск : ДонГТУ, 2007. — Вып. № 24. — С. 115–123.
3. Минерально-сырьевая база угольной промышленности России. В 2 т. Т. 1. Состояние, динамика, развитие / Н. Н. Балмасов [и др.] ; под ред. А. Е. Евтушенко, Ю. Н. Мальшева. — М. : Издательство Московского государственного горного университета, 1999. — 648 с.
4. Исламов, С. Р. Экономический кризис как побуждение к глубокой переработке угля / С. Р. Исламов // Уголь. — 2013. — № 2. — С. 46–48.
5. Исламов, С. Р. Переработка низкосортных углей в высококалорийное топливо / С. Р. Исламов // Уголь. — 2012. — № 3. — С. 64–66.
6. Романов, С. М. Перспективы развития добычи, переработки и использования бурых углей в России / С. М. Романов // Уголь. — 2009. — № 1. — С. 15–17.
7. Головин, К. С. Переработка углей — стратегическое направление повышения качества и расширения сфер их использования / К. С. Головин, С. С. Крапчин // Уголь. — 2006. — № 6. — С. 64–67.
8. Применение буроугольных полукокс в металлургии: технологическая и экономическая оценка / Г. В. Галевский, А. Е. Аникин, В. В. Руднева [и др.] // Науч.-техн. ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Металлургия и материаловедение. — 2016. — № 2 (243). — С. 114–123.
9. Аникин, А. Е. Свойства и применение искусственных твердых углеродистых материалов в металлургии / А. Е. Аникин, Г. В. Галевский, В. В. Руднева // Металлургия: технологии, инновации, качество : труды XXI международной научно-практической конференции. В 2-х ч. Ч. 1 / под ред. Е. В. Протопопова ; Сиб. гос. индустр. ун-т. — Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2019. — С. 119–124.
10. Химия и переработка угля / В. Г. Липович, Т. А. Калабин, И. В. Калечиц [и др.]. — М. : Химия, 1988. — 336 с.