

УДК 662.6:552

DOI: 10.15372/ChUR20150201

Состав и физико-химические свойства фракций каменного угля различной плотности

Н. И. ФЕДОРОВА¹, С. Ю. ЛЫРЩИКОВ¹, Л. М. ХИЦОВА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: iccms@iccms.sbras.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: bic@catalysis.ru

Аннотация

Проведено разделение слабоспекающегося угля технологической марки КС на фракции с различной плотностью. Изучены их состав и химико-технологические свойства. Установлено, что наиболее ароматичные фюзенизированные компоненты угля концентрируются во фракциях угля с плотностью более 1.40 г/см³. Максимальное содержание витринитовых гелифицированных веществ характерно для фракций угля с плотностью менее 1.30 г/см³.

Ключевые слова: каменные угли, фракционный анализ, термогравиметрический анализ, коксование, пластометрия

ВВЕДЕНИЕ

Кузнецкий бассейн является основной сырьевой угольной базой для производства металлургического кокса на предприятиях Центральной и Восточной России. Для коксования используют практически весь известный набор технологических марок углей.

Высококачественный кокс можно получать только из смеси углей определенного состава и с оптимальными показателями качества по выходу летучих веществ ($V^d \sim 25\%$) и спекаемости ($y > 25\%$). Однако добываемый уголь во многих случаях не отвечает требованиям потребителей, и для повышения его качества применяются различные способы обогащения. Угольная шихта представляет собой трехкомпонентную смесь, которая состоит из спекающей (ГЖ и Ж), коксующей (ОС + К + КО) и отошающей (КС и КСН) частей [1]. Смесь составляют исходя из наличия этих компонентов, поэтому концентраты обогатительных

фабрик по марочному составу должны отвечать требованиям, предъявляемым к компонентам угольных шихт. Представляется целесообразным исследовать физико-химические свойства различных по плотности фракций, выделенных из углей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбрана товарная проба угля из разреза Ольжерасский (Кузнецкий угольный бассейн), отобранная по ГОСТ 10742–71. Из нее готовилась аналитическая проба угля (воздушно-сухое состояние, размер частиц <0.2 мм). Выбор угольного сырья связан с тем, что в качестве отошающей присадки в шихтах для коксования все чаще используются низкотемпературфизованные коксовые слабоспекающиеся угли марки КС. Так, если раньше их доля не превышала 1%, то сейчас она достигает 7–10% [2, 3].

Технический анализ углей проводили стандартными методами. Состав органической массы углей определяли методами элементного анализа. Химический состав золы углей – в соответствии с ГОСТ 10538–87. Зольные остатки получали при 815 °С согласно ГОСТ 11022–95.

Фракционный анализ угля проводили в соответствии с ГОСТ 4790–80, суть которого состоит в расслоении исследуемого топлива на фракции в жидкостях с различной плотностью. Разделение производили в смеси CCl_4 и бензола при убывающей плотности растворов – 1.50, 1.40 и 1.30 г/см³.

Петрографический анализ выполняли на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей системы SIAMS-620 (Россия) в среде масляной иммерсии. Подсчет микрокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз.

Термический анализ проводили на термo-анализаторе фирмы Netzsch STA 409 в следующих условиях: масса образца 40 мг, тигель платиново-иридиевый, нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в среде гелия. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для характеристики термического разложения использовали следующие показатели: $T_{\text{макс}}$ – температура максимальной скорости разложения, $V_{\text{макс}}$ – скорость разложения в точке перегиба. Потерю массы Δm рассчитывали в интервалах температур наиболее интенсивного разложения образца.

¹³С ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировались на приборе Bruker Avance III 300 WB с использованием стандартной методики кросс-поляризации с

вращением под магическим углом и развязкой от протонов (CPMAS) при частоте 75 МГц. Время контакта 1500 мкс, накопление 4096 сканов, задержка между сканами 2 с, частота вращения образца 5 кГц. Для получения количественных данных спектры моделировали при помощи программы Dmfit. На спектрах определены диапазоны, соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, м.д.: 170–148 – ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода ($C_{\text{ар}}O$); 148–93 – С- и Н-замещенные ароматические атомы углерода ($C_{\text{ар}} + CH_{\text{ар}}$); 65–0 – атомы углерода алкильных фрагментов ($C_{\text{алк}}$). Степень ароматичности $f_a = C_{\text{ар}} + CH_{\text{ар}} / C_{\text{ар}} + CH_{\text{ар}} + C_{\text{алк}}$.

Для оценки спекаемости исследованных образцов угля определяли индекс свободного вспучивания SI (ГОСТ 20330–91), индекс Pora RI (ГОСТ 25543–88), толщину пластического слоя y (ГОСТ 1186–87).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты технического анализа и элементный состав изученного образца угля приведены в табл. 1. Видно, что уголь среднезольный ($A^d = 10.2\%$) и малосернистый ($S_{\text{т общ}}^d = 0.5\%$).

Для определения степени углефикации и вещественного состава органической массы угля проведен петрографический анализ. Установлено, что содержание витринита составляет 51.0%, семивитринита – 8.0%, инертинита – 41.0%, суммы отошающих компонентов ΣO_K – 46.0%. Показатель отражения витринита $R_{o,r}$ равен 1.0%, стандартное от-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика исследованных образцов угля

Плотность фракции, г/см ³	Технический анализ, %			Элементный состав, % на daf				Атомное отношение	
	W^a	A^d	V^{daf}	$S_{\text{т общ}}^d$	С	Н	(O + N + S)	Н/С	О/С
Исходный образец	1.1	10.2	26.7	0.3	88.6	5.3	6.1	0.72	0.05
>1.5	0.5	30.9	21.5	0.3	89.2	4.8	6.0	0.65	0.05
1.4–1.5	0.5	16.7	23.3	0.3	88.8	5.0	6.2	0.68	0.05
1.3–1.4	0.5	7.5	25.6	0.3	88.7	5.1	6.3	0.69	0.05
<1.3	0.4	2.5	30.2	0.2	87.7	5.6	6.7	0.77	0.06

Примечание. W^a – влага аналитическая, A^d – зольность, V^{daf} – выход летучих веществ, $S_{\text{т общ}}^d$ – общая сера.

ТАБЛИЦА 2

Химический состав золы исследованных проб угля, мас. %

Плотность фракции, г/см ³	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	I ₀
Исходный образец	31.4	26.9	7.1	21.7	2.0	1.2	2.2	0.6	0.3	6.6	0.58
>1.5	28.3	22.9	10.1	30.8	3.3	0.3	2.0	0.8	0	1.6	0.92
1.4–1.5	36.4	28.3	5.2	19.4	1.9	0.6	2.3	0.8	0.1	4.8	0.46
1.3–1.4	42.3	32.5	4.2	7.8	1.1	1.4	2.9	0.7	0.2	7.0	0.22
<1.3	43.3	34.3	3.8	4.0	1.0	3.7	3.5	0.6	1.2	4.6	0.17

Примечание. I₀ – индекс основности зольного остатка, равный $Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O/SiO_2 + Al_2O_3$.

клонение $\sigma_R = 0.06\%$. По совокупности технологических параметров ($R_{o,r}$, ΣOK , V^{daf} , характер тигельного остатка) в соответствии с ГОСТ 25543–88 исследованный уголь относится к технологической марке КСН (коксовый слабооспекающийся низкотемпературный).

Химический состав золы исследованного образца угля приведен в табл. 2. Видно, что зольный остаток содержит все основные соединения золообразующих элементов. Величина $I_0 < 1$, т. е. зола низкоосновная. Соотношение оксидов кремния и алюминия в зольном остатке низкое ($SiO_2/Al_2O_3 = 1.17$) и свидетельствует о том, что в минеральной части угля присутствует глинистый материал, который представлен преимущественно каолинитом [4]. В зольном остатке следует отметить высокое содержание оксида кальция, что указывает на повышенное содержание карбонатов в минеральной части угля. Термогравиметрический анализ угольного образца по-

казал, что в высокотемпературной области на кривой ДТГ имеется максимум потери массы при температуре 740 °С (рис. 1). Вероятно, это связано с разложением карбонатного минерала в виде анкерита $[(Mg,Fe)CO_3 \cdot CaCO_3]$ [4, 5].

При разделении угля в тяжелых органических жидкостях с различной плотностью получены следующие данные по выходу фракций, %: более 1.5 г/см³ – 16.0, 1.4–1.5 г/см³ – 10.9, 1.3–1.4 г/см³ – 33.3, менее 1.3 г/см³ – 39.8.

Результаты технического и элементного анализа фракций угля (см. табл. 1) показывают, что самая легкая фракция (плотность <1.30 г/см³) характеризуется минимальной зольностью (2.5 %) и сернистостью, повышенным выходом летучих веществ (30.2 %). Спекшийся углеродный остаток тигельной пробы указывает на повышенное содержание в ней витринитовых компонентов.

По мере повышения плотности жидкости зольность и сернистость угольных фракций возрастают. Промежуточные фракции угля (1.30–1.50 г/см³), как правило, содержат максимальные количества фюзенизированных компонентов, характеризуются более высоким содержанием углерода и меньшим содержанием водорода и кислорода (см. табл. 1). Наиболее тяжелая фракция (плотность более 1.50 г/см³) исследованного угля отличается самой высокой зольностью.

Количественный анализ ¹³C ЯМР-спектров (табл. 3) фракций угля свидетельствует о том, что в составе их органического вещества преобладают ароматические фрагменты. Их доля, определяемая показателем степени ароматичности f_a , изменяется от 0.64 до 0.79 с ростом плотности фракций угля.

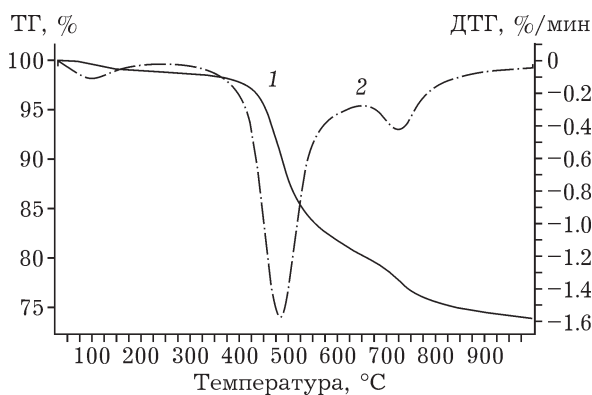


Рис. 1. Термогравиметрические кривые исследованной пробы угля разреза Ольжерасский: 1 – потери массы ТГ, 2 – скорости потери массы ДТГ.

ТАБЛИЦА 3

Параметры фрагментного состава образцов углей по данным ^{13}C ЯМР-спектров

Плотность фракции, г/см ³	Распределение атомов углерода, отн. %			f_a
	$\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$	$\text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}}$	$\text{C}_{\text{алк}}$	
	Диапазон резонансного поглощения, м. д.			
	170–148	148–93	65–0	
Исходный образец	3.27	74.19	22.54	0.77
>1.5	2.49	76.64	20.87	0.79
1.4–1.5	2.78	75.83	21.39	0.78
1.3–1.4	3.48	71.97	24.55	0.75
<1.3	3.31	61.71	34.98	0.64

Примечание. f_a – степень ароматичности, равная $\text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}} / \text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}} + \text{C}_{\text{алк}}$.

ТАБЛИЦА 4

Результаты термогравиметрического анализа исследованных проб угля

Плотность фракции, г/см ³	$T_{\text{макс}}$, °C	$V_{\text{макс}}$, %/мин	Δm , мас. % при температурах, °C					
			20–200	200–300	300– $T_{\text{макс}}$	$T_{\text{макс}}$ –650	650–800	20–1000
Исходный образец	483	1.50	1.1	0.3	7.3	10.2	5.1	26.4
>1.5	496	1.17	0.7	0.3	6.8	7.6	13.9	29.2
1.4–1.5	485	1.30	1.0	0.3	6.9	9.2	5.8	25.0
1.3–1.4	485	1.48	1.0	0.4	7.5	10.1	3.6	24.4
<1.3	483	1.85	1.1	0.3	9.1	11.5	3.3	26.4

Примечание. $T_{\text{макс}}$ – температура максимального разложения; $V_{\text{макс}}$ – максимальная скорость потери массы в интервале основного разложения; Δm – потеря массы в соответствующем температурном интервале.

Результаты термогравиметрического анализа (табл. 4) показывают, что с ростом плотности фракций угля повышается температура максимума основного разложения органической массы углей ($T_{\text{макс}}$) и уменьшается скорость процесса деструкции ($V_{\text{макс}}$). При этом выявлена корреляционная связь между максимальной скоростью потери массы и содержанием углерода в алкильных группах, а также показателем ароматичности f_a фракций угля (рис. 2).

Полученные данные позволяют сделать предположение, что фракции исследованного угля, характеризующиеся наибольшей ароматичностью, обогащены фюзенизированными компонентами. В то же время компоненты с повышенной долей алифатической составляющей содержат в большей мере гелифицированные витринитовые вещества и, следовательно, должны различаться по технологическим свойствам.

Известно, что показатели спекаемости углей (толщина пластического слоя y , индекс

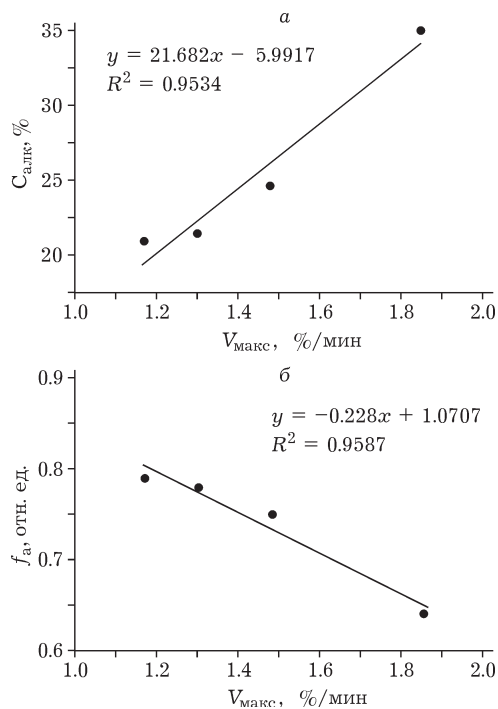


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости потери массы $V_{\text{макс}}$ от содержания углерода в алкильных группах $\text{C}_{\text{алк}}$ (а) и показателя ароматичности f_a (б) для фракций угля.

ТАБЛИЦА 5

Показатели спекаемости исследованных образцов углей

Плотность фракции, г/см ³	SI	RI	y, мм
Исходный образец	2.0	16.0	8
>1.5	1.0	1.0	1
1.4–1.5	1.5	10.0	6
1.3–1.4	2.0	15.8	8
<1.3	5.5	58.6	16

Примечание. SI – индекс свободного вспучивания, RI – индекс Рога, y – толщина пластического слоя.

свободного вспучивания SI, индекс Рога RI, и т. д.) обусловлены наличием спекающих микрокомпонентов углей. При увеличении плотности фракций угля в результате повышения содержания фюзенизированных компонентов показатели спекаемости снижаются. Экспериментальные данные (табл. 5) хорошо согласуются с этим заключением, поскольку с ростом плотности фракций угля снижаются значения показателей SI, RI и y.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере угля технологической марки КС, добываемого на разрезе Ольжерасский (Кузбасс), проведена оценка вещественного состава методом фракционирования по плотности. Разделение производили в смеси ССl₄ и бензола при убывающей плотности растворов, равной 1.50, 1.40 и 1.30 г/см³. Установлено, что наименьшей зольностью обладает самая легкая фракция ($d < 1.30$ г/см³), а наиболее минерализована фракция с плотностью более 1.50 г/см³.

Количественный анализ ¹³С ЯМР-спектров фракций угля свидетельствует о том, что в

их составе преобладают ароматические фрагменты, доля которых, характеризуемая показателем степени ароматичности f_a , изменяется с увеличением плотности фракций угля от 0.64 до 0.79.

Совокупность полученных аналитических данных позволяет утверждать, что наиболее ароматичные фюзенизированные компоненты концентрируются во фракциях угля с плотностью более 1.40 г/см³. Витринитовые гелифицированные вещества в максимальных количествах содержатся во фракциях угля с плотностью менее 1.30 г/см³.

Таким образом, с практической точки зрения в результате направленного обогащения углей малоценных марок за счет перераспределения мацеральных компонентов возможно получение концентратов повышенной технологической ценности для использования, например, в коксохимическом производстве.

При выполнении физико-химических методов анализа использовалось оборудование Центра коллективного пользования КемНЦ СО РАН. Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП КемНЦ СО РАН и ИУХМ СО РАН за помощь в выполнении и обсуждении результатов анализов: М. Ю. Климович (анализ золообразующих элементов), Т. Г. Вычиковой (элементный состав), В. А. Зубакиной (спекающие свойства углей).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Артемьев В. Б., Еремин И. В., Гагарин С. Г. Петрография углей и их эффективное использование. М.: Недра, 2000. 334 с.
- 2 Золотухин Ю. А., Патрушев А. Н., Салтанов А. В. // Уголь. 2001. № 12. С. 60.
- 3 Гайниева Г. Р., Наймарк М. М., Завалишин Д. А. // Кокс и химия. 2005. № 11. С. 10.
- 4 Шпирт М. Я., Клер В. Р., Перциков И. З. Неорганические компоненты твердых топлив. М.: Химия, 1990. 240 с.
- 5 Агроскин А. А., Гончаров Е. И., Макеев Л. А. // ХТТ. 1970. № 6. С. 29.