

В.С.Білецький

д.т.н., проф. Донецького національного технічного університету

КОКСІВНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕМАСЛЯНИХ АГРЕГАТИВ

В статті описані коксівні властивості вугільних агрегатів, які одержані в процесі селективної масляної агрегації вугілля. Сформульовані умови за яких вугільний агломерат має вищі коксівні властивості. Зроблено висновок, що масляна агломерація вугілля може бути застосована в процесах зневоднення і гідравлічного транспортування коксівного вугілля.

В статье описаны коксующие свойства угольных агрегатов, которые получены в процессе селективной масляной агрегации угля. Сформулированы условия при которых угольный агломерат имеет лучшие коксующие свойства. Сделан вывод, что масляная агломерация угля может быть применена в процессах обезвоживания и гидравлической транспортировки коксующегося угля.

In article are described properties of coal aggregates, which got during selective oil aggregation of coal, as coking object. Formulated the conditions attached to which coal agglomerate has better coke properties. Made a conclusion, that oil coal agglomeration can be employed in dewatering processes and hydraulic transport of coke coal.

Ключові слова: коксівне вугілля, вуглемасляний агломерат, гранулят, коксівні властивості.

1. Процес селективної агрегації вугілля та його продукти

Селективна масляна агрегація (СМА) вугілля поєднує сукупність процесів структурування тонкої полідисперсної вугільної фази у водному середовищі за допомогою масляних реагентів. В основі процесів селективної масляної агрегації вугілля лежить механізм адгезійної взаємодії олеофільної вугільної поверхні з маслами, в результаті якого досягається її селективне змочування і агрегування в турбулентному потоці води. Гідрофільні часточки, не змочувані маслом до складу агрегатів не входять, що дозволяє виділяти їх у вигляді породної суспензії.

В залежності від режимних параметрів, технологічної схеми, досягаемого результату, зокрема, виду продукту агрегації виділяють масляну грануляцію (МГ), агломерацію (МА) та флокуляцію (МФ)[1]. При грануляції та агломерації в процес втягуються зерна вугілля до 3-5 мм, а при флокуляції - не більше 0,1-0,2 мм. Гранулят являє собою моно- або полідисперсний сипучий продукт, складений з шаровидних і овальних гранул крупністю від 0,5-0,7 мм до 7-10 мм (рис. 1). Агломерат (див. рис. 2) - це частково згранульоване полідисперсне вугілля представлене вуглемасляними комплексами крупністю від 0,2-0,3 мм до (1,1-1,3) $d_{\max}$ ($d_{\max}$ - максимальний діаметр вугільного зерна). Флокули - пухкі

або ущільнені вуглезв'язуючі комплекси крупністю не більше 0,2-0,3 мм. Питомі витрати масла-зв'язуючого взяті на 1000 см²/г зовнішньої поверхні вугілля ($S_{\text{пит.}}$) при грануляції складають 8...12 мас.% від сухої маси вугілля, при агломерації - 2...3 мас. %, флокуляції - 0,2...0,5 мас.%. Абсолютні значення витрат масла сильно залежать від параметра $S_{\text{пит.}}$ та в'язкості зв'язуючого і коливаються в таких межах: для грануляту - 8...10 - 40÷50 мас.%; агломерату - 2...7 мас.%; флокуляту - 0,5...2 мас.%.

Узагальнення результатів виконаних досліджень [2] вугільних агрегатів та ~200 аншліфів агломератів, гранул, флокул дозволили виділити такі *основні типи структур* вугільних агрегатів:

I - ущільнені утворення, характерні наявністю тонких граничних плівок зв'язуючого між окремими зернами;

II - структури з ввігнутими менісками зв'язуючого між зернами вугілля на поверхні агрегату;

III - краплі зв'язуючого, заповнені вугільними зернами;

IV - пухкі утворення (скупчення) вугільних зерен зв'язані місточками зв'язуючої речовини.

На рис. 3 представлені світлини аншліфів та малюнки основних структурних типів вугільних агрегатів, виконані з окуляру мікроскопів МБС-9, НЕОРНОТ-21. В табл. 1 подані їх основні фізико-хімічні характеристики.

Таблиця 1. Основні фізико-хімічні характеристики вуглемасляних агрегатів

Тип структури	Крупність вихідного вугілля	Масова частка мазуту в агрегатах $Q'_M, \%$	Діаметр агрегатів $d_a, \text{мм}$	Межа міцності агрегатів за пенетраційним методом $P_p, 10^{-3} \text{ Н}$
I	0 - 1,0	1 - 3	0,3 - 1,2	2,5 - 3,3
	0 - 1,0	5 - 7	0,2 - 0,4	2,5 - 3,0
II	0 - 1,0	8 - 15	0,5 - 3,0	1,6 - 1,9
	0 - 0,1	20 - 25	0,5 - 3,0	1,4 - 1,7
III	0 - 1,0	понад 20	1 - 5	1,2 - 1,4
	0 - 0,1	понад 30	1 - 5	1,1 - 1,3
IV	0,3 - 1,0	4 - 5	0,4 - 2,0	-

Таблиця 1, продовження

Тип структури	Пластична міцність речовини агрегату $P_m, \text{кг/см}^2$	Липкість до фторопласту $L_3, \text{г/см}^2$	Частка поверхні гранул покрита мазутом %
---------------	--	--	--

I	3,5 - 4,5	1,5 - 2,5	60 - 79
	2,5 - 3,8	3,0 - 4,0	58 - 76
II	1,2 - 1,5	18 - 20	86 - 95
	1,1 - 1,4	22 - 28	до 95
III	0,7 - 0,8	10 - 15	100
	0,6 - 0,7	10 - 15	100
IV	1,8 - 2,0	2 - 3	40 - 44

Агрегати I типу (гранули, агломерати, флокули) характеризуються практично повною відсутністю зв'язуючого в об'ємному стані, зв'язком вугільних зерен по масляним плівкам товщиною 1-3 мкм, максимальною пластичною міцністю речовини агрегату, низькою липкістю та неповним покриттям масляним реагентом поверхні агрегатів. Характерна особливість більшості гранул та агломератів I типу - чітко виражена будова „центр-оболонка“.

Агрегати III типу (гранули) містять зв'язуюче головним чином в об'ємному стані. Пластична міцність цих агрегатів мінімальна, липкість максимальна, всю поверхню покриває масляна фаза.

Агрегати II типу (гранули) займають проміжне положення між агрегатами I та II типу. Ці агрегати мають середню пластичну міцність, нестабільну липкість, яка залежить від частки зв'язуючого в агрегаті, і практично повністю покриті маслом-зв'язуючим.

Характерна особливість *структур IV типу* (гранули, агломерати) - місточковий зв'язок вугільних зерен. Це можуть бути рідинні місточки, місточки з твердіючого або пастоподібного зв'язуючого. Ці структури характерні малою пластичною міцністю, низькою липкістю і невеликим ступенем покриття агрегатів реагентом.

На основі досліджень [1-8] можна зробити висновок, що агрегатоутворюючими в структурах II типу виступають головним чином капілярні сили на поверхні агрегату, в структурах III типу - сила поверхневого натягу крапель зв'язуючого, I та IV типу - сила зчеплення через масляні плівки та місточки зв'язуючого.

2. Дослідження коксування вуглемасляних агрегатів

Обширні вітчизняні та закордонні лабораторні дослідження, стендові та промислові випробовування, експлуатація на вуглезбагачувальних фабриках підтверджують такі основні технічні можливості процесів СМА вугілля маслом: I. збагачення тонкодисперсного вугілля ($\leq 0,1 \dots 0,2$ мм) зольністю до 60-70% при концентрації суспензії від 400-500 до 50-70 г/л з одержанням концентрату стабільної зольності в межах 5-20% і відходів зольністю 75-85% та більше; II. знесірчування вугілля за рахунок видалення піритної сірки на 70-80%; III. зневоднення вугілля до вологості 7-15%; IV. облагороджування вугільної маси, яке полягає в „консервації“ вугілля в агрегатах, що різко зменшує окиснення, розмокання, набухання вугілля, підвищує його стійкість до

механічних впливів, практично ліквідує пилоутворення [1-5, 8-13]. В практиці обробки коксівного вугілля відоме довготривале (декілька років) застосування процесу СМА для зневоднення і облагороджування вугілля перед його коксуванням на Губагінському КХЗ [14, 15, 17].

Особливий інтерес викликають коксівні властивості вуглемасляних агрегатів.

Лабораторні, напівпромислові та промислові дані, одержані рядом авторів, свідчать про загальну тенденцію покращення коксуючих властивостей шихти після її масляної агрегації. Зокрема, авторами [14, 16, 17-21] зафіксовано підвищення якості коксу за структурною міцністю і зольністю, збільшення виходу рідких продуктів коксування та продуктивності коксової печі. Тільки в деяких випадках [18] спостерігається невелике зменшення міцності коксу, що може бути пояснено невідповідністю масляного реагенту і складу шихти або великою кількістю реагенту.

Нами (в роботі брали участь також А.Гребенюк, І.Дідовець, Т.Джакелі, С.Устиновська, А.Єлішевич) було проведено дослідження коксівних властивостей вугільної шихти (крупність 0 - 6 мм; $A_k^d = 8,2\%$; $V^r = 26,0\%$; $W_{tk}^r = 7\%$), яка транспортувалася в стендовій гідротранспортній установці типу «тор» при масовій концентрації гідросуміші 50% на відстань 450 км [22, 23]. Ці умови, зрозуміло, є жорсткими за рахунок негативного впливу на спікливість шихти і якість коксу факторів гідротранспорту. Вихідна шихта, агломерована ($Q_m = 2,5$ мас.%, мазут М100) та неагломерована шихта після гідротранспорту в турбулентному режимі при $V = 1,4 - 1,7$ м/с, $pH = 7,7$, тиску у трубопроводі $2 \cdot 10^5$ Па, $t_c = 18 - 25^\circ C$ зневоднювалася в центрифугі НОГШ - 325, просувалася до вологості 7% і піддавалася ящичному коксуванню в камері коксування промислової батареї (Донецький КХЗ). Результати дослідження (табл. 2) показують значне погіршення якості коксу після гідротранспортування неагломерованої шихти. Агломерація шихти в структури І типу зменшує цей вплив. Зокрема, за показниками М25 та М10 кокс з агломерованої шихти краще ніж вихідний.

Таблиця 2

Результати ящичного коксування шихт

Об'єкт дослідження	Дробимість М25	Розтирає мість М10	$W_{tkc}^r, \%$	A_{kc}^d	Щільність дійсна г/см ³	Пористість %
Вихідна шихта	87	6,0	2,43	12,10	1,66	35,20
Шихта після гідротранспортування: — неагломерована	82,8	6,8	1,10	12,75	1,80	43,80
— агломерована	93,0	3,9	0,97	12,00	1,86	43,40

Закордонні дослідження коксування вуглемасляних структур в основному фрагментарні. Тільки Н.Брауном, Г.Рігбі та Т.Калькоттом проведено ґрунтовне

дослідження коксівних властивостей вугілля вилучаємого з гідротранспортуємої суспензії методом масляної агломерації [8], на якому слід зупинитися докладніше. Було проведено три серії дослідів: **I серія.** Коксували вугілля вилучене з гідросуміші, після транспортування по вуглепроводу, методом СМА. **II серія.** Коксували те ж вугілля без агломерації, але з еквівалентними добавками масляних агентів, застосованих в процесі СМА (гас, дизельне масло, коксовий дьоготь). **III серія.** Коксували те ж вугілля, але без агломерації і масляних добавок.

Умови і результати досліджень були такі:

I серія. Гідротранспорт здійснювали по замкненій схемі в трубопроводі діаметром 50 мм і довжиною 100 м. Перед гідротранспортом вихідне вугілля 9 - 10 мм подрібнювали мокрим способом у млині з добавкою масляного агенту, $Q_m = 10$ мас.%. В результаті одержували вуглемасляний гранулят крупністю 1 мм, який відокремлювали від відходів на клиновидному ситі з чарункою 0,5 мм, змішували його з водою і транспортували по кільцевому вуглепроводу на 15 км при $V_c = 2$ м/с. Сконгломерований під час гідротранспорту до крупності 2-3 мм гранулят відокремлювали від води на ситі і коксували. Аналіз одержаних результатів показує, що:

- тривалість коксування грануляту більша ніж незгранульованого вугілля (очевидно, це наслідок наявності масла і підвищеної вологості гранул);
- різні масла по різному виливають на коксуємість шихти; високов'язкі збільшують вихід коксу в порівнянні з неагломерованим вугіллем;
- міцність коксу з агломерованої шихти вища ніж із звичайної;

II серія дослідів дозволила встановити, що:

- тривалість коксування омасленої шихти, як і гранульованої більша ніж неомасляної (10% масла подовжує коксування на 2 год, а додаткові 10 % води при $W_{tk}^r = 20\%$ — на 1 год);
- добавка низьков'язких масел (гасу і дизельного масла) практично не змінює, а високов'язкого (дьогтю) помітно збільшує вихід коксу;
- продуктивність коксування при добавці гасу і масла зменшується, а при добавці дьогтю залишається такою ж як і в неомасленої шихті (за рахунок додаткового виходу коксу);
- добавка гасу і дизельного масла мало впливає на міцність коксу, а добавка дьогтю збільшує міцність, хоча й не так сильно як при агломерації дьогтем.

Враховуючи більшу агрегаційну здатність по відношенню до вугілля легких вуглеводневих рідин, але кращі технологічні властивості як об'єкту коксування агрегатів з високов'язким зв'язуючим автори [19] рекомендують процес СМА коксівного вугілля вести в *дві стадії* — спершу на легких, а потім на важких вуглеводнях, причому після першого етапу вважається доцільною регенерація легкого зв'язуючого з поверненням його в процес агломерації.

Висновок зроблений Брауном, Рігбі та Калькоттом зводиться до того, що технологія СМА гідралічно транспортуємого вугілля (двостадійна, або тільки на дьогтю) крім економії коштів на транспортування і збагачення дозволяє на 16% збільшити вихід доменного коксу за рахунок:

- більш високого виходу збагаченого вугілля на 1 т рядового;
- більш високого виходу коксу із агломерату;
- більш низького виходу коксового дріб'язку внаслідок збільшення міцності коксу.

ВИСНОВКИ

1. Виходячи з результатів описаних вище вітчизняних та закордонних дослідів, а також з відомих принципів підбору присадок омаслення шихти, можна рекомендувати для коксування вуглемасляні агрегати I, II та IV структурного типу, виконані на масляних реагентах збагачених конденсованими ароматичними вуглеводнями.
2. Процес селективної масляної агрегації вугілля може бути застосований для зневоднення і облагороджування коксової шихти, а також для збереження коксівних властивостей вугілля, яке піддається дальньому магістральному гідротранспорту.

Література.

1. Білецький В.С., Сергєєв П.В., Папушин Ю.Л. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля. – Донецьк: Грань, 1996, - 264 с.
2. Білецький В.С. Розробка наукових основ і способів селективної масляної агрегації вугілля та вуглевміщуючих продуктів. - Дисертація на здобуття вченого ступеня докт. техн. наук. - Донецьк, 1994, 452 с.
3. Белецкий В.С. Технологические основы рационального использования масляной грануляции для обезвоживания и облагораживания гидравлически транспортируемых углей.- Автореф. диссерт. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Днепропетровск:- 1986. - 17 с.
4. Папушин Ю.Л. Масляная агломерация высокосольного антрацитового топлива. Автореф. диссерт. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Днепропетровск. - 1987. - 16 с.
5. Сергеев П.В. Разработка и внедрение технологии обогащения высокосольных угольных шламов методом масляной селекции. Автореф. диссерт. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. - Днепропетровск: - 1992. - 17 с.
6. Румпф Х. Принципиальные основы и методы гранулирования// Химия и химическая технология - 1959. - № 1. С. 64-91.
7. Rumpf H. Die Wissenschaft des Agglomerierens // Chemie-Ingenieur-Technik. - 1974 - № 1. S. 1-11.
8. Brown N.A., Rigbi G.R., Callcott T.G. Coking behavior of coal recovery from slurry pipelines using a selective agglomeration technique.- Fuel Process Technol.- 1980, 3, №2, p. 101-104.
9. Кейпс С.Е. Новое применение технологии масляной агломерации для обогащения угля, облагораживания низкокачественных топлив и решения экологических проблем // 11-й Международный конгресс по обогащению угля. Токио. 1990. - С. 1-2.
10. Богеншнейдер Б., Беренбек А. и др. Обогащение тонких угольных шламов методом селективной агломерации // Глюкауф. - 1976. № 23. С. 19-25.
11. Харада Т., Мацуо Т. Агломерация у рідинах// Ніхон Когьо Кайсі. - 1982. - № 1134, С. 714-722.
12. Fine coal processing/ Ed Mishra Surendra K., Klimpel Richard R. - Park Ridge., N.J.: Noyes Publ., 1989. - 450 p.
13. Деминерализация углей с помощью технологии агломерации / Саркар Д.Д., Конар Б.Б., Сакха С., Синха А.Р.// 7 Международный конгресс по обогащению угля. Сидней. 1976. - НЗ.
14. Черемонов В.М. Исследование и разработка комплексной технологии обогащения и глубокого обезвоживания угольных шламов с добавкой вязких органических продуктов. Автореф. диссерт. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. - М.: 1973. - 25 с.
15. А.с. 289117 СССР. МКИ С10В 57/12. Способ переработки угольной шихты/ В.М.Черемонов, М.В.Циперович, В.П.Курбатов. ВУХИН. - Заявл. 25.08.67. № 1182688/25-26. Опубл. 08.12.70. Бюл. № 1. - 4 с.

16. Исследование обогащения высокозольных коксующихся углей, промпродуктов и шламов методом масляной агломерации / Саркар Д.Д., Конар Б.Б., Сакха С. и др.// 8 Международный конгресс по обогащению углей. Донецк, 1979. - Д1.
17. Курбатов В.П. Научно-технические направления повышения эффективности обогащения и использования коксующихся углей. Автореф. диссерт. на соиск. учен. степени докт. техн. наук. - Люберцы: ИОТТ, 1984. - 46 с.
18. Rigby G.R., Callcot T.G. Slurry beneficiation and transportation system offers advantages for handling coking coals// Austr. Mining. - 1978, № 2. - p. 18-20.
19. Schmidt J. Beitrag zur Untersuchung der Agglomeratbildung im Rahmen der Agglomerationsflotation unter besonderer Berücksichtigung der Olzusammensetzung// Freibergener Forschung, 1968, A, № 449, S. 73-130.
20. Накамура Тикара. Влияние гранулирования на качество кокса// Тэцу тохаганэ. - 1986, т. 72. № 12. - С. 854.
21. Дипельт В.М., Гофман М.В. К вопросу о механизме взаимодействия органических спекающих добавок с углями в процессе коксования // Научные основы производства кокса, М.: Металлургия, 1967. С. 148-153.
22. Елишев А.Т., Гребенюк А.Ф., Белецкий В.С. Воздействие гидротранспорта на дальние расстояния на технологические свойства коксующегося угля// Кокс и химия. - 1989. № 4. - С. 5-7.
23. Biletskyi V., Sbortshyk M., Shendryk T. Development of the Theory of Coal Selective Oil Agglomeration Process// 69-th Colloid End Surface Science Symposium. Utah. USA. 11-14. 06. 1995 .