

УДК 622.165.16

к.т.н. Русанов И. Ф.,
к.т.н. Куберский С. В.,
к.т.н. Проценко М. Ю.

(ДонГТУ, г. Алчевск, ЛНР, rusanova-2011@inbox.ru)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛУКОКСА ПРИ АГЛОМЕРАЦИИ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ

Рассмотрено получение полукокса из длиннопламенного угля одной из шахт ЛНР при низких температурах. Установлено, что процесс пиролиза 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, прочность полукокса, агломерат, скорость спекания, качество агломерата.

Важной особенностью металлургического производства являются его большая энергоёмкость и разнообразие используемых энергетических ресурсов. Для производства одной тонны проката с учетом предшествующих переделов расходуется до 1,5 тонны топлива, до 500 кВт·ч электроэнергии, свыше 12000 МДж тепловой энергии, до 300 тонн воды, до 2000 м³ сжатого воздуха, до 90 м³ кислорода. В себестоимости металлургической продукции энергозатраты составляют от 25 до 60 %.

Потребление топлива (в % от общего потребления предприятием) основными металлургическими производствами приведено в таблице 1.

Топливо является основным энергоносителем в металлургии. Часть его (около 35 %) поступает на предприятие извне. Основное же количество топлива (65 %) производится на предприятии, в том числе за счёт использования вторичных энергетических ресурсов.

Из потребляемого топлива 45 % составляет твёрдое топливо, 50 % — газообразное и 5 % — жидкое.

Потребителями твердого топлива являются доменное (кокс) и агломерационное (коксовая мелочь КМ и антрацитовый штыб АШ или семечко АС) производства.

Таблица 1
Потребление топлива основными металлургическими производствами

Производство	Потребление, %
Агломерационное	6–7
Коксохимическое	6–7
Доменное	До 50
Сталеплавильное	6–7
Прокатное	10

В настоящее время из-за дефицита спекающихся каменных углей наблюдается нехватка кокса.

В условиях Донбасса пласты таких углей располагаются на больших глубинах (600–1000 и более м), и их добыча из-за значительных затрат становится нерентабельной, что приводит к закрытию значительного количества шахт.

Снижение потребления коксующихся углей может быть достигнуто разными путями. Одним из них является изменение технологии агломерации с переходом на другие виды твердого топлива с полным выводом из шихты КМ и возвращения ее в шихту для производства кокса.

В то же время из-за переизбытка на топливном рынке энергетических углей (марок ДГ, Г), а также бурых углей (по

ГОСТ 25543–2013) угледобывающие предприятия активно ищут новые направления их сбыта [1]. 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. Одним из направлений улучшения потребительских свойств энергетических углей является их предварительный низкотемпературный пиролиз при температурах 300–600 °С [2].

При нагреве в указанном интервале температур некоксующиеся угли интенсивно отдают летучие вещества и низкотемпературные смолы. При этом они теряют способность плавиться и образуют непрочный спекшийся продукт — полукокс.

Получению и использованию полукокса в различных производствах, в том числе и в черной металлургии, уделяется большое внимание. Однако при производстве железорудного агломерата он применялся лишь в опытных спеканиях [3, 4]. При этом полукокс получали из бурых углей.

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 углей Донбасса приходится на долю длиннопламенных углей. Это объясняется тем, что в последние годы разведаны перспективные площади углей указанной марки.

Поэтому в данной работе были поставлены следующие основные задачи: исследовать температурный режим низкотемпературного пиролиза углей Донбасса марки

ДГ, провести опытные спекания агломерата с заменой коксовой мелочи полученным полукоксом, наметить задачи дальнейших исследований.

Для получения качественного топлива из углей низкой степени метаморфизма целесообразно проводить их полукоксование — нагрев до температуры 500–600 °С без доступа воздуха с целью снижения содержания летучих веществ. В полукоксе по сравнению с исходным углем выше содержание углерода и золы, а теплота его сгорания составляет 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 полукокса. Их описание, сравнение свойств полукокса из Российских и зарубежных малометаморфизованных углей различных месторождений, а также области их применения сделаны авторами работ [3, 4 и др.].

В работе [4] 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 [5], термические превращения угля начинаются при температуре около 200 °С. 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 при этом в стабильные системы. 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) завершаются при температуре около 550 °С. При 550 °С остаётся твёрдый остаток — полукоксы, поэтому процесс термической переработки, заканчивающийся при температуре 500–550 °С, обычно называют полукоксованием.

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 она 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 ДГ в лаборатории кафедры МЧМ ДонГТИ проведены специальные исследования.

При исследовании использовался уголь крупностью менее 3 мм со средней круп-

ностью 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 исследований в лаборатории Донбасского государственного технического института (ДонГТИ) 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 подносились зажженная лучина. При этом выделяющиеся летучие вещества загорались и горели до их полного удаления из угля. После прекращения горения летучих лодочка извлекалась из печи, охлаждалась на воздухе и взвешивалась.

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

Опыты проводились в интервале температур от 300 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 неизменной.

При нагреве проб до температуры 350 °С наблюдалось 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 менее 5 мм (мелкий уголь) и 10–15 мм (крупный уголь) нагревали до температуры 600 °С в металлическом стакане высотой 250 мм и диаметром 110 мм. Масса единичной пробы составляла около 0,5 кг. Общая масса полукокса, полученного из одной фракции, равнялась 2 кг.

Для фиксации изменения температуры по диаметру стакана после засыпки угля в его слой устанавливались три термодатчики: две на расстоянии около 10 мм от стен стакана и одна в центре. Затем стакан помещался в разогретую до 600 °С печь.

Температурный режим нагрева угля не регулировался, но для обеих фракций он имел одинаковый характер.

В течение 24–26 мин уголь разогревался до температуры 120–150 °С. При этом разница между температурами угля около стен и в центре постепенно увеличивалась и достигла 60–70 °С. Такая разница сохранялась практически до конца выделения летучих веществ и низкотемпературных смол. Скорость нагрева мелкого угля составляла около 12,5 °С/мин, а крупного — около 11,0 °С/мин.

При температуре у стен стакана, равной 320 °С, в обоих случаях произошло самовозгорание летучих. Горение летучих прекратилось после выравнивания температур у стен и в центре стакана при 550 °С.

Скорость удаления летучих из мелкого угля составляла 8,6 г/мин, а из крупного — 6,1 г/мин.

Визуальное сравнение полученных твердых остатков (полукокс) после пи-

ролиза угля показало, что твердый остаток после полукоксования угля фракцией 10–15 мм имеет большее зерно и большую пористость по сравнению с твердым остатком полукокса, полученного из фракции 0–5 мм (рис. 1).

В то же время полукокс, полученный из мелкого угля, был крупнее, однороднее по крупности и более прочный. В среднем куски полукокса из мелкого угля выдерживали нагрузку при раздавливании на прессе около 7 кг/кусок, а из крупного угля — около 4 кг/кусок.

Несмотря на разницу в нагрузке на раздавливание отдельных кусков полукоксов из мелких и крупных углей при их дроблении в щековой дробилке с размером щели, равным 3 мм, получены продукты практически одинакового ситового состава.

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

Кроме того, анализ условий, при которых происходит образование полукокса, позволяет утверждать, что может быть разработана такая технология получения полукокса, при которой не требовалась бы его дополнительная подготовка перед вводом в агломерационную шихту.

Опытные спекания агломерата с заменой коксовой мелочи полученным полукоксом проведены в агломерационной лаборатории кафедры «Металлургия черных металлов» ДонГТИ.

Спекания проводились в металлической лабораторной чаше диаметром 150 мм и высотой 400 мм по обычной методике, включающей составление шихты, ее смешивание, увлажнение и окомкование, загрузку в чашу, зажигание и спекание.

Состав шихты в базовом и опытном вариантах спекания агломерата, когда в качестве топлива использовались коксовая мелочь (КМ) и полученный полукокс соответственно, был одинаковым. Для исключения влияния ситового состава топлива на ход спекания агломерата и его качество в обоих вариантах использовалась искусственно составленная смесь отдельных фракций, взятых в соотношении, обеспечивающем среднюю крупность, равную 1,3 мм, при коэффициенте вариации размера кусков 0,8. Расчет ситового состава топлив проводился в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [6].

Спеченный агломерат в обоих вариантах был в меру оплавленный и имел характерный металлический блеск. По внешнему виду (рис. 2) агломераты идентичны. Выход годного агломерата размером более 10 мм составил 79 и 78 % соответственно.

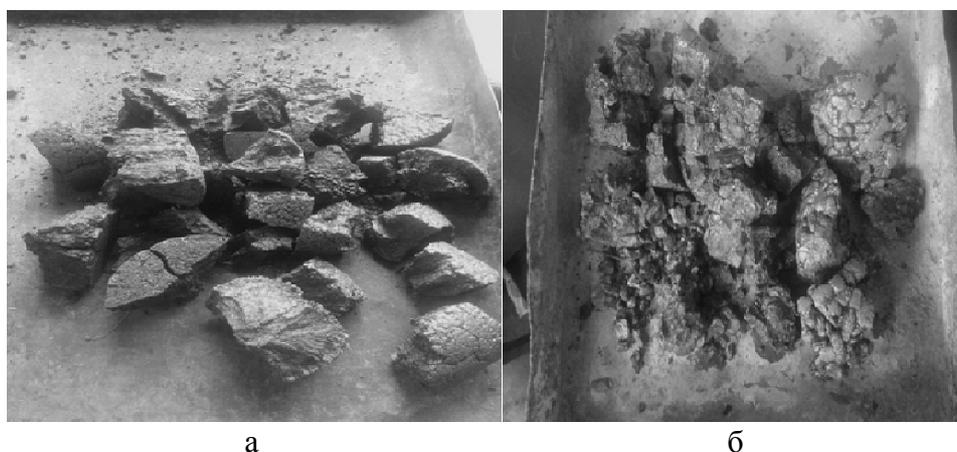


Рисунок 1 Твердый остаток после полукоксования угля фракции 0–5 мм (а) и фракции 10–15 мм (б)

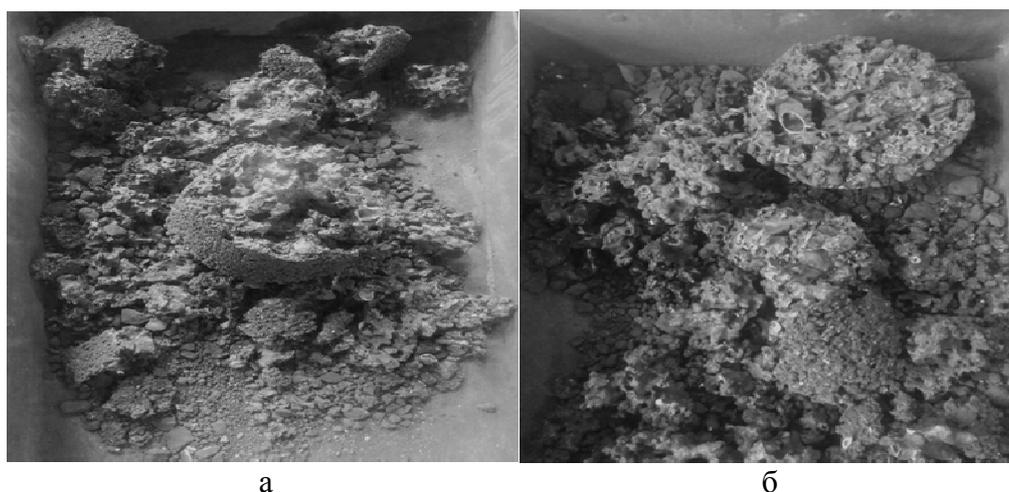


Рисунок 2 Агломерат, спеченный с разным видом топлива:
а — с КМ; б — с полукоксом

Как следует из термограмм, представленных на рисунке 3, температура зажигания полукокса меньше, чем коксовой мелочи. В результате скорость перемещения тепловой волны в спеканиях с полукоксом выше. В то же время максимальная температура в слое практически не зависела от вида топлива и составляла около 1350 °С.

Вертикальная скорость спекания с полукоксом составила 20 мм/мин, а с коксовой мелочью — около 17 мм/мин. В результате производительность установки возросла почти в 1,2 раза.

В таблице 2 приведены результаты определения ситового состава опытных агломератов.

Как следует из данных таблицы 2, по ситовому составу спеченные агломераты отличаются незначительно. Средняя крупность агломерата, спеченного с полукоксом, составила 21,5 мм, а с коксовой мелочью — 21,1 мм. При этом агломерат, по-

лученный с использованием полукокса, был более однороден по ситовому составу. Коэффициент вариации размера кусков составил 0,83 против 0,92.

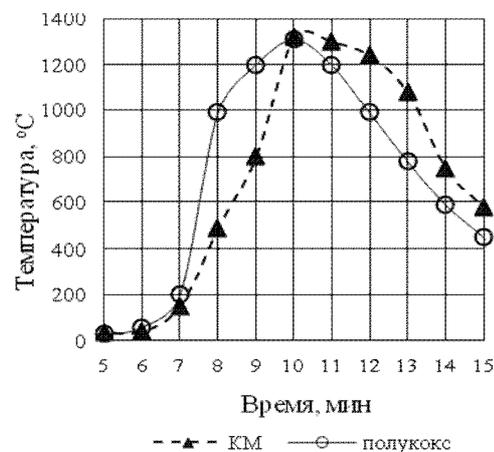


Рисунок 3 Изменение температуры слоя шихты во время спекания в средней по высоте его части

Ситовый состав агломератов

Таблица 2

Вид топлива	Содержание, % фракции							
	>20	10–20	7–10	5–7	3–5	1,5–3	0,4–1,5	<0,4
КМ	54,29	24,56	8,14	3,85	3,11	2,96	2,66	0,44
Полукокс	58,58	19,42	6,15	5,18	3,56	2,91	3,56	0,65

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что полукокс, полученный из длиннопламенных углей Донбасса, может рассматриваться как эффективный заменитель коксовой мелочи. При этом следует ожидать увеличения производительности агломашии при неизменном качестве агломерата.

В дальнейшем необходимо провести исследования для определения оптимальной крупности полукокса, позволяющей исключить из технологического процесса стадию дробления агломерационного топлива для получения качественного агломерата при одновременном повышении производительности.

Библиографический список

1. Минерально-сырьевая база угольной промышленности России [Текст]. В 2-х т. Т. 1. Состояние, динамика, развитие / Н. Н. Балмасов [и др.] ; под ред. А. Е. Евтушенко, Ю. Н. Мальшиева. — М. : Издательство Московского государственного горного университета, 1999. — 648 с.
2. Петрушов, С. Н. Анализ применимости углей с высоким выходом летучих при агломерации [Текст] / С. Н. Петрушов, И. Ф. Русанов, Н. В. Русанова // Сборник научн. трудов ДонГТУ. — 2011. — Вып. 41. — С. 94–98.
3. Применение буроугольных полукокс в металлургии: технологическая и экономическая оценка [Текст] / Г. В. Галевский, А. Е. Аникин, В. В. Руднева, С. Г. Галевский // Науч.-техн. ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Металлургия и материаловедение. — 2016. — № 2 (243). — С. 114–123.
4. Свойства и применение искусственных твердых углеродистых материалов в металлургии [Текст] / А. Е. Аникин, Г. В. Галевский, В. В. Руднева [и др.] // Металлургия: технологии, инновации, качество : труды XXI международной научно-практической конференции. В 2-х ч. Ч. 1 / под ред. Е. В. Протопопова. — Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2019. — С. 119–124.
5. Химия и переработка угля [Текст] / под ред. д-ра х.н. проф. В. Г. Липовича. — М. : Химия, 1988. — 336 с.
6. Русаков, П. Г. Обобщенные характеристики ситового состава неоднородного сыпучего материала [Текст] / П. Г. Русаков, И. Ф. Русанов // Заводская лаборатория. — 1990. — № 2. — С. 68–69.

© Русанов И. Ф.
© Куберский С. В.
© Проценко М. Ю.

Рекомендована к печати к.т.н., доц., зав. каф. ОМДиМ ДонГТИ Денищенко П. Н., зам. нач. ЦЛК филиала № 12 ЗАО «Внешторгсервис» АМК Тарасовым В. Н.

Статья поступила в редакцию 24.09.2021.

**PhD in Engineering Rusanov I. F., PhD in Engineering Kuberskiy S. V.,
PhD in Engineering Protsenko M. Yu. (DonSTI, Alchevsk, LPR, rusanova-2011@inbox.ru)**
**PROSPECTS FOR THE USE OF SEMI-COKE IN THE AGGLOMERATION OF IRON ORE
RAW MATERIALS**

The production of semi-coke from long-flame coal from one of the LPR mines at low temperatures is considered. It is determined that the pyrolysis process begins at a temperature of about 350 °C and at a temperature of about 600 °C coal is coked to form a fragile semi-coke. The strength of the resulting semi-coke depends on the size of the initial coal. After low-temperature pyrolysis of coal, the resulting semi-coke can be considered as a substitute for coke fines during agglomeration of iron ore raw materials.

Key words: coal, semi-coke, low-temperature pyrolysis, course of the pyrolysis process, strength of the semi-coke, agglomerate, sintering rate, agglomerate quality.