

УДК 662.741.3.022

DOI: 10.15372/KhUR20180604

Оценка коксуюемости углей по показателям петрографического состава

А. Н. ЗАОСТРОВСКИЙ¹, Н. А. ГРАБОВАЯ¹, Н. И. ФЕДОРОВА¹, Е. С. МИХАЙЛОВА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: *catalys01@rambler.ru*

²Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: *IsmagilovZR@iccms.ru*

Аннотация

Изучены петрографические характеристики пластово-промышленных проб газовых углей, отобранных с различных шахт Кузнецкого бассейна. С применением рефлектоGRAMМного анализа выявлены петрографические особенности, определяющие коксуюемость углей в процессе высокотемпературного коксования. Сделана дополнительная оценка физико-химических свойств углей, по результатам которой значительные запасы газовых углей могут найти применение в качестве ценного сырья для коксохимической отрасли.

Ключевые слова: газовый уголь, петрографический анализ угля, показатель отражения витринита, матералы угля, рефлектоGRAMМа, коксуюемость угля

ВВЕДЕНИЕ

Под коксуюемостью понимают способность угля образовывать при нагревании без доступа воздуха кусковой кокс определенной крупности и прочности.

Попытка установить взаимосвязь между петрографическим составом углей и их технологическими особенностями впервые была предпринята З. В. Ергольской [1]: помимо известных параметров коксуюемости углей, т. е. толщины пластического слоя и выхода летучих веществ, был предложен новый параметр – содержание гелифицированных веществ (ΣV).

“Гелифицированное вещество” – собирательное понятие, охватывающее многообразные формы растительных остатков, которые подверглись остудневанию на стадии биохимического их превращения в условиях изменчивого окислительно-восстановительного потенциала. Однако установить функциональ-

ную зависимость между коксуюемостью углей и количественным содержанием отдельных форм гелифицированного вещества трудно из-за невозможности их индивидуализировать для раздельного изучения. По этой причине классификационным параметром служит общее содержание гелифицированного вещества как мера коксуюемости.

Толщина пластического слоя Y (в мм) – параметр, характеризующий спекаемость угля (в данной работе понятия “коксуюемость” и “спекаемость” не различаются). Этот показатель за время (~90 лет) своего существования прочно вошел в исследовательскую и заводскую практику. Следует отметить, что пластический слой угля, нагретого без доступа воздуха до определенных температур, представляет собой насыщенную пузырьками газа массу; таким образом, величину Y нельзя представлять как меру количества плавкого вещества в плотном виде.

Коксуюемость угля в первую очередь зависит от его физико-химических свойств, но также и от технологических факторов: размер частиц (степень помола) и объемная плотность, т. е. масса разовой загрузки угольной шихты в камеру коксования. Вслед за решением проблемы определения коксуюемости мацералов или групп мацералов как функции метаморфизма предпринимались различные попытки прогнозировать или рассчитывать свойства высокотемпературного кокса по результатам микроскопического анализа. Во всех предложенных методах на основании данных по содержанию мацералов или микролитотипов (используемых в дополнение к наиболее важным определениям степени метаморфизма) выделялись две категории микрокомпонентов – реактивные (группа витринита) и инертные (группа инертинита). Основные свойства витринита, преобладающего в гумусовых углях, хорошо определяют место угля (марки) в ряду метаморфизма. В отличие от инертных, все реактивные микрокомпоненты углей, пригодных для коксования, проходят стадию пластического состояния при нагреве без доступа воздуха.

Инертинит или отошающие компоненты относительно мало изменяются при метаморфизме, и по их содержанию в угле определенного класса (показатель отражения) вкус пес содержанием витринита можно судить о свойствах данного угля. В этой связи в качестве основного параметра петрографического состава принято содержание отошающих компонентов (ΣOK). Сам термин “отошающие” свидетельствует о том, что в первую очередь этот классификационный параметр отражает свойства данного угля при коксовании.

Цель работы – установление взаимосвязи петрографического состава с коксуюемостью каменных углей, которая основана на петрографических характеристиках (отражательная способность витринита и микрокомпонентный состав) и сравнительная оценка технологических свойств с помощью ряда применяемых в России стандартных методов для прогноза коксуюемости газовых углей Кузнецкого бассейна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящее время существует дефицит хорошо спекающихся углей, таких как марка Ж (жирный). В этих условиях целесообразноволекать в коксование дополнительные ресурсы углей (газовых), особенно технологической группы Г17 (газовый, толщина пластического слоя $Y = 17$ мм). В сочетании с жирными и другими коксующимися углями они дают прочный металлургический кокс, отвечающий требованиям современного доменного производства.

Газовые угли разнообразны по своим свойствам [2, 3] и не все с одинаковым успехом могут коксоваться. Дифференциация кузнецких газовых углей по технологическим свойствам должна способствовать правильному разделению их на шахтах и целесообразному использованию на коксохимических заводах. При оценке газовых углей как сырья для коксохимической отрасли важно определить коксуюемость угля, не прибегая к дорогостоящим полузаводским и опытно-промышленным коксованиям. В настоящее время разработаны и в промышленном масштабе проверены методы прогноза коксуюемости углей и шихт по их пет-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика исследованных газовых углей (угли обогащены по удельному весу 1.4)

Шахта, пласт	Технический анализ, %				Элементный анализ, % на daf		
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	S ^d _t	C	H	(O + N + S)
им. 7 Ноября, Байкаимский	2.2	3.2	45.7	0.3	81.8	5.4	12.8
Заречная, Байкаимский	1.8	3.7	44.4	0.3	81.9	5.4	12.7
Комсомолец, Бреевский	1.5	4.6	44.2	1.1	82.7	5.7	11.6
Полысаевская, Бреевский	2.0	2.9	42.4	0.8	82.0	5.5	12.5
им. Кирова, Поленовский	1.2	2.7	43.6	0.3	84.3	6.0	9.7
им. Кирова, Болдыревский	1.4	2.8	41.6	0.3	83.0	5.8	11.2

ТАБЛИЦА 2

Пластометрические показатели и пластические свойства углей

Шахта, пласт	Пластометрические показатели, мм		Пластические свойства (по методу Гизелера)			
	<i>y</i>	<i>x</i>	F, кд/мин	Temperatura, °C		ΔT , °C
				размягчения (T_p)	максимальной текучести (T_m)	
им. 7 Ноября, Байкаимский	7	39	3	405	423	439
Заречная, Байкаимский	10	43	4	392	420	436
Комсомолец, Бреевский	13	43	78	388	427	452
Полысаевская, Бреевский	12	43	5	398	424	442
им. Кирова, Поленовский	17	44	19 334	372	423	466
им. Кирова, Болдыревский	14	48	3058	384	425	458
						74

Примечание. F – максимальная текучесть, ΔT – интервал пластичности.

рографическим характеристикам – микрокомпонентному составу и отражательной способности витринита. С их помощью по пластовым пробам можно оценить механическую прочность металлургического кокса, который может быть получен в промышленных коксовых печах [4–6].

В качестве объектов исследования отобраны пластово-промышленные пробы каменных углей марки Г (газовый) с четырех пластов (Байкаимский, Бреевский, Поленовский и Болдыревский) Ленинского месторождения Кузнецкого бассейна, разрабатываемые пятью шахтами: им. 7 Ноября, Заречная, Комсомолец, Полысаевская и им. Кирова.

Первичная качественная оценка углей по данным технического, элементного (табл. 1) и пластометрического (табл. 2) анализа, позволяет в общих чертах определить пригодность углей для коксования.

Шахта им. 7 Ноября: разрабатывается пласт Байкаимский. Угли обладают пониженной спекаемостью: $X = 40$ мм, $Y = 7$ мм. В целом толщина пластического слоя (Y) изменяется от 7 до 12 мм.

Шахта Заречная: угли по стратиграфическому горизонту относятся к Байкаимскому, аналогично шахте им. 7 Ноября, на что указывает однообразие петрографического состава (табл. 3).

Шахта Комсомолец: разрабатывается пласт Бреевский. Как показывают данные табл. 2 угли обладают повышенной спекаемостью, так как толщина пластического слоя составляет 13 мм. Уголь может использоваться как сырье для коксования.

Шахта Полысаевская: разрабатывается пласт Бреевский. Толщина пластического слоя составляет 12 мм. Уголь может использоваться

ТАБЛИЦА 3

Петрографический состав углей

Шахта, пласт	Петрографический состав, %				$R_{o, r}$, %	σ_r
	Vt	Sv	I	ΣOK		
им. 7 Ноября, Байкаимский	97	0	3	3	0.642	0.04
Заречная, Байкаимский	96	1	3	3	0.647	0.04
Комсомолец, Бреевский	93	2	5	6	0.664	0.05
Полысаевская, Бреевский	91	2	7	9	0.699	0.05
им. Кирова, Поленовский	94	2	4	5	0.713	0.05
им. Кирова, Болдыревский	91	1	8	9	0.740	0.05

Примечание. Vt – витринит; Sv – семивитринит; I – инертинит; ΣOK – сумма отощающих компонентов; $R_{o, r}$ – показатель отражения витринита (в иммерсионном масле, случайной ориентации); σ_r – стандартное отклонение.

в качестве сырья для коксования, отличается повышенным содержанием общей серы (0.8–1.1 %) по сравнению с другими углами (0.3 % серы) (см. табл. 1).

Шахта им. Кирова: разрабатываются пласти Поленовский и Болдыревский, относящиеся к листвяжному и ленинскому горизонтам. В отличие от углей байкаимского горизонта, угли большинства пластов обладают высокой спекаемостью (толщина пластического слоя 14–17 мм). Спекаемость углей изменяется в разрезе шахтного поля, повышаясь, судя по толщине пластического слоя, со стратиграфической глубиной от Бреевского пласта к Болдыревскому. Они пригодны для коксования, в первую очередь пласти Поленовский, с толщиной пластического слоя 17 мм и максимальным интервалом пластиности (94°).

Петрографический анализ играет важную роль при изучении генезиса угля, определении его положения в ряду углефикации, для оценки стадии метаморфизма и перспективы развития сырьевой базы коксохимической отрасли за счет газовых углей.

Отбор, подготовка проб, технический и элементный анализ проводились в соответствии со стандартными методиками [7, 8]. Для сравнительной оценки петрографических характеристик и технологических свойств исследуемые угли были предварительно обогащены по удельному весу 1.4 в растворе четыреххлористого углерода и бензола.

Петрографический анализ проводился по ГОСТ Р 55662–2013 (ИСО 7404-2:2009), ГОСТ Р 55663–2013 (ИСО 7404-2:2009), ГОСТ Р 55659–2013 (ИСО 7404-5:2009) и ГОСТ 12112–78 [9–12]. В работе использовался автомати-

зированный анализатор петрографических свойств углей SIAMS 620 в автоматическом и ручном (экспертном) режимах [13, 14].

По результатам петрографического анализа индивидуальных углей можно судить о стадии метаморфизма угля, о его мацеральном и микролитотипном составе, а также о распределении в нем минеральных веществ в угле. Показатель отражения витринита $R_{o, r}$ – один из основных генетических параметров – определяли в иммерсионном масле (для увеличения контрастности картины, что улучшает диагностику отдельных мацералов) при фиксированной длине волны, равной 546 нм. В качестве иммерсионной жидкости использовали масло по ГОСТ 13739 с показателем преломления $n_e = 1.5180 \pm 0.0004$ при температуре $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Суть петрографического метода заключается в определении количественного содержания групп мацералов в углях точечным методом под микроскопом в отраженном, практически под прямым углом от полированной поверхности аншлиф-брюкета, свете при увеличении в 300 раз. По показателю отражения мацералы углей различаются между собой: самый высокий характерен для мацералов группы инертинита, минимальный – для мацералов группы липтинита; витринит в этом ряду занимает промежуточное положение.

В углях подсчитывается содержание групп (в %): витринита V_t , семивитринита S_v , инертинита I , сумма отошающих компонентов ЗОК. Некоторое представление об облике микрокомпонентов, объединяемых в перечисленные группы, могут дать микрофотографии (рис. 1). Под микроскопом заметна выраженная структура угля: среди витринизированного веще-



Рис. 1. Микрокомпоненты гумусовых углей: V_t – группа витринита; I_f – группа инертинита. Отраженный свет, масляная иммерсия, ув. 300.

ства наблюдаются обилие мелких обрывков фюзинизированных растительных тканей. Мацералы группы витринита однородные и обычно количественно преобладают, поэтому их показатель принят как основной (оценочный) в определении класса угля и соответствующей стадии метаморфизма.

Содержание групп мацералов и минеральных включений в угле рассчитывали как отношение количества точек определяемого компонента к общему количеству точек при подсчете. Одновременно с помощью анализатора можно определить петрографический состав пробы и стандартное отклонение σ_r , которое характеризует неоднородность изучаемых проб. Кроме того, анализатор позволяет строить рефлекограммы показателя $R_{o,r}$. Рефлекограммный режим предназначен для набора необходимого числа полей витринита, на которых замеряется отражательная способность, и включается в случае, если при сканировании анишлифа с заданным шагом число полей с замеренной отражательной способностью оказалось меньше необходимого (что может быть обусловлено качеством приготовления анишлифа или свойствами витринита в данной пробе) [15].

Известно, что спекающая способность углей обусловлена спекаемостью витрена. Вследствие однородности изученных углей и преобладания в них витренизированного вещества, резкого различия по спекаемости не наблюдается.

Петрографический состав углей – важнейшая характеристика современных шихт коксохимических заводов. При сопоставимых (0.642–0.740) средних значениях $R_{o,r}$ исследованные пластово-промышленные пробы углей несколько отличаются по рефлекограммам витринита (рис. 2), который имеет четко выраженный максимум области витринита классов 06, 07 и близкого к нему витринита 08 класса угля марки ГЖ (газовый жирный). Газовые угли отличаются большой петрографической однородностью, но некоторые из них дают более вязкую пластическую массу (угли Байкаимского и Бреевского пластов). Вязкость пластической массы газовых углей повышается с увеличением отношения О/Н, что связано с уменьшением их степени метаморфизма и восстановленности.

В частности, наибольшая вязкость пластической массы (см. табл. 3) свойственна углям шахт им. 7 Ноября, Заречная, Комсомолец,

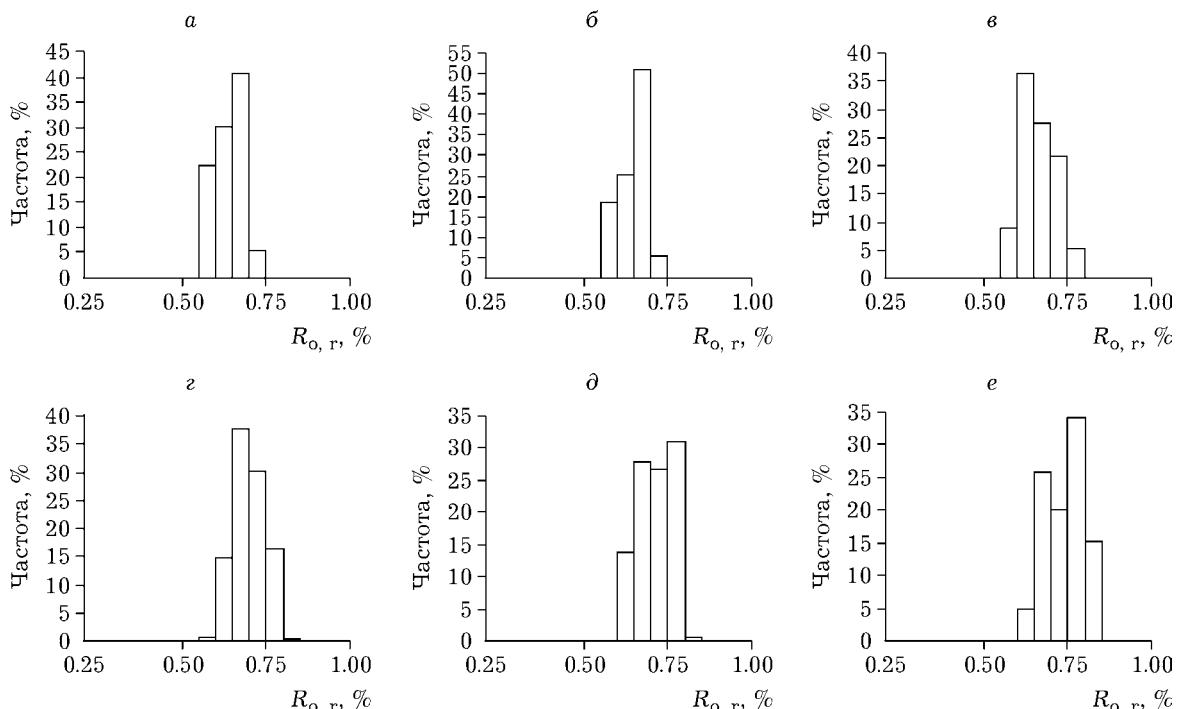


Рис. 2. Рефлекограммы газовых углей Кузнецкого бассейна (по оси ординат – частота встречаемости витринита; по оси абсцисс – показатель отражения витринита в иммерсионном масле). Шахта: а – им. 7 Ноября, б – Заречная, в – Комсомолец, г – Полысаевская, д – им. Кирова, пласт Поленовский, е – им. Кирова, пласт Болдыревский.

Полысаевская, наименьшая – углем шахты им. Кирова, пласти Полновский и Болдыревский. По стадии метаморфизма угли этих пластов схожи с газовыми жирными (ГЖ) и жирными (Ж) углами, различаются по петрографическому составу и по пластометрическим параметрам. Так, для пласта Полновского при содержании витринита 94 % $Y = 17$ мм, $X = 44$ мм, а для Болдыревского при содержании витринита 91 % $Y = 14$ мм, $X = 48$ мм; содержание отощающих компонентов 5 и 9 % соответственно, интервал пребывания в пластическом состоянии – 94 и 74° соответственно. В состоянии наибольшего размягчения угли этих пластов имеют почти одинаковую температуру максимальной текучести (423 и 425 °C) соответственно. Следовательно, при коксовании создаются благоприятные условия для взаимной диффузии и растворения любых угольных частиц при размягчении.

Сравнительный анализ петрографических и технологических параметров газовых углей пластов Байкаимский и Бреевский показал, что при близком петрографическом составе и петрографической однородности с пластами Полновский и Болдыревский их технологические свойства ниже. Уголь шахты им. 7 Ноября и шахты Заречная, отрабатывая один и тот же пласт Байкаимский, имеют самый низкий из исследованных в работе газовых углей показатель спекаемости: $Y = 7$ мм и $Y = 10$ мм соответственно. На это указывает рефлектограммный анализ (см. рис. 2). Видно, что гистограммы рефлектограмм пластов Байкаимский и Бреевский смешены в сторону меньшей отражательной способности витринита, т. е. угли находятся на более низкой ступени метаморфизма, чем угли пластов Полновский и Болдыревский. С этим связаны невысокие спекающие свойства углей пластов Байкаимский и Бреевский, хотя по классификации [9] они обладают свойствами газовых углей. Вследствие низкой степени метаморфизма и значительного содержания кислорода газовые угли пластов Байкаимский и Бреевский наименее термически устойчивы, им свойственна наиболее низкая температура размягчения и узкий температурный интервал пластичности.

Таким образом, в Ленинском месторождении угольные пласти характеризуются пре-

имущественно простым сложением и однообразием петрографического состава, который обусловлен преобладанием блестящих разновидностей и высоким (91–97 %) содержанием витринизированного вещества. Вследствие этого главное различие между пластами связано с изменением степени метаморфизма.

Микроскопическое исследование – единственный эффективный метод при определении степени метаморфизма, он также пригоден и для определения усредненной степени метаморфизма углей (угольных шихт) по отражательной способности витринита и сумме отощающих компонентов, или в том случае, когда требуется определить количественное соотношение различных петрографических компонентов в смеси. Этот метод анализа принят теперь не только углепетрографами и углехимиками в лабораторных исследованиях, но и производственниками, для контроля состава угольных шихт и выяснения их поведения при коксовании [16].

Петрографический и рефлектограммный анализ позволяет дифференцировать газовые угли по технологическим свойствам, обеспечивая их рациональное использование в коксохимическом производстве.

При расположении кузнецких углей каждой стадии метаморфизма в порядке увеличения содержания в них отощающих компонентов наблюдалась четкая закономерность изменения их коксумости (рис. 3) [17].

Из опыта известно, что для получения металлургического кокса высокой механической

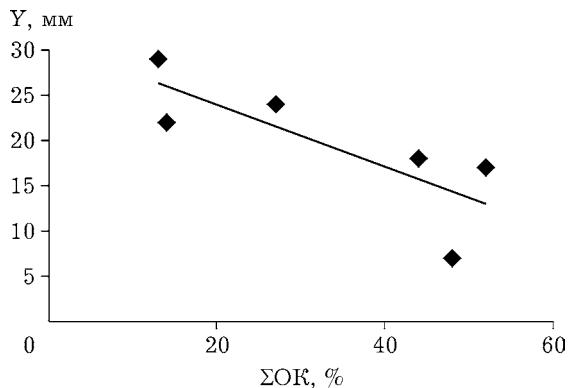


Рис. 3. Зависимость толщины пластического слоя (Y) от содержания в угле отощающих (фузенизированных) компонентов (ΣOK).

прочности необходимо иметь шихту с пластическим слоем не менее 17 мм. Из исследованных этому требованию отвечают угли с содержанием суммы отщающих компонентов до 30 % (см. рис. 3). Для прогноза коксаемости угольных шихт необходимо иметь ряд дополнительных характеристик углей. Наиболее важной из них является оптимальное соотношение спекающихся (содержание витринита) и суммы отщающих компонентов, которое для данной стадии метаморфизма составляет 2.34. Следовательно, при содержании отщающих компонентов 30 % содержание спекающихся компонентов должно быть равным 70 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для каждой стадии метаморфизма при современной технологии коксования существуют определенные оптимальные соотношения между плавкими и отщающими компонентами, при которых из угля данной стадии метаморфизма получается наилучший кокс.

Отражательная способность витринита как показатель степени метаморфизма имеет преимущества по сравнению с любым другим параметром, однако технологические классификации углей построены на основе выхода летучих веществ. По-видимому, это связано с отсутствием стандартизованных методов определения отражательной способности витринита и четкой градации углей по показателю отражения. К тому же практики считают, что показатель выхода летучих веществ служит технологическим параметром и позволяет прогнозировать поведение углей при коксовании.

Технологические свойства углей определяются в первую очередь их генетическими особенностями, т. е. теми, которые обусловливают различную отражательную способность.

По петрографическим особенностям угля (отражательная способность витринита) и сумме отщающих компонентов удается более

надежно судить, например, о его коксаемости, нежели по выходу летучих веществ и пластометрическим показателям.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФИЦ УУХ СО РАН за помощь в выполнении и обсуждении результатов анализов: Т. Г. Вычиковой (элементный анализ углей), В. А. Зубакиной (спекающие свойства углей).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ергольская З. В. // Химия тв. топлива. 1937. Т. VIII, Вып. 2. С. 97–108.
- 2 Золотухин Ю. А., Киселев Б. П., Ольшанецкий Л. Г., Станкевич А. С. // Кокс и химия. 1986. № 1. С. 4–6.
- 3 Федорова Н. И., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2017. № 7. С. 2–7.
- 4 Еремин И. В., Арцер А. С., Броновец Т. М. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса. Кемерово, 2001. 399 с.
- 5 Жемчужников Ю. А., Гинзбург А. И. Основы петрологии углей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 400 с.
- 6 Еремин И. В., Лебедев В. В., Цикарев Д. А. Петрография и физические свойства углей. М.: Недра, 1980. 263 с.
- 7 Тайц Е. М., Андреева И. А. Методы анализа и испытания углей. М.: Недра, 1983. 301 с.
- 8 Авгушевич И. В. Стандартные методы испытания углей. Классификация углей. М.: НТК “Трек”, 2008. 367 с.
- 9 ГОСТ 9414.1. Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Ч. 1. Словарь терминов. М.: Изд-во стандартов, 1995. 23 с.
- 10 ГОСТ 9414.2–93 “Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 2. Метод подготовки образцов угля”.
- 11 ГОСТ Р 55662–2013. Методы петрографического анализа. Ч. 3. Методы определения мацерального состава. М.: Стандартинформ, 2014. 14 с.
- 12 ГОСТ 12113–94 (ИСО 7404–5–85) Угли бурые, каменные, антрациты, твердые рассеянные органические вещества и углеродистые материалы. Метод определения показателей отражения.
- 13 Заостровский А. Н., Журавлева Н. В., Потокина Р. Р., Грабовая Н. А., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 2. С. 131–134.
- 14 Заостровский А. Н., Грабовая Н. А., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 3. С. 363–367.
- 15 Гайнинева Г. Р., Боярчикова Р. Л. // Кокс и химия. 2005. № 5. С. 18–22.
- 16 Тайц Е. М. Свойства каменных углей и процесс образования кокса. М.: Металлургиздат. 1961. 300 с.
- 17 Заостровский А. Н., Грабовая Н. А., Исмагилов З. Р. // VII Междунар. Рос–Казахстан. симп.: сб. тез. докл. 7–10 октября 2018 г., Кемерово: изд. ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН. 109 с.

