



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

В.Н. Петухов
Т.Г. Волощук

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ СПЕКАЮЩЕЙ И КОКСУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ И ШИХТЫ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2014

УДК 66.74(075)
ББК 35.512Я7

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии нефти и газа,
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»
А.Ф. Ахметов

Доктор технических наук, профессор кафедры металлургии чугуна,
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»
С.К. Сибгатуллин

Петухов В.Н., Волощук Т.Г.

Методы испытания спекающей и коксующей способности каменных углей и шихты [Электронный ресурс] : учебное пособие / Василий Николаевич Петухов, Татьяна Геннадьевна Волощук ; ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (0,69 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2014. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 180303.62, 270301.62 высших учебных заведений, изучающих дисциплины «Теоретические основы химической технологии топлива и углеродных материалов», «Химия, минералогия и петрография горючих ископаемых», «Химическая технология топлива и углеродных материалов».

В пособии содержатся основные сведения, примеры и рекомендации для ознакомления студентов с развитием теоретических представлений о сущности процессов термической деструкции углей и механизме их спекания, а также с классификацией и различными методами оценки их спекаемости.

В конце пособия приведены правила и последовательность проведения лабораторных работ по определению спекаемости углей.

Пособие может быть использовано студентами для самостоятельной работы, на практических и лабораторных занятиях.

УДК 66.74(075)
ББК 35.512Я7

© Петухов В.Н., Волощук Т.Г., 2014
© ФГБОУ ВПО «Магнитогорский
государственный технический
университет им. Г.И. Носова», 2014

СОДЕРЖАНИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ГИПОТЕЗЫ О МЕХАНИЗМЕ СПЕКАНИЯ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ.....	5
2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕКАЕМОСТИ УГЛЕЙ.....	9
2.1. Прямые методы определения спекаемости.....	9
2.1.1. Методы характеристики тигельных корольков.....	9
2.1.2. Методы оценки способности угля спекать инертную добавку.....	9
2.2. Методы оценки свойств углей в стадии пластического состояния (косвенные методы).....	10
2.2.1. Пластометрический метод.....	10
2.2.2. Дилатометрические методы.....	13
2.2.3. Методы центробежной термофльтрации пластической угольной массы.....	17
2.2.4. Метод прикоксования углей к нагретому стержню.....	18
2.2.5. Экструзивные методы.....	20
2.2.6. Торсионные методы.....	21
2.2.7. Пенетрометрические методы.....	22
2.2.8 Методы характеристики спекаемости по давлению распираания их при коксовании.....	23
2.2.9. Методы определения газопроницаемости пластической угольной массы.....	23
3. ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПРИГОДНОСТИ УГЛЕЙ К КОКСОВАНИЮ.....	24
3.1 Химические методы.....	24
3.2 Физические методы.....	24
3.3 Методы определения выхода продуктов термической деструкции угля.....	25
4. ВЫВОДЫ.....	27
5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЯ».....	28
5.1. Введение.....	28
5.2 Принципы отбора и разделки средних проб угля и приготовления аналитической пробы.....	28
5.3. Обозначение аналитических показателей и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива.....	29
5.4.Определение содержания влаги.....	29
5.4.1. Общие положения.....	29
5.4.2. Проведение испытания.....	30
5.4.3. Вычисление результатов испытания.....	31
5.5. Определение зольности.....	31
5.5.1.Общие положения.....	31
5.5.2. Проведение испытания.....	33
5.5.3. Вычисление результатов испытания.....	33
5.6. Определение выхода летучих веществ.....	34
5.6.1.Общие положения.....	34
5.6.2. Проведение испытания.....	34
5.6.3. Вычисление результатов испытания.....	35
5.7. Определение содержания серы.....	36
5.7.1. Общие положения.....	36

5.7.2. <i>Ход определения</i>	37
5.7.3. <i>Расчет содержания серы в угле</i>	37
5.8. Контрольные вопросы	38
6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ПЛАСТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕКАЕМОСТИ УГЛЕЙ»	39
6.1. Методика проведения эксперимента	39
6.2. Подготовка угля к испытанию	39
6.3. Подготовка аппаратуры.....	39
6.4. Ход пластометрического испытания.....	41
6.5. Форма отчета	44
6.6. Контрольные вопросы	45
7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА « ПОЛУКОКСОВАНИЕ»	46
7.1. Методика проведения эксперимента	46
7.2. Контрольные вопросы	49
8. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	51
ПРИЛОЖЕНИЕ А	53

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ГИПОТЕЗЫ О МЕХАНИЗМЕ СПЕКАНИЯ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ.

Процессы спекания органической массы веществ углей, используемых для получения металлургического кокса, до настоящего времени являются предметом детальных исследований многих ученых мира.

В начальный период развития теоретических представлений о сущности процессов спекания углей рядом исследователей была выдвинута «битумная» гипотеза, носителями спекаемости углей по данной гипотезе являются битумы – вещества, образующиеся при обработке каменных углей некоторыми органическими растворителями, такими как пиридин, бензол и др.

Согласно Ф. Фишера спекание происходит ступенчато: сначала при нагреве угля плавятся маслянистый и твердый битумы, после чего в общем, расплавленном битуме диспергируются неплавкие гуминовые вещества, при повышении температуры пиролиза происходит затвердевание всей массы с получением полукокса.

На основе битумной гипотезы была в последующем развита теория цементации.

В соответствии с этой гипотезой в основе процесса спекания углей лежат процессы связывания и цементации неплавких гуминовых веществ угля расплавленными битумами. Эта теория более прогрессивная, так как учитывает влияние на процесс спекания угля адсорбционную способность твердых частиц и их смачиваемость битумами.

Стадников предложил гипотезу полного плавления угольного вещества в процессе его термической обработки без доступа воздуха.

Согласно этой гипотезе в расплавленном битуме плавится твердый битум, а затем в полученной жидкой фазе растворяются сапропелитовые компоненты угля и, наконец, в образовавшемся общем расплаве диспергируется инертная часть – неплавкие гуминовые вещества.

Следует отметить, что дальнейшими исследованиями было установлено, что гипотезы – «битумная», «цементации» и «полного плавления» ввиду малого количества битумов объективно не могут отражать процесса образования спекшегося материала – полукокса и к настоящему времени утратили свое значение.

К более поздним представлениям о сущности процесса спекания следует отнести гипотезу «склеивания», разработанную Л. М. Сапожниковым [1]. Согласно предложенной гипотезе, основная масса коксующихся углей спекается благодаря склеиванию размягченных в стадии пластического состояния зерен по поверхностям их соприкосновения, в связи, с чем спекание во многом определяется давлением распирающего, развиваемым газами разложения, приводящем к созданию более тесного контакта между зёрнами.

Несмотря на то, что часть углей спекается по другой схеме (жирные малоусадочные угли – по схеме полного плавления, а газовые – по схеме цементации), гипотеза «склеивания», выдвинутая Л.М. Сапожниковым, получила подтверждение исследованиями В. Г. Зашивары, с соавторами, которые изучали взаимодействие зерен угля при коксовании [2].

Приведенные выше гипотезы основаны на представлениях о спекании углей, главным образом, как о физическом процессе, основную роль в котором, в зависимости от выдвинутой гипотезы, играли склеивание, диспергирование, плавление и др.

Важная роль химических процессов, протекающих при спекании углей, отражена в концепциях и представлениях других авторов.

Дальнейшими исследованиями было показано, что нагревание углей приводит к их термической деструкции с потерей части кислорода в виде H_2O и CO_2 , сопровождающейся изменением в твердом остатке числового отклонения H/O . С увеличением этого отношения твердый остаток термической деструкции приобретает подвижную молекулярную структуру, благодаря чему он переходит в пластическое состояние. По С.Г. Аронову и Л.Л. Нестеренко [3], обуславливаемая нагревом термическая деструкция углей, начинающаяся с боковых цепей элементарных структурных единиц, приводит к образованию газообразных и жидких продуктов, при этом одновременно протекают также процессы роста углеродных сеток и сшивания боковых цепей соседних сеток по месту освободившихся химических связей. Спекание протекает тем лучше, чем больше выход из угля летучих веществ до $550^{\circ}C$ и чем больше отношение $\frac{C^e + H^e}{O^e}$, то есть чем больше в боковых цепях углеводородных групп и меньше кислородсодержащих соединений. Кроме того, большое значение указанные авторы придают физическим и физико-химическим процессам, имеющим место при непосредственном контакте твердой фазы с образующимися жидкой и газообразной фазами.

Согласно представлениям А.М. Мирошниченко [4], переход продуктов термической деструкции углей в пластическое состояние может происходить как в результате разрыва слабых связей в высокомолекулярных органических соединениях, так и вследствие увеличения размера молекул в процессе агрегации относительно низкомолекулярных веществ или их «осколков-радикалов», получающихся при термической деструкции углей. Механизм образования пластической массы, по А.М. Мирошниченко, для углей различной степени метаморфизма отличен. Так, например, для углей средней стадии метаморфизма («Ж» и «К»), в «макромолекулах» которых находится относительно небольшое количество кислородсодержащих и других малоустойчивых, при нагреве, структурных звеньев, деструкция органических веществ протекает преимущественно с разрывом межмолекулярных связей. При этом образующиеся жидкие продукты вследствие сравнительно высокого молекулярного веса органических веществ хорошо удерживаются в коксующей массе угля и принимают участие в образовании пластической массы.

Е.М. Тайц считает, что переходу угля в пластическое состояние способствует нарушение связей в нагреваемой массе угля [5]. При разрыве огромного количества связей, отдельные размягченные зерна способны сближаться и соединяться друг с другом вначале под воздействием физических сил связи, а затем и химического взаимодействия, образуя полукоксы.

Н. С. Грязнов [6] в процессе спекания различает процессы, происходящие в объеме каждого отдельного зерна или микроинградента и носящие исключительно химический характер, и процессы, протекающие при соприкосновении и взаимодействии зерен и микроинградентов, на которые решающее влияние оказывает величина поверхности контакта. Вместе с тем Н.С. Грязнов каждое зерно витрена рассматривает как своего рода коллоидный «раствор».

Представления о пластической массе как коллоидной системе были предложены также другими авторами.

Одни из них считали, что спекание происходит за счет крекинга пластической массы, при котором кокс разложения связывает (спекает) твердые частицы. Чем более термостабильнее пластическая масса, тем большее количество жидких продуктов участвует в спекании и тем оно происходит полнее.

Другие, рассматривая образование пластического состояния угля как необходимое условие образования кокса, отмечали, что пластическое состояние формируется в результате протекания двух коллоидных химических процессов:

1) сорбции жидкой части пластической массы угля с образованием поверхностно-активных пленок

2) взаимодействия между частицами за счет сил поверхностной энергии, в результате чего сыпучий материал превращается сначала в пластический, а затем в твердый продукт – полукокс и кокс.

Была предложена и другая трактовка механизма процесса спекания, в соответствие с которой пластическая масса, образованная из отдельно взятых микроингредиентов каждого отдельного зерна, представляет собой не коллоидно-дисперсную, а молекулярно гомогенную систему – истинный раствор низкомолекулярных продуктов термического разложения в высокомолекулярных. Благодаря высокой реакционной способности макрорадикалов в высокомолекулярном остатке последние взаимодействуют между собой по типу рекомбинации либо с соседними звеньями макромолекул по радикально-цепному механизму с образованием пространственно-сетчатой структуры – кокса.

Приведенные выше представления о сущности и механизме термической деструкции и спекания каменных углей базировались на данных теоретического и экспериментального изучения строения и свойств твердого топлива, отвечающего достигнутому на тот период времени уровню науки об углях.

В настоящее время возможно комплексно применять современные физико-химические и физические методы исследования термических превращений органической массы углей (оптическую и электронную микроскопию, спектральные методы, в том числе ЭПР и ЯМР спектроскопию, хроматографию, дериватографию и др.). Поэтому накопились новые научные данные, позволившие глубже изучить и вскрыть сложный механизм процессов и явлений, лежащих в основе процессов спекания и коксообразования.

Согласно последним работам Н.С. Грязнова [7,8,9], основой процесса коксования является радикальная поликонденсация, протекающая под воздействием высокой температуры, вызывающей первичные реакции деструкции и вторичные явления взаимодействия и уплотнения активированных остаточных фрагментов исходных макромолекул. При термодеструкции углей протекают процессы диспропорционирования водорода между продуктами пиролиза. При этом продукты деструкции, обогащенные водородом, становятся источником образования жидкой фазы, в результате которой угли приобретают способность переходить в пластическое состояние. Перенос пластической массы в зону контакта и взаимодействие с остаточным материалом зерен осуществляется путем ее вязкого течения под влиянием сил поверхностного натяжения, газового или механического давления и гравитации. Спекание углей завершается установлением химических связей в ходе радикальной полимеризации. В дальнейшем процессы протекают по линии структурирования пластической массы, ее отверждения, усадки и развития напряженного состояния в упругом теле полукокса – кокса.

М.Г. Скляр и М.В. Лурье выделяют четыре стадии термохимических превращений углей [10,11]:

1. Стадия низкотемпературных превращений.

Исходный уголь (У) → термообработанный уголь (У₁) + летучие вещества (V₁)

2. Стадия образования угольной пластической массы и «первичных» летучих веществ

Термообработанный уголь (У₁) → метастабильные нелетучие промежуточные жидкие и твердые продукты (Ж,Т) + летучие вещества (V₂)

3. Стадия затвердевания пластической массы.

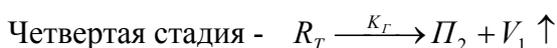
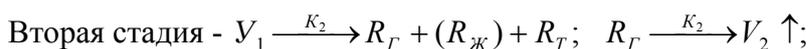
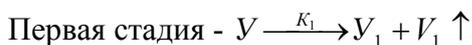
Ж, Т → полукокс + летучие вещества + многофазная поликонденсация;

$\text{Ж}, \text{T} \rightarrow \text{Ж}', \text{T}' + \text{V}_3$ (вторичная деструкция при $\text{T} \neq \text{const}$).

4. Стадия твердофазной поликонденсации

Твердые метастабильные промежуточные продукты $\text{T} \rightarrow$ полукоксы, коксы + летучие вещества V_4

Исходя из современных представлений о высокомолекулярности веществ углей и радикальном механизме их превращений, авторы представляют его в виде следующих брутто-реакций:



где R (Г , Ж , T) – свободные радикалы, образующиеся при данной температуре газообразные, жидкие и твердые продукты деструкции;

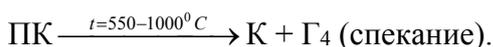
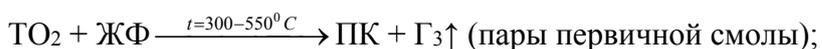
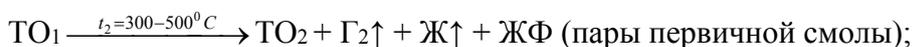
$\text{П}_1, \text{П}_2$ – твердые остатки (полукокс, кокс);

V (1,2,3,4) – летучие при данной температуре вещества;

K (1,2,3,4,5) – константы скорости соответствующих реакций.

Обозначения со штрихом указывают на продукт вторичной деструкции при подъеме температуры.

По работе Л.Л. Нестеренко и В.А. Лебедева [7,12] предложена следующая принципиальная схема коксообразования:



Гетерополиконденсация и структурирование

Образование кускового кокса из спекающегося полукокса, где $\text{ТО}_1, \text{ТО}_2$ – твердый остаток;

$\text{Г}_1, \text{Г}_2, \text{Г}_3, \text{Г}_4$ – газообразные продукты, выделяющиеся, соответственно на 1, 2, 3 и 4^й стадиях превращения;

ЖФ – жидкая фаза пластической массы;

ПК – полукокс;

К – кокс.

2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕКАЕМОСТИ УГЛЕЙ

2.1. Прямые методы определения спекаемости

К прямым методам определения спекаемости углей относятся:

- методы характеристики тигельных корольков;
- методы оценки способности угля спекать инертную добавку

2.1.1. Методы характеристики тигельных корольков

Наиболее ранним и простым из тигельных методов является тигельная проба, испытываемая при определении выхода летучих веществ из угля.

По характеристике тигельного королька можно сделать оценку спекаемости углей, которая, однако, не давая количественного выражения величины спекаемости, не позволяет проводить дифференциацию углей в пределах отдельных групп.

Для получения количественной оценки спекаемости в тигельных методах позднее стали применять различные параметры спекаемости, рассчитывающие форму и размеры образующихся корольков. Один из таких методов – метод определения свободного вспучивания – принят в международной классификации углей для деления последних на группы по спекаемости.

Метод свободного вспучивания основан на сопоставлении внешнего вида коксового королька, получаемого в стандартных условиях, с профилями стандартных нумерованных эталонных корольков. Коксовый корольек получают при нагревании 1 г. угля при крупности менее 0,2 мм в закрытом кварцевом тигле при температуре $820 \pm 5^{\circ} \text{C}$.

По номеру эталона, ближе всего подходящего к профилю полученного королька, устанавливается индекс вспучивания угля.

Всего используется 17 стандартных пронумерованных профилей, отвечающих ряду от 1 до 9 с интервалом 0,5 единиц. Нагрев образца осуществляется в течение 2,5 минут. Чем больше число вспучивания, тем выше спекаемость угля.

Общим недостатком указанной группы методов является субъективность визуальной оценки спекаемости углей, устанавливаемой путем сравнения коксовых корольков с эталоном, а также низкая чувствительность получаемых показателей к изменению генетических свойств углей.

2.1.2. Методы оценки способности угля спекать инертную добавку

Для оценки углей используется также их способность спекать инертные добавки. В качестве инертных компонентов в этих методах применяли добавки кварца, песка, антрацита и т.п.

В некоторых из указанных методов за величину спекаемости принимали наибольшее количество граммов песка, при добавке которого к углю еще сохраняется способность угля образовывать спекшийся королек.

В других определяли спекающую способность по механической прочности королька, получаемого при спекании углеспесчаной смеси, взятой в заданной пропорции. Из рассматриваемой группы нашел широкое распространение только метод Рога, применяемый в международной классификации углей для разделения их на группы по спекаемости.

По методу Рога помещенную в тигель смесь 1 г. угля с 5 г. стандартного антрацита, предварительно выдержанную 30 с. под давлением 6 кг., нагревают в течение 15 минут в муфельной печи при $t=850^{\circ} \text{C}$. Спекшийся остаток рассеивают на сите с отверстиями

диаметром 1 мм., после чего надрешетный продукт трижды обрабатывают в барабане, вращающимся со скоростью 50 ± 2 об/мин, в течение 5 минут. После каждой обработки в барабане кокс рассеивают на сите и определяют вес остатка крупнее 1 мм. Число спекаемости по Рога (P) определяют по формуле

$$RI = \frac{100}{3Q} \cdot \left(\frac{a+d}{2} + b + c \right),$$

где Q – суммарный вес кокса;

a – остаток кокса на сите до испытания в барабане;

b, c, d – тоже после первого, второго и третьего испытания в барабане.

Основным недостатком метода Рога его громоздкость и непригодность для оценки хорошо спекающихся углей. Специальными исследованиями при проверке международной классификации на углях Донбасса и Кузбасса было показано, что угли с толщиной пластического слоя выше 18-22 мм метод Рога практически не дифференцирует.

2.2. Методы оценки свойств углей в стадии пластического состояния (косвенные методы)

Наиболее обширная группа методов оценки спекаемости углей основывается на различных принципах определения тех или иных свойств углей, проявляющихся в стадии пластического состояния и связанных с их пластичностью.

В зависимости от применяемого принципа определения пластических свойств угля различают следующие методы:

1) пластометрические, основанные на измерении параметров пластического состояния угля (y, мм; x, мм; Δt , °C);

2) дилатометрические (dilatation, англ. – расширение), оценивающие свойства пластичности угля по степени приращения его объема (высоты) при нагревании;

3) центробежной термофльтрации пластической массы при нагревании угля;

4) экструзивные (extrusion, англ. – выдавливание), характеризующие вязкостные свойства пластической массы по скорости ее истечения через калибровочное отверстие;

5) торсионные (torsion, англ. – кручение), базирующиеся на принципе измерения сопротивления пластической массы срезающему или сдвигающему усилию;

6) пенетрометрические (penetration, англ. – проникновение), в основе которых лежит принцип определения степени пластичности угля по скорости погружения нагруженной иглы в угольную загрузку при переходе угля в пластическое состояние;

7) определение газонепроницаемости столбика размягченной пластической массы при пропускании через нее инертного газа;

8) определение давления распираия, возникающего при нагревании угля в замкнутом объеме, и др.

Рассмотрим некоторые из вышеуказанных методов этой группы.

2.2.1. Пластометрический метод

Разработан в 1932 г. Л.М. Сапожниковым и Л.П. Базилевич. Он был стандартизован в 1941 г. и нашел широкое применение не только в России, но и в других странах.

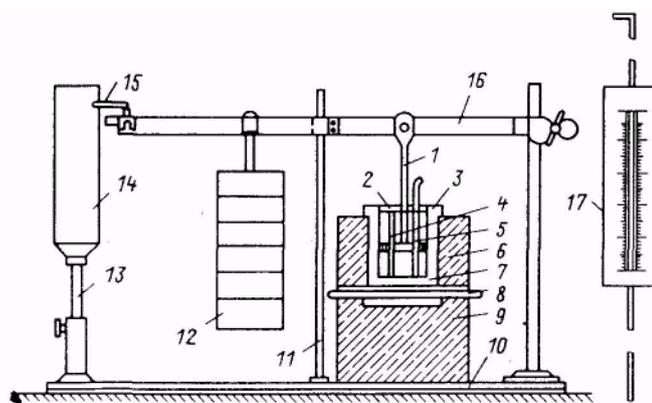
Основным показателем метода является определение величины пластического слоя (y , мм), образующегося при нагреве угля в определенных условиях. Кроме основного показателя, в результате испытания угля получают другие характеристики качества пластического состояния угля, а именно:

- пластометрическую усадку – x , мм;
- вид пластометрической кривой;
- характеристику коксового королька;
- температурный интервал пластичности – Δt , °С.

Испытание состоит в следующем.

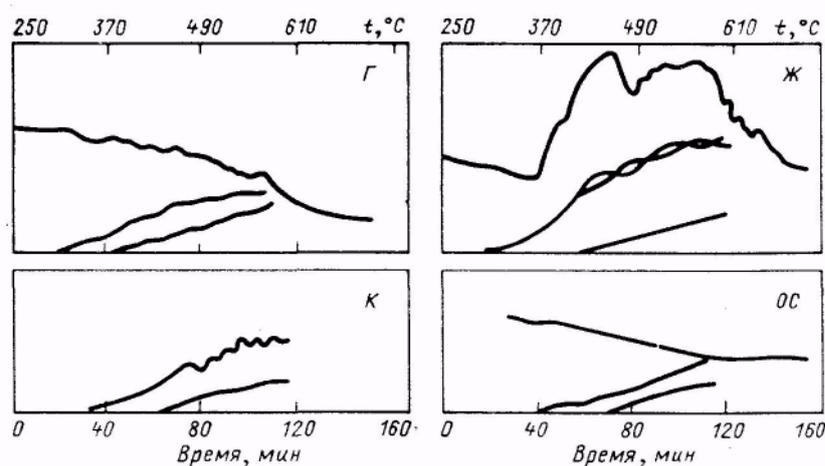
В стальной стакан с дырчатым дном загружают 100 г. угля крупностью $<1,5$ мм, который нагревают в керамической печи со скоростью 3°C в минуту в интервале температур $250-720^{\circ}\text{C}$ со стороны дна стакана. Предварительно на поверхность угля устанавливают нагруженный противовесом штемпель, сочлененный с рычагом, на конце которого прикреплено перо, примыкающее к вращающемуся барабану с миллиметровой бумагой (рисунок 1).

По мере нагрева угля образующийся пластический слой перемещается со дна стакана к верхнему уровню загрузки и одновременно, по мере усадки угля, вычерчивается характерная для его типа пластометрическая кривая. Толщину пластического слоя периодически измеряют с помощью специальной иглы – пластометра, а величина усадки – x определяется по пластометрической кривой. Характерные пластометрические кривые для углей Донбасса и Кузбасса приведены на рисунке 2.



- 1 - штемпель; 2 - планка прижимная; 3 - стакан; 4 - отверстия для пластометра; 5 - трубка для термопары; 6- верхний кирпич; 7 - дно стакана; 8- нагреватель; 9 - нижний кирпич; 10 - плита; 11 - стойка; 12 - груз; 13- стойка барабана; 14 -барабан; 15-перо; 16- рычаг; 17 – пластометр

Рис.1. Пластометрический аппарат Л.М.Сапожникова



1 - Г; 2 - Ж; 3 - К; 4 - ОС

Рис. 2. Пластометрические кривые разных углей

Показатель U , мм является одним из параметров технологических бассейновых классификаций России и единой классификации углей страны СНГ.

К числу основных недостатков метода следует отнести его непригодность для оценки спекаемости углей «СС», «ОС», «Т», имеющих величину $u \leq 5-6$ мм, а также недостаточную чувствительность к изменению генетических свойств многокомпонентных угольных смесей. Кроме того, опыт длится около 4 часов, что затрудняет быстрое определение прибывающих на завод концентратов и шихт, поступающих на коксование.

Условия проведения пластометрических испытаний углей регламентированы ГОСТ 1186-87.

В настоящее время создан усовершенствованный автоматизированный пластометрический аппарат с программным управлением по подъему температуры и системой автоматического прокола пластической массы, записывающей пластометрическую кривую и величину усилий при проколах, по которым определяют величины « u » и вязкость пластического слоя в различных зонах. Определяют три зоны пластического слоя – U_1 , U_2 , U_3 , которым соответствуют различные величины вязкости P_1 , P_2 , P_3 :

U_1 – верхний слой пластической массы, состоит из начавших размягчаться и прочно связанных между собой зерен угля;

U_2 – основная зона пластической массы в состоянии максимальной текучести;

U_3 – нижний слой пластической массы, переходящий в полукокс.

К пластометрическим методам примыкает разработанный в 1971 г. в ВУХИНЕ метод зонометрии, позволяющий характеризовать процесс коксообразования комплексом микроскопических и физико-химических показателей по отдельным стадиям. Эти показатели включают:

- температурные границы – $^{\circ}\text{C}$;
- температурный интервал пластичности – Δt , $^{\circ}\text{C}$;
- скорость подъема температуры – V , град/мин;
- среднюю толщину пластического слоя – мм;
- продолжительность – мин;

- температурный градиент – град/мм;
- среднюю скорость подъема температур по процессу в целом.

Испытание угля заключается в одностороннем нагреве загрузки с автоматической записью температурных изменений от угля до кокса и микроскопического исследования образца по зонам.

Согласно методу, угольную загрузку весом 200 г., крупностью 3-0 мм и рабочей влажностью 5,5-6,0 % нагревают в стальном стакане, состоящего из двух половин ($\varnothing 60$ мм, $h=122$ мм), в котором вставлены параллельно термопары, спаи которых расположены по вертикальной оси центра загрузки. Нагрев ведут до температуры 900°C по режиму, принятому в стандартном пластометрическом методе (ГОСТ 1186- 87). После завершения нагрева, образец кокса проваривается в канифоли, разрезается по вертикальной оси и подвергается микроскопическому анализу, по результатам которого выделяются зоны:

- I – термоподготовки;
- II – начала перехода в пластическое состояние и образование пор;
- III – твердо-вязкого состояния;
- IV – жидко-текучего состояния;
- V – затвердевания пластической массы;
- VI – перехода полукокса в кокс.

Метод зонометрии обладает большой информативностью, но очень громоздкий и трудоемкий.

2.2.2. Дилатометрические методы

В международной классификации из дилатометрических методов для разделения углей на группы по коксующести применяется метод Одибера-Арню.

Для испытания углей этим методом угольный брикет опускают в металлическую трубку длиной 1350 мм и внутренним диаметром 8 мм, затем помещают в предварительно разогретую до 380°C электрическую печь, после чего нагрев ведут со скоростью $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до прекращения расширения угля.

Дилатометр снабжен автоматическим устройством для фиксирования изменения высоты брикета. На дилатометрической кривой различают участок первоначальной усадки (контракции) угольного брикета и последующего вспучивания до нулевой линии и выше нее.

В результате испытания получают следующий комплекс параметров:

- а – величина максимального расширения, %;
- б – величина максимального сжатия, %;

T_1 , T_2 , T_3 – температуры начала размягчения, начала вспучивания и максимального расширения соответственно.

Метод Одибера-Арню плохо разграничивает слабоспекающиеся угли, отличается сложностью и громоздкостью, в связи, с чем применяется в основном для исследовательских целей.

В России, для разграничения слабоспекающихся углей Б.М. Тайцем и сотрудниками была предложена методика, основанная на определении степени вспучивания брикетированного порошка углей массой 2 г. аналитической крупности.

Особенностью указанного метода является то, что уголь брикетируется в той же трубке, в которой производится и нагрев. Благодаря этому брикет не дает в начале разложения усадки не вспучивается в максимальной степени. Испытание угля проводится при температуре 600°C . За число вспучивания принимается абсолютное увеличение высоты брикета в мм.

Разновидностью данного метода является метод ИГИ-ВУХИН, разработанный для оценки спекаемости слабоспекающихся и тощих углей Кузбасса и предусматривающий использование их в смеси с пеком. Этим методом могут быть испытаны также менее метаморфизованные угли других марок и групп; в этом случае без применения пека.

Метод ИГИ-ВУХИН, также как и метод Е.М. Тайца, не позволяет получать кривую динамики изменения объема испытуемого образца угля, что снижает его практическую ценность.

Из дилатометрических методов оценки спекаемости углей и шихт для коксования в отечественной практике промышленного производства кокса наиболее широкое применение получил ускоренный метод определения дилатометрических показателей в приборе ИГИ-ДМетИ (ГОСТ 14056-78). Согласно методу, 2 г. воздушно-сухого угля, измельченного до размеров $<0,25$ мм. брикетируют в стальной трубке под давлением 2220 кг/см^2 , после чего трубку с брикетом помещают в предварительно разогретую до температуры опыта электропечь (рисунок 3).

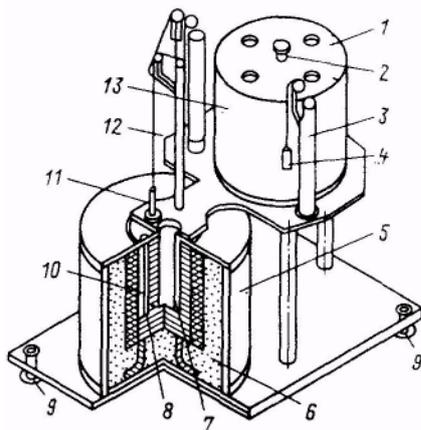
Испытание углей марок Г, Ж, К и шихты ведут при 470°C , а углей марок ОС и Т – при 600°C и 800°C соответственно.

С помощью штока, устанавливаемого на поверхности брикета и записывающего устройства, получают кривые динамики вспучивания, характеризующие свойства углей в пластическом состоянии. Температура опыта поддерживается автоматически: одновременно испытываются 2 параллельные пробы. Опыт длится 15 минут.

Образец кривой динамики вспучивания, получаемой по методу ИГИ-ДМетИ, представлен на рисунке 4.

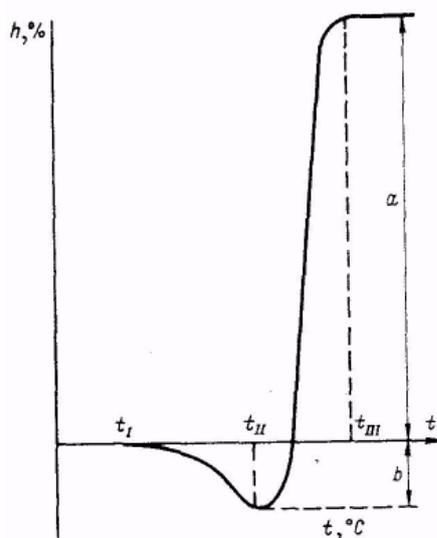
В основной комплекс параметров, фиксируемых дилатометрической кривой, входят три показателя:

- индекс вспучивания – I_v , мм.;
- период нагрева до начала вспучивания – P_n , с;
- период вспучивания – P_v , с.



1— барабан; 2 — гайка для крепления; 3 — направляющая трубка контргруза; 4 — груз; 5 — кожух печи; 6 — теплоизоляция; 7 — трубка для загрузки угля; 8 — нагревательный блок; 9 — установочные плиты; 10 — гнездо для термопар; 11 — штампель; 12 — нить; 13 — перо

Рис. 3. Схема прибора ИГИ-ДМетИ:



t_I — температура начала пластического состояния; t_{II} — температура максимального сокращения образца; t_m — температура максимального расширения; a — расширение; b — контракция

Рис. 4. Дилатометрическая кривая:

Кроме основных дилатометрических показателей I_B , P_H и P_B для более детальной характеристики свойств пластической массы и поведения углей при нагреве можно использовать и другие показатели, являющиеся производными от основных дилатометрических характеристик, а именно:

- общий период нагрева до конца вспучивания – $P_{общ}$, с;
- отношение периода вспучивания к периоду нагрева до начала вспучивания P_B/P_H ;
- средняя скорость вспучивания $V=I_B/P_B$, мм/с;

- комплексный параметр $I_{в} \cdot P_{в}$, мм*с, численно равный удвоенной площади зоны спекания под дилатометрической кривой без учета кривизны последней.

Показатели $P_{н}$ и $P_{в}$ пропорциональны соответственно температуре начала вспучивания и температурному интервалу пластичности (вспучивания).

Они характеризуют термическую стабильность органической массы веществ угля до начала его разложения ($P_{н}$) и термоустойчивость жидкой фазы пластической массы ($P_{в}$). Чем больше показатели $H_{в}$ и $P_{в}$, тем выше спекаемость угля.

Показатель индекса вспучивания $I_{в}$, мм. также используется в качестве критерия спекаемости совместно с индексом Рога и толщиной пластического слоя «У» при разработке модели процесса коксования сотрудниками ВУХИНа. [12]

Таблица 1- Средние величины основных дилатометрических показателей для углей различных марок углей Донбасса

	Г	Ж	К	ОС
$I_{в}$, мм.	30	84	50	35
$P_{н}$, с.	240	230	300	140
$P_{в}$, с.	205	460	465	160

Кроме оценки спекаемости углей и шихт, метод ИГИ-ДМетИ может быть применен для решения следующих практических задач коксового производства:

- разграничение тощих углей от слабоспекающихся;
- разделение углей на шахтогруппы по спекаемости;
- прогнозирование качества кокса по физико-механическим свойствам (по прочности и крупности);
- контроля за степенью окисления углей при хранении;
- оперативного контроля качества отдельных углей и готовых производственных шихт.

К числу недостатков стандартного метода ИГИ-ДМетИ следует отнести в первую очередь несопоставимость дилатометрических показателей в полном диапазоне метаморфического ряда углей, т.к. угли марок «ОС» и «Т» испытываются в дилатометре при более высоких скоростях нагрева, чем угли марок Г, Ж, и К.

К группе дилатометрических методов определения пластических свойств углей относится также ускоренный метод определения спекающей способности, разработанный в ИГИ и основанный на нагревании смеси испытуемого угля с песком (ГОСТ 20В-75).

Согласно этому методу, спекающая способность угля $S_{п}$ пропорциональна величине усадки (под грузом) углеспесчаной смеси, состоящей из 8,5 г. стандартного песка и 1,8 г. угля, загруженной в стальную трубку при ее нагреве в предварительно разогретой до 500°C электрической печи. Величина $S_{п}$ выражается в безразмерных единицах и определяется по разности показаний конечного и начального положения рычага-указателя специальной шкалы, сочлененного со штемпелем, прижимаемым к угольной загрузке. По показателю $S_{п}$ угли характеризуются от 0 до 40 единиц и более.

2.2.3. Методы центробежной термофльтрации пластической угольной массы

В ИГИ в 1964 г. М.Т. Емцовым был разработан метод исследования процесса термического разложения угольного вещества в центробежном поле, наложение которого позволяет разделить пластическую угольную массу на более или менее текучие составляющие.

Для прямого разделения пластической массы сконструирована специальная каретка, представляющая собой полый диск диаметром 300 мм, разделенный по высоте дырчатой перегородкой с закрепленной на ней медной сеткой с диаметром отверстий 0,35 мм. Каретка насажена на вертикальный вал центрифуги, на внутренней стороне которой вмонтирована обогревательная спираль. Угольная загрузка массой 150-170 г, равномерно размещенная в верхней секции диска, прогревается до достижения режимной температуры (475°C). Под действием центробежной силы наиболее текучие компоненты пластической массы отжимаются к периферии диска и поступают через отверстия сетки в нижнюю секцию каретки. Опыт продолжается 10-15 минут, скорость вращения центрифуги – 3000 об/мин.

Метод М.Т. Емцова не получил широкого распространения и в настоящее время не применяется для оценки спекаемости углей.

Перспективным следует считать метод центробежной термофльтрации пластической массы углей, разработанный в Харьковском политехническом институте (метод ХПИ). Схема установки приведена на рисунках 5. Сущность данного метода заключается в нагреве угля в загрузочном патроне (рисунок 6.) трубчатой электропечи центрифуги с одновременным отфильтровыванием жидких продуктов в момент их образования под действием центробежных сил. В результате эксперимента помимо определения выхода жидкой фазы $Ж^Г$ определяют также выход твердого остатка $T^Г$ и выход парогазовых летучих продуктов деструкции угля $Г$ [24].

Для испытания берут навеску угля массой 6 г, которая состоит из двух частей – класса крупности 3-1 мм и крупностью 1-0 мм, загружаемых на сетку вкладыша загрузочного патрона послойно: снизу класс 3-1 мм и сверху – 1-0 мм. В навеске соотношение ее частей разной крупности зерен пропорционально содержанию их в исходном угле. Под вкладышем с углем в загрузочном патроне располагается приемник жидкой фазы пластической массы. Нагрев угля ведут при вращающейся центрифуге (1500 об/мин) до температуры 600°C, со скоростью 70°C/мин в интервале 300-600°C. По окончании центрифугирования выходы жидкой $Ж^Г$ и твердой $T^Г$ фаз находят путем взвешивания, а парогазовой фазы $Г^Г$ – по разнице между массой исходной навески угля и суммой масс жидкой и твердой фаз.

Основной косвенной характеристикой спекаемости угля служит выход жидкой фазы $Ж^Г$, %.

В метаморфическом ряду показатель $Ж^Г$ изменяется по кривой с максимумом в области хорошо спекающихся углей с выходом летучих веществ $V^Г=27-32\%$. Донецкие угли различных марок имеют следующие выходы жидкой фазы (%):

газовые	5÷35,
жирные	35÷70,
коксовые	25÷45,
отощено-спекающиеся	2÷20.

Авторы метода вывели зависимости показателей дробимости M40 и истираемости M10 кокса от выхода жидкой фазы пластической массы $Ж^Г$:

$$M40=48,211+0,646 Ж^Г, \%$$

$M_{10}=32,412+0,491 J^{\Gamma}, \%$

Метод ХПИ широко используется для исследовательских целей.

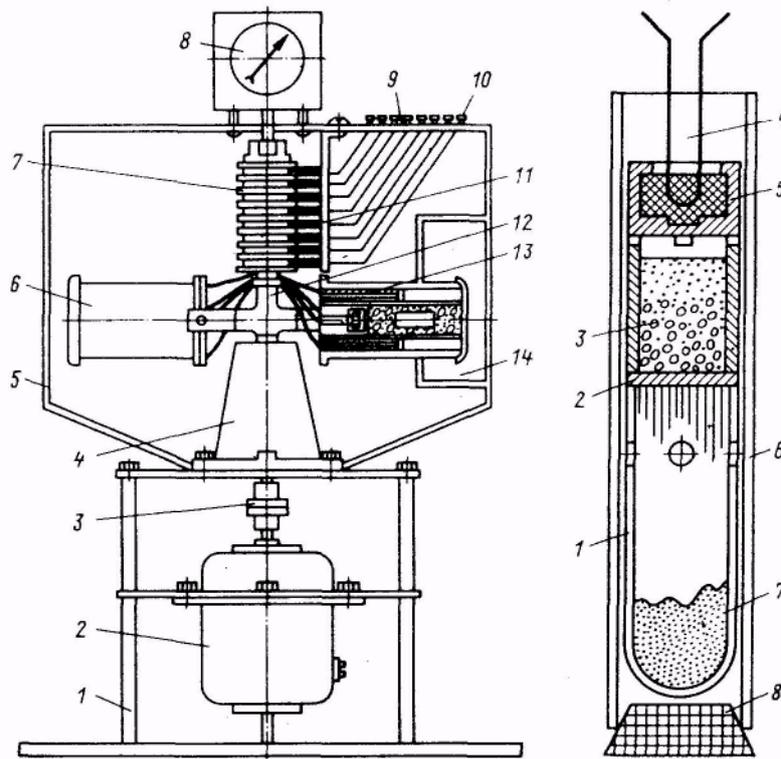
2.2.4. Метод прикоксования углей к нагретому стержню

Этот метод основан на введении нагретого до температуры 600-900°C цилиндрического стержня в измельченный уголь с последующим самопроизвольным охлаждением его в угле. При этом происходит образование продуктов термодеструкции, обладающих свойством связывания соприкасающихся угольных зерен. Прилегающий непосредственно к поверхности стержня слой деструктированного угля связывается с поверхностью стержня силами адгезии (металл-продукты деструкции угля). Последующие слои деструктируемых зерен связываются между собой силами адгезионного и когезионного взаимодействия. После охлаждения стержня, его удаляют с прикоксом из угольной загрузки, отделяют и взвешивают прикок, что является результатом определения.

Таким образом, величина массы прикокса связана со способностью спекающихся углей при одностороннем подводе дозированного количества тепла, формировать за счет термодеструктивных процессов связанные слои, общая масса которых должна соответствовать потенциалу спекаемости данного угля.

Установка для определения прикокса углей при его нагреве (рис. 2.7.) состоит из нагревательной печи (1), укрепленной на штативе (2), загрузочного стакана, с внутренним диаметром 38 мм. и высотой 50 мм. (3), стержня диаметром 8 мм (4), термопары (5), автоматического потенциометра ДИСК-250 (6) и лабораторного автотрансформатора (7).

Уголь, отобранный для испытания, зольностью не более 10% подсушивается до влажности менее 5%, измельчается до крупности <1,6 мм, перемешивается и загружается в стакан за 4-5 приемов без уплотнения. Избыток верхнего слоя срезается металлической пластиной для получения ровной поверхности. Вес пробы в стакане составляет около 60 г. Потенциометром температура в печи поддерживается в пределах 500-900°C. Стакан (3) с углем (8) устанавливается на подставку (9) и при помощи стопорного винта (10) закрепляется на уровне ограничителя (12).

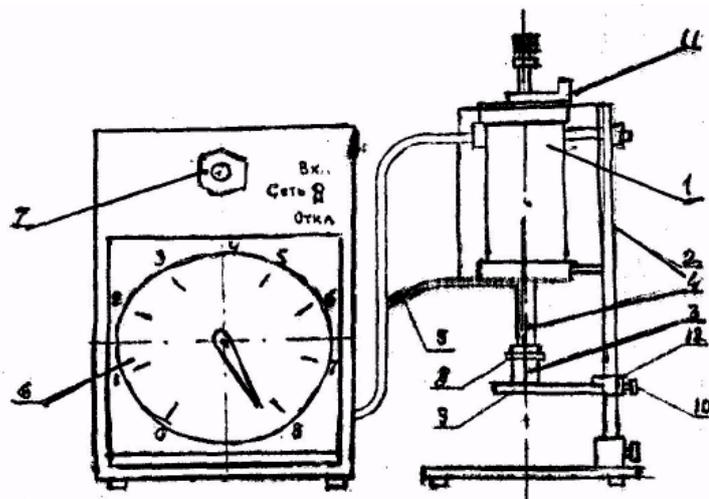


1 — крепежные стойки; 2 — электродвигатель; 3 — муфта; 4 — корпус подшипника; 5 — кожух центрифуги; 6 — электропечь; 7 — скользящие контакты; 8 — тахометр; 9 — контакты термопар; 10 — подвод электрического тока к электропечи; 11 — токосъемник; 12 — термопара; 13 — электропечь; 14 — дверца

Рис.5. Схема установки для определения выхода жидкоподвижных нелетучих продуктов термической деструкции углей:

Рис. 6. Схема загрузочного патрона:

1 — приемник; 2 — сетка; 3 — вкладыш; 4 — термопара; 5 — чехол термопары; 6 — патрон; 7 — ЖНП; 8 — резиновая пробка



1 — электронагревательная печь; 2 — штатив; 3 — загрузочный стакан; 4 — стержень (диаметр 8 мм.); 5 — термопара; 6 — потенциометр; 7 — автотрансформатор; 8 — проба угля; 9 — подставка; 10 — стопорный винт, 11 — фиксатор 12 — ограничитель.

Рис. 7. Установка для прикоксовывания углей

Стержень вводится в электропечь и закрепляется фиксатором (11) с помощью имеющегося на стержне паза. После прогрева в печи (4-5 минут), стержень путем удаления фиксатора опускается в уголь до дна загрузочного стакана. После выдержки стержня в угле 4 мин. стакан отводится вниз, при этом освобождается стержень с прикоксом. Скальпелем очищается прикоксовавшийся на стержне остаток (прикокс) в предварительно взвешенную чашку. После охлаждения прикокса определяется его масса взвешиванием.

Характеристики погрешности измерений для метода прикоксования составляют для углей, образующих количество прикокса более 1 г.: - +5% отн., а для углей образующих количество прикокса менее 1 г.: +7,5% отн.

Таблица 2 - Интервалы изменения свойств углей разной степени метаморфизма

Марка угля	V_{daf} %	Время газовой выделенной, с	У, мм	Количество прикокса, П, г
Г	35,0-39,0	75-85	10-13	1,3-2,9
Ж	31,7-34,9	52-75	17-24	2,5-3,7
К	20,0-24,5	10-30	14-20	1,8-3,0
ОС	14,1-18,1	5-8	5-6	0,8-1,3

2.2.5. Экструзивные методы

Из экструзивных методов необходимо отметить метод Л.М. Сапожникова и П.К. Финкельштейна, а также метод Е.М. Тайца и Т.С. Броновец.

Л.М. Сапожников и А.К. Финкельштейн определяли степень размягчения пластической массы по скорости ее истечения через калибровочное отверстие, высверленное в стакане пластометрического аппарата в условиях медленного нагрева угля (3°C в минуту) при постоянном давлении на загрузку 1 кг/см^2

По методу Е.М. Тайца и Т.М. Броновец пластичность угля определяется величиной давления, которое необходимо приложить к нагреваемой с постоянной скоростью (5°C в минуту) навеске угля (15 г.), чтобы ее истечение через калиброванное отверстие 5мм происходило с постоянной скоростью.

Эти методы не нашли широкого применения вследствие их сложности, недостаточной воспроизводимости результатов и отсутствия хорошей и надежной связи с практическими результатами использования углей для коксования.

Позднее Р.А. Гегучадзе был разработан более совершенный комплексный экструзивный метод оценки пластичности углей.

Согласно этому методу 30 г. угля, измельченного до крупности 2-0 мм, загружают в стальную реторту, имеющую у дна круглое боковое отверстие диаметром 5 мм. С помощью пуансона и рычага с грузом на угольную загрузку создают заданное давление в интервале от 2 до 45 кг/см^2 .

Прикрепленное на рычаге перо, соприкасающееся с вращающимся барабаном, позволяет записывать кривую объемного изменения загрузки.

В процессе нагрева угля периодически через калиброванное отверстие производят измерение температуры, отбор пластической массы и ее взвешивание.

За показатель текучести принимают количество вытекшей за 5 минут пластической угольной массы в граммах. Кроме показателя текучести метод предусматривает применение и других характеристик:

- показатель скорости деструкции (объемное изменение загрузки в течение 5 минут);
- показатель степени вспучивания пластической массы в свободном пространстве (объемное изменение вытекающего из калибровочного отверстия угля)

2.2.6 Торсионные методы

Из торсионных методов в практике исследования и оценки пластических свойств угля широко применяется метод Гизелера. Он основан на изменении скорости вращения металлического стержня в нагреваемой со скоростью 3°C в минуту угольной загрузке в период ее размягчения под воздействием постоянного вращающего усилия. Скорость вращения стержня в загрузке пропорциональна текучести угля, и выражается в угловых градусах (число делений, проходимых стрелкой, указывается в минуту).

В результате опыта получают кривую размягчения угля в координатах «скорость вращения – температура», из которой могут быть определены температуры размягчения, затвердевания и максимальной текучести.

Недостатком этого метода является необходимость применения для углей разных типов различных грузов (25г, 50г, 75г,) и возможность нарушения в период минимальной вязкости естественной структуры пластического слоя.

Другая идея измерения динамики вязкости лежит в основе торсионного метода, предложенного Н.Р. Кушниревичем. По этому методу определяется сопротивление вращению металлического рифленого диска, помещенного на измельченный уголь, относительно другой металлической плоскости при постоянной скорости,

Согласно методике навеска угля весом 8-10г., измельченная до крупности $< 0,5$ мм и размещенная между дисками ровным слоем, подвергается нагреву до 300°C со скоростью 10°C в минуту, а затем со скоростью 3°C в минуту, до 550°C . Результаты опыта автоматически фиксируются в виде кривой зависимости деформации пластической массы F – кг/см² от температуры нагрева.

На полученной кривой динамики (рисунок 8) вязкости различают отдельные участки, характеризующие особенности поведения угля в пластическом состоянии:

1. участок прямой линии, соответствующий сыпучему состоянию угля;
2. участок увеличения усилия деформации в результате слипания угольных зерен;
3. участок резкого снижения величины F в результате образования жидкой фазы и снижения вязкости пластической массы;
4. участок минимальной вязкости или период жидкоподвижного состояния угля;
5. участок быстрого увеличения вязкости пластической массы;
6. участок крутого подъема кривой до максимального усилия деформации F_{max} ;

7.участок спада кривой, характеризующий скорость потери эластических свойств образующимся полукочком.

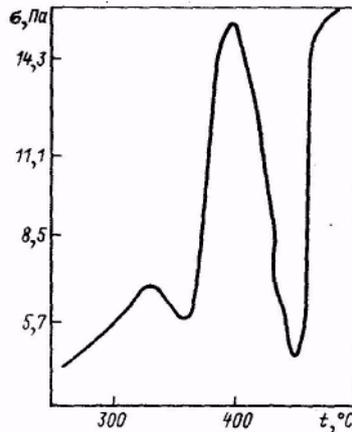


Рис.8. Кривая изменения вязкости пластической массы угля при термической обработке

Основными параметрами динамики вязкости следует считать величину F_{\max} – усилие деформации затвердевающей пластической массы и соответствующую ей температуру t °С, а также температурный интервал пластического состояния t °С.

Однако метод не нашел применения в заводской практике и контроля свойств углей в виду сложности, трудоемкости и отсутствием достаточно точной связи с качеством промышленного кокса.

2.2.7. Пенетрометрические методы

Пенетрометрические методы основаны на измерении скорости проникновения нагруженной иглы в загрузку угля при его нагреве по мере образования пластической массы. К ним относятся методы Агде-Линкера и Агде-Линкера-Рябоконевой.

Прибор Агде-Линкера состоит из обогреваемого в электрической печи фарфорового стаканчика с крышкой, в которой расположен цилиндрический мерный блок высотой около 60мм и наружным диаметром 20мм. По центру блока высверлено отверстие, куда снизу вставляют стальную трубку диаметром 10мм, содержащую испытуемый уголь, измельченный до размеров зерен 1,2 мм. Прибор снабжен системой соединяемых со стальной иглой диаметром 1,2 мм и длиной 60мм переменных грузов (50, 100 и 150г) и противовеса, а также шкалой для измерения глубины погружения иглы в пластическую массу. Нагрев ведут со скоростью 5°С/мин.

Метод Агде-Линкера был усовершенствован Н.Я. Рябоконевой. В этом методе испытывается не чистый уголь, а смесь угля с коксом (1:1) во избежание искажений результатов измерений вспучиванием угольной пластической массы.

Предусмотрено применение игл большего диаметра 2,3 – 3,5 мм, а также представление результатов опыта в виде графика зависимости индекса текучести (скорости погружения иглы в мм за 2 минуты) от температуры нагрева. Нагревание ведут при грузе 100г со скоростью 10° С/мин до $t=300^{\circ}$ С, а затем 2°С/мин.

По Н.Я. Рябоконевой количественной мерой спекаемости может служить величина площади, ограниченная кривой текучести и осью абсцисс, либо пропорциональная указанной площади величина максимальной скорости погружения иглы, названная индексом спекаемости.

Эти методы не получили применения по причине необходимости исследования для углей разных марок различных игл и грузов и несопоставимости в связи с этим числовых характеристик спекаемости углей для коксования в единой шкале измерений.

2.2.8 Методы характеристики спекаемости по давлению распираания их при коксовании

Весьма многочисленными являются методы оценки спекаемости углей, основанные на определении давления распирааний, которые возникают, если процесс коксования протекает в ограниченном объеме. Давление распираания оказывает положительное влияние на качество кокса. Пригодный для коксования уголь должен обладать не только спекающей способностью, но и достаточным давлением распираания. Давление распираания повышает прочность кокса, так как оно способствует полному срачиванию размягченных частиц угля, что приводит к образованию более плотного коксового вещества.

Из методов этой группы наибольшее значение имеют те, в котором применен двухсторонний обогрев загрузки. К последним относится метод определения распираания в печи с подвижной стенкой (загрузка 4,5 кг), предложенный сотрудниками УХИНа.

Испытуемый уголь загружают в предварительно разогретую печь до 100°C. Давление распираания передается подвижному простенку, от которого с помощью рычажной системы через маятник оно переносится на миллиметровую бумагу вращающегося барабана для регистрации отклонения маятника от нулевого положения. При помощи градуировки устанавливают цену деления шкалы отклонения маятника в единицах давления распираания.

Получаемый в результате опыта показатель максимального давления распираания (в кг/см²) является важной характеристикой пластических свойств углей, связанных с их спекаемостью.

Однако по одному показателю давления распираания трудно составить правильное суждение о свойствах коксуемости углей и их смесей. Кроме того методы определения давления распираания трудоемки, длительны и не всегда позволяют получать в достаточной степени воспроизводимые результаты.

Следует указать на самостоятельную практическую значимость показателя давления распираания как важного показателя угля, характеризующего давление, передаваемое им на стенки камер коксовых печей в процессе коксования. Наибольшее давления распираания (0,2 – 0,8 кг/см²) свойственно высокометаморфизированным углям марки ОС.

2.2.9. Методы определения газопроницаемости пластической угольной массы

Этот метод впервые был предложен Г. Фоксвелом. Для испытания пропускают инертный газ (азот) через угольную загрузку в вертикальной трубке, нагреваемой с заданной скоростью в электропечи.

По мере размягчения угля сопротивление проходу газа возрастает до определенного предела, а затем снижается после того как угольная загрузка пройдет максимум пластичности. Результаты опыта обычно выражаются графически в виде кривой зависимости газопроницаемости (давление, мм водяного столба) от температуры угольной загрузки. Чем выше величина сопротивления прохождению газа (пластичность угля), тем способность угля к спеканию больше.

Недостатком метода Г. Фоксвела и различных его модификаций является то обстоятельство, что пропускаемый через пластическую массу угля газ не характеризует ее газопроницаемости, а подчиняется законам аэро- и гидродинамики.

Если трубка, в которой осуществляется опыт большого диаметра и «перекоксовывание» загрузки идет концентрическими слоями от периферии к центру, то имеет место неравномерное сопротивление газу по сечению. В узких же трубках сопротивление пластического слоя возрастет до очень высоких пределов, влияющих на точность измерения его газопроницаемости.

3. ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПРИГОДНОСТИ УГЛЕЙ К КОКСОВАНИЮ

К этой группе относятся химические методы, основанные на применении различных химических и коллоидно-химических реакций, физические методы определения петрографического состава и отражательной способности углей, а также методы, базирующиеся на определении выходов продуктов пиролиза.

3.1 Химические методы

Для характеристики спекающихся свойств угля было предложено использовать способность последнего окисляться перманганатом калия в щелочной среде. Согласно этому методу, 0,5 г угля обрабатываются 0,1 N раствором едкой щелочи при нагревании до 75°C. После нагревания, смесь фильтруется и производится обратное титрование, при котором определяется «перманганатное число» - расход раствора $KMnO_4$, характеризующее спекающую способность угля. Этот метод не нашел практического применения из-за недостаточной чувствительности «перманганатного числа» к изменению свойств углей различных марок и групп.

В 1946г. В.И. Забавиным был разработан метод определения растворимости углей в антраценовом масле, по величине которой можно косвенно судить о свойствах их спекаемости.

Для проведения опыта берется навеска угля 1г (сухого, беззольного вещества). Из антраценового масла готовится фракция с температурой кипения 350-380С, из которой выделяется фракция нерастворимая в петролейном эфире.

Навеска угля заливается антраценовой фракцией, помещается в пробирку, обогреваемую электропечью. За 20-30 минут температуру доводят до 350°C и выдерживают в течение 1 часа. После охлаждения раствор фильтруют и определяют выход растворившейся в антраценовом масле части угля.

По величине растворимости (%) угли подразделяются на 4 группы: первая – 0-35, вторая 35-75, третья 75-85, четвертая 85-100.

В группу 1 входят антрациты, тощие, отощенные и длиннопламенные угли, спекаемость которых равна или близка к нулю.

Метод не получил применения для оценки спекаемости углей ввиду его слабой разграничительной способности как внутри, так и между марками в пределах всей разнообразной и широкой гаммы углей, применяемых для коксования.

3.2 Физические методы

Оценка спекаемости углей по показателям их петрографического состава основывается на различии свойств и поведения при термической деструкции отдельных групп микрокомпонентов, составляющих органическую массу твердого топлива. Основными признаками, по которым микрокомпоненты объединяются в группы, является их отражательная способность и микрорельеф. Органическая масса гумусовых углей слагается почти во всех случаях из четырех групп микрокомпонентов:

1. витринита – Vt
2. семивитринита – Sv
3. фюзинита – F
4. лейптинита – L $Vt + Sv + F + L = 100\%$

Компоненты группы Vt на стадиях метаморфизма от газовых до отощенных переходят в пластическое состояние. Компоненты группы Sv не переходят в пластическое состояние, но в той или иной мере размягчаются. Поэтому к спекающимся («плавким») компонентам условно относят только 1/3 часть микрокомпонентов Sv, а оставшуюся часть 2/3 относят к неспекающимся веществам угля. Компоненты группы фюзинита F не обладают способностью даже частично размягчаться при термических воздействиях. Что касается группы L, то они образуют более подвижную пластическую массу, чем компоненты группы Vt одного и того же угля.

В соответствии с указанными особенностями отдельных групп микрокомпонентов в практике исследования и оценки свойств углей нашли применение косвенные характеристики спекаемости а именно:

1. показатель суммарного содержания «плавких» или спекающихся компонентов

$$ПК = Vt + L + 1/3Sv, \%$$

2. показатель суммарного содержания неспекающихся или отощающих компонентов

$$\sum OK = F + 2/3Sv, \%$$

Многочисленными исследованиями установлено, что вышеуказанные показатели находятся в достаточно тесной корреляционной связи со многими характеристиками спекаемости углей, определяемыми с помощью других методов (У мм; Ив; выходом жидкой фазы пластической массы Жг и др.)

В частности Н.М. Глущенко была установлена взаимосвязь между механической прочностью кокса, характеризуемой результатами испытания в барабане Сундгрена (Б и П) и малом стандартном барабане (М40 и М10) и петрографическими параметрами исходных углей и шихт ($\sum OK$; 10 R₀). Были получены следующие зависимости [16] :

$$M40 = -288,2133 + 2,839 Б + 6,7885П - 0,0103 (\sum OK)^2 - 0,0279 \sum OK * 10R - 0,0307(10R)^2;$$

$$M10 = 274,0862 + 0,9984 \sum OK - 6,0069(10R) + 0,0043(\sum OK)^2 - 0,0124 \sum OK * 10R + 0,0341(10R)^2, \%$$
 где

Б – остаток крупнее 25мм в барабане Сундгрена, кг

П – провал в виде кусков кокса крупностью менее 25 мм, в кг;

$$Б = -538,2683 + 6,5012 \sum OK + 17,0069(10R) - 0,0381 (\sum OK)^2 - 0,0638 \sum OK * 10R - 0,60612(10R)^2, \text{ кг}$$

$$П = -538,2963 + 26437 \sum OK - 11,4220(10R) + 0,0315(\sum OK)^2 - 0,0397 \sum OK / OR + 0,0658(10R)^2, \text{ кг}$$

3.3 Методы определения выхода продуктов термической деструкции угля

Из способов оценки спекаемости и коксуемости углей на основе определения выходов продуктов коксования следует отметить два метода:

- определение « смоляного индекса» (П.С. Лебедев, 1941г)
- определение показателей спекаемости и степени метаморфизма (П.К. Финкельштейн и В.А Пруденко, 1958г)

В методе Лебедева П.С. основным параметром характеризующий спекаемость углей принят выход смолы на «горячую» сторону.

Сущность второго метода заключается в нагревании 1г аналитического порошка угля в стеклянной реторте при 550 °С и получении продуктов полукоксования: 1 Смолы; 2 Пирогенетической воды; 3 Кислородсодержащих газов; 4 Полукокса. На основании выхода этих продуктов вычисляют показатели:

- степени химической зрелости – М
- количества пластической массы – П
- текучести пластической массы – Т

$$M = \frac{100(B + G)}{100 - A^C}; \quad П = \frac{C}{B + G}; \quad T = \frac{П * 100}{ВПК}, \text{ где}$$

В – выход пирогенетической влаги, %;

Г – выход кислородсодержащих газов, %;

С – выход первичной смолы, %;

ВПК – выход полукокса, %;

A^C – зольность угля на сухую массу, %;

В качестве характеристик спекаемости предполагается использовать показатели П и Т.

Авторы метода рекомендуют использовать его для следующих целей:

- А) прогноза крупности кокса
- Б) составления угольных шихт для коксования
- В) классификации углей

Однако проверка метода в промышленных условиях обнаружила недостаточную его обоснованность и он был признан пригодным лишь для определения выходов продуктов полукоксования.

В качестве метода оценки спекаемости углей и шихт для коксования указанный способ применения не имеет.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, для характеристики угольного сырья с точки зрения пригодности его для коксования, является весьма важным располагать надежными и эффективными методами оценки спекаемости углей и их смесей.

Значение свойств спекаемости отдельных компонентов угольной смеси и готовой производственной смеси требуется для решения многих важных практических задач коксового производства. Среди них необходимо отметить такие как:

- разделение углей на шахтогруппы для совместного приема их и хранения перед дозированием шихты;
- составление угольных шихт для коксования
- установление взаимозаменяемости углей внутри одной и той же марки при оперативной корректировке заданных составов угольных шихт (при «перешихтовках»);
- обоснование оптимальных параметров технологических процессов подготовки углей к коксованию (глубина обогащения, степень измельчения ее компонентов и т.д.)
- создание технологических классификаций углей;
- параметр для прогноза качества кокса и т.д.

Существующие методы оценки технологических свойств углей, оценивающие их спекаемость, при всем своем многообразии и достоинствах не являются в достаточной степени совершенными и не удовлетворяют всем предъявляемым к ним требованиям.

В связи с этим разработка чувствительных и, что особенно важно для заводских методов оценки и контроля качества сырья для коксования, экспрессных способов характеристики спекаемости углей и шихт продолжает оставаться одной из важнейших задач теории и практики современной угле – и коксохимии.

Наиболее приемлемыми способами определения спекающей способности каменных углей и шихты следует считать пластометрический метод и метод термофльтрации.

К числу основных требований, предъявляемых к методам оценки спекаемости каменных углей, следует отнести:

- высокую дифференцирующую способность показателей спекаемости углей в пределах всего их метаморфического ряда;
- высокую чувствительность показателей спекаемости к изменению свойств углей;
- показатели спекаемости угля для коксования должны находиться в тесной связи с физико-механическими свойствами получаемого из них кокса;
- должны быть простыми, удобными, надежными и экспрессивными, обладающими хорошей воспроизводимостью.

При разработке новых методов оценки спекаемости углей необходимо учитывать, что способность углей к спеканию не может быть достаточно надежно охарактеризована с помощью какого-либо одного показателя природных свойств угольного вещества.

Создание и внедрение в промышленность новых, более совершенных способов оценки спекаемости углей и угольных смесей будут способствовать как повышению эффективности и экономичности использования угольных ресурсов в коксохимии, так и улучшению качества металлургического кокса.

5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЯ»

5.1. Введение

Технический анализ твердых топлив включает в себя определения: содержания влаги, зольности, серы, выхода летучих веществ.

Результаты технического анализа дают первое представление о составе топлив и их практической ценности. Содержание внутренней влаги и выход летучих веществ, как известно, тесно связаны с химической природой топлива и степенью его углефикации. Гигроскопичность или иначе адсорбционная способность по отношению к воде, снижается с повышением степени углефикации топлив. Если содержание влаги в воздушно-сухом торфе находится в пределах 35-40 %, то для газовых углей эти пределы снижаются до 8-15%, а для антрацитов – 1-2 %. Выход летучих веществ характеризует термическую устойчивость органической массы топлив, которая повышается с ростом степени их углефикации. Так, выход летучих веществ в расчете на горючую массу у торфов достигает 70%, у бурых углей составляет 45-55%, у каменных углей 10-45%, а у антрацитов всего лишь 2-8 %.

Влажность и зольность указывают на содержание балласта в топливе. Большое практическое значение имеют такие характеристики, как выход летучих веществ и содержание серы, позволяющие ориентироваться в вопросах промышленного использования топлив.

Анализы проводят на специально подготовленных средних (представительных) пробах твердых топлив.

Для получения сопоставимых результатов в различных лабораториях методы технического анализа, как и методы отбора и приготовления проб, строго регламентированы соответствующими государственными стандартами.

5.2 Принципы отбора и разделки средних проб угля и приготовления аналитической пробы

Качество угля устанавливается путем лабораторного анализа его средней (представительной) пробы, отбор которой является весьма ответственной операцией.

Первичная проба углей составляется из отдельных порций, отбираемых во многих точках, равномерно распределенных во всей партии угля.

Так, если партия угля представляет несколько железнодорожных вагонов, порции угля отбираются во многих точках и с различной глубины в каждом вагоне. Первичную пробу разделяют немедленно после отбора. Разделку производят механизированным способом путем измельчения в дробилках в один или несколько приемов до крупности частиц угля, равной 3 мм.

Поскольку первичная проба угля может составлять несколько десятков килограммов, ее сокращают в порционере или способом квартования.

Способ квартования пробы угля заключается в следующем. Всю первичную пробу угля ссыпают последовательно на горизонтально расположенный металлический лист с таким расчетом, чтобы образовалась коническая куча угля; каждая последующая проба угля высыпается на вершину с разных сторон конуса поверх предыдущих.

По окончании формирования конус расплющивается, образовавшийся круг должен иметь одинаковую толщину во всех своих частях. Полученный круг при помощи делителя (крестовины) разделяют на четыре равных сектора (квартуют), вдавливая крестовину в уголь до поверхности металлического листа.

Не снимая крестовины, удаляют уголь из двух противоположных секторов, оставшийся в двух остальных – снова перемешивают на конус и повторяют квартование до уменьшения пробы угля до 2 кг. Остаток перемешивают на конус, расплющивают и при помощи делительной решетки образовавшийся круг разделяют на квадратики со стороной в 10 см. Из каждого квадратика в шахматном порядке, на всю глубину слоя, отбирают по одному совку угля. Полученную пробу (около 500 г) помещают в герметически закрывающуюся банку и доставляют в лабораторию.

В лаборатории уголь необходимо довести до воздушно-сухого состояния. Для этого уголь рассыпают тонким слоем в металлическом противне и оставляют на 2-3 суток. Систематически 2-3 раза в сутки уголь в противне перелопачивают с помощью шпателя. Для ускорения процесса доведения угля до воздушно-сухого состояния, его можно подсушить на противне в сушильном шкафу при температуре $50 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 3-5 часов в зависимости от вида топлива. После измельчения до полного прохождения через сито с сеткой № 02 (размер частиц $0+0,21$ мм) проба вновь сокращается до 100-125 г. Аналитические пробы хранят в стеклянных банках с резиновыми или притертыми пробками.

При взятии навески для анализа следует тщательно перемешивать пробу топлива в банке, а сам отбор навески производить из двух-трех мест на разной глубине банки.

5.3. Обозначение аналитических показателей и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива

Обозначение показателей состоит из:

- символа, характеризующего основной показатель топлива;
- верхнего индекса символа, уточняющего состояние топлива, к которому относится соответствующее свойство.

Встречаются следующие состояния топлива:

1. Рабочее состояние топлива (верхний индекс g) – состояние топлива с таким содержанием влаги и зольности, с каким оно добывается, отгружается или используется.

2. Аналитическое состояние топлива (верхний индекс a) - состояние топлива, характеризующееся подготовкой пробы, в которую включается размол до крупности зерен менее 0,2 мм и приведением содержания в ней влаги в равновесие с условиями лабораторного помещения.

3. Сухое состояние топлива (верхний индекс d) – состояние топлива без содержания общей влаги (кроме гидратной).

4. Сухое беззольное состояние топлива (верхний индекс daf) – условное состояние топлива, не содержащего общей влаги и золы.

5. Органическая масса топлива (верхний индекс 0) - условное состояние топлива без содержания влаги, серы и минеральной массы.

Пересчет результатов анализа для различных состояний топлива производится по формулам, приведенным в приложении .

5.4. Определение содержания влаги

5.4.1. Общие положения

Содержание влаги зависит, прежде всего, от вида топлива (химической природы, возраста) и условий его залегания, добычи, транспортирования и хранения. Общее содержание влаги свежедобытого топлива или потребляемого на предприятии, называют общей влагой или влагой рабочего топлива. При выдерживании топлива на воздухе или в

сушильном шкафу при температуре $50 \pm 5^\circ\text{C}$ из него выделяется внешняя влага и проба приводится к воздушно-сухому состоянию. Оставшаяся часть влаги, прочно удерживаемая топливом, называется влагой воздушно-сухого угля или, условно, гигроскопической. Такое понятие не является достаточно определенным в отношении температуры и относительной влажности воздуха. Поэтому предложено гигроскопической влагой считать влагу навески воздушно-сухой аналитической пробы топлива в равновесном состоянии с окружающей средой при температуре 20°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) и относительной влажности воздуха 60% ($\pm 2\%$).

Если внешняя влага не зависит от природы топлива, то гигроскопическая влага зависит от его капиллярности, пористости химической зрелости.

Таким образом, вся влага рабочей пробы топлива равна:

$$W^r = W_{\text{вн}} + W_2;$$

где $W_{\text{вн}}$ и W^r - влага внешняя и влага воздушно-сухого топлива, %.

Влажность аналитических проб топлива, приведенных к лабораторному состоянию, т.е. к условиям относительной влажности воздуха в данной лаборатории, называется аналитической влагой (W^d), а топливо содержит также воду, которая связана только с его минеральной массой. Эта гидратная вода (W_m) некоторых минеральных соединений, входящая в топливо в виде кристаллогидратов содержащих молекулы кристаллизационной воды (алюмосиликаты, гипс). С ростом зольности топлива возрастает и содержание гидратной воды. При обычных методах определения содержания влаги в топливе гидратная вода не входит в получаемые результаты или входит в незначительной своей части.

Все методы определения содержания влаги делятся на прямые и косвенные.

Сущность прямых методов заключается в отгоне воды из навески топлива в струе индифферентного газа (обычно азота) или кипячении ее с жидкостью, перегоняющейся немного выше 100°C и несмешивающейся с водой при охлаждении (толуол, ксилол и р.). В первом случае вода улавливается поглотителями (хлористый кальций, серная кислота), во втором – собирается в мерный сосуд, где определяется ее объем.

В косвенных методах содержание влаги определяют по убыли массы навески при ее сушке. Точность определения здесь несколько меньше, чем при прямых методах, так как при сушке топлива наряду с испарением влаги выделяются и адсорбированные газы. Кроме того, непосредственный контакт топлива с воздухом приводит к его частичному окислению, сопровождающемуся увеличением массы навески. Однако косвенные методы проще в оформлении и поэтому широко применяются в лабораториях.

Наряду с прямыми и косвенными методами определения влаги, широко вошедшими в производственную и исследовательскую практики, в последнее время применяются и экспресс-методы. Так, на ряде коксохимических заводов Российской Федерации влага шихты определяется с помощью влагомеров. Принцип их действия основан на диэлектрической проницаемости угля.

5.4.2. Проведение испытания

Стандартный метод определения влаги в аналитической пробе бурых и каменных углей, горючих сланцев продуктов их обогащения принятый в РФ (ГОСТ 11014-81, действует бессрочно), заключается в высушивании навески угля в сушильном шкафу при $160 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянного веса.

Аналитическую пробу топлива перемешивают в открытой банке шпателем или ложечкой по возможности на полную глубину, и на разной глубине из двух-трех мест берут

в предварительно взвешенные стандартные бюксы две навески топлива по $1 \pm 0,1$ г, взвешивая их на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Бюксы с навесками топлива помещают в предварительно нагретый до $160 \pm 5^\circ\text{C}$ сушильный шкаф и сушат при этой температуре каменные угли, антрацит и горючие сланцы 5 мин., бурые угли и продукты мокрого обогащения – 5 -10 мин.

Во время высушивания бюксы с навесками топлива должны быть с приоткрытыми крышками, а при охлаждении и взвешивании – с закрытыми крышками.

Время высушивания считают с того момента, когда температура в шкафу, понизившаяся при установке бюксов с навесками топлива, снова достигает $160 \pm 5^\circ\text{C}$.

После высушивания бюксы закрывают крышками, вынимают из шкафа, охлаждают на воздухе в течение 2-3 минут, а затем в эксикаторе до комнатной температуры, после чего взвешивают. Эксикатор содержит серную кислоту (плотность 1,83 – 1,84) или гранулированный хлористый кальций.

5.4.3. Вычисление результатов испытания

Содержание влаги в аналитической пробе топлива в процентах (W^d) вычисляют по формуле:

$$W^d = \frac{G - G_1}{G} \cdot 100,$$

где G – навеска топлива до высушивания, г;

G_1 – навеска топлива после высушивания, г.

Вычисление результатов производят до 0,01%. Окончательные результаты округляют до десятых долей процента. Расхождения между результатами двух параллельных определений содержания влаги не должны превышать 0,2 %.

За результат определения принимают среднее арифметическое результатов двух определений, если расхождения не превышают допускаемые. В противном случае производят третье определение и за окончательный результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов определений в пределах допустимых расхождений.

5.5. Определение зольности

5.5.1. Общие положения

Все виды твердого топлива содержат примесь негорючих минеральных веществ, которые при сгорании топлива образуют золу. Минеральные примеси, содержащиеся в ископаемом твердом топливе, могут быть разделены на внутренние, перешедшие в топливо из исходных растительных остатков и микроорганизмов в процессе углеобразования, и внешние, попавшие в топливо из окружающей среды в процессе накопления ТГИ и добычи. Содержание минеральных примесей в каменных и бурых углях колеблется от 2,0 до 40,0 %, в сланцах – 40-80 %, в торфе – от 2,0 до 30,0 %. В большинстве случаев основу минеральных примесей составляют силикаты (алюминия, железа, кальция, магния, натрия, калия). Часто в минеральную часть топлива входят сульфиды железа, карбонаты кальция, магния, железа, сульфаты кальция и железа, закись железа, окислы других металлов в виде солей органических кислот, фосфаты (особенно в торфах и бурых углях), хлориды и т.д.

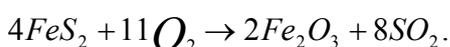
Непосредственное определение содержания минеральных примесей в твердых топливах является весьма сложным и трудоемким. Суммарное их содержание удобно оценить косвенно, т.е. по количеству золы-остатка, образующегося при полном сгорании органической массы навески твердого топлива и химических превращений минеральных компонентов.

Количество и состав золы при этом никогда не бывают идентичным, содержавшимся в топливе минеральным веществам, ибо при сжигании последние подвергаются разнообразным превращениям, связанным в большинстве случаев с потерей их массы. Каждая из приведенных ниже реакций протекает на определенных стадиях озолоения топлива и прокаливания полученной золы и в определенных интервалах температур.

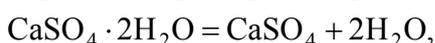
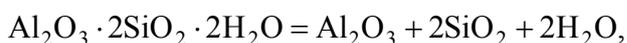
Карбонаты разлагаются с выделением углекислого газа:



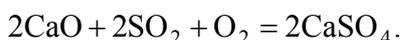
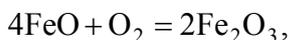
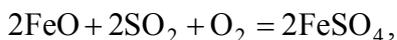
пирит сгорает с образованием окиси железа и SO_2 :



глинистые вещества, силикаты и гипс теряют свою гидратную воду:



хлориды щелочных металлов, окись цинка и другие частично возгоняются с разложением или без него. При сжигании топлива имеют место также и реакции, приводящие к увеличению массы минеральных примесей:



При горении органической массы топлива реакция окисления FeO и Fe_2O_3 протекает не полностью. Она протекает после окончания горения органической массы, чем объясняется частичное увеличение массы золы в результате контрольных прокаливаний.

Гидратная вода силикатов начинает теряться при температуре порядка 100°C (полностью при $700-800^\circ\text{C}$). Карбонаты разлагаются при температуре 500°C . Однако полностью углекислота выделяется только при выдержке золы при 800°C в течение не менее 45 минут. Хлориды начинают улетучиваться при 500°C . Чем быстрее будет подниматься температура муфеля и чем свободнее будет выход продуктов горения из него, тем менее интенсивно происходит образование сульфатов. При $800-830^\circ\text{C}$ все приведенные выше реакции в минеральной массе топлива заканчиваются. Эта температура и является температурой окончательного прокаливания при определении зольности большинства минеральных твердых топлив. Лишь при анализе ускоренным методом горючих сланцев, содержащих значительное количество карбонатов, озолоение производится при температуре $850-875^\circ\text{C}$. При необходимости истинное количество минеральных веществ в твердом топливе может быть приближенно вычислено по эмпирическим формулам.

В промышленной практике известен радиационный метод измерения зольности бурых, каменных углей и антрацитов в пробах угля и в потоке. Метод основан на измерении параметров ионизирующего излучения (рассеянного, характеристического и т.д.) после взаимодействия с углем. Для измерения зольности (от 3 до 50%) аналитических проб

применяют золомеры типа ЗАР, для лабораторных проб – ГИЭ, для угля крупностью 25 мм и менее – ЗАЗ.

5.5.2. Проведение испытания

Сущность метода определения зольности в аналитической пробе (ГОСТ 1102-75.) заключается в озолении навески топлива в муфеле и прокаливании зольного остатка до постоянной массы при температуре 800-830°C.

Аналитическую пробу топлива перемешивают в открытой банке шпателем или ложечкой и на разной глубине из двух-трех мест в предварительно взвешенные две лодочки берут навеску топлива по $1,0 \pm 0,1$ г и распределяют их равномерным слоем по дну. Лодочки с навесками топлива ставят в муфель, нагретый в течение 30 минут до 500°C. Закрывают дверцу и постепенно, в течение 30-60 минут, повышают температуру до 800-830°C.

При указанной температуре прокаливают в течение 1,5 часа в закрытом муфеле образовавшийся зольный остаток. После чего лодочки с зольным остатком вынимают из муфеля, охлаждают на воздухе до конкретной температуры и взвешивают.

После этого производят контрольное прокаливание лодочек с зольным остатком в течение 30 минут и определяют изменение массы. Если величина массы изменится в сторону уменьшения или увеличения менее чем на 1 мг, то испытание заканчивают и для расчета принимают последнюю величину массы.

При изменении массы на 1 мг и более дополнительно проводят контрольное прокаливание, каждое в течение 30 минут, производят до тех пор, пока разность величины масс при двух последних взвешиваниях не будет превышать 1 мг.

Все взвешивания производят с точностью до 0,0002 г.

5.5.3. Вычисление результатов испытания

Зольность аналитической пробы топлива в процентах (A^a) вычисляют по формуле

$$A^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100,$$

где m_1 – масса прокаленной лодочки, г;

m_2 – масса лодочки с навеской топлива, г;

m_3 – масса лодочки с остатком после прокаливания, г.

Зольность сухого топлива в процентах (A^a) вычисляют по формуле:

$$A^d = \frac{100}{100 - W^a} \cdot A^a,$$

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных опытов в пределах допустимых расхождений.

Расхождения между результатами двух параллельных определений зольности (A^a) одной аналитической пробы не должно превышать для топлива с зольностью

до 10% - 0,2%;

свыше 10 до 20 % - 0,3 %;

свыше 20 до 25% - 0,4 %;

свыше 25 % - 0,5 %.

5.6. Определение выхода летучих веществ

5.6.1. Общие положения

Под выходом летучих веществ понимают массу органической части угля, выделяющуюся в виде летучих продуктов разложения при нагревании угля без доступа воздуха в предусмотренных стандартных условиях.

Значимость показателя выхода летучих веществ неодинакова для различных видов топлива. Если для торфа горючих карбонатных сланцев этот показатель имеет второстепенное значение, то для угля - определяющее при оценке рациональных путей использования. Для углей имеются два отчетливо различаемых периода газовой выделения. Первый, сопровождающийся выделением CO₂, паров воды, заканчивается при температуре около 200°C и не зависит от степени метаморфизма угля; второй - начинается при температуре выше 300°C. Начальная температура второго периода зависит от степени метаморфизма нагреваемого угля - составляет для газового угля примерно 350°C, а для угля марки ОС - выше 400°C. Вторым периодом характеризуется бурным газо- и смоловыделением.

Выход летучих веществ - классификационный показатель, учитывающий степень метаморфизма углей. Вместе с тем это и технологическая характеристика угля, учитываемая при использовании его для получения металлургического кокса, так как от выхода летучих веществ зависят усадка полукокса и кокса, образование трещин и другие явления, которые сказывают влияние на прочность кокса.

Термическая неустойчивость углей, характеризуемая в частности выходом летучих веществ, определяет технологическую ценность твердых горючих ископаемых и выбор метода их переработки (полукоксувание, коксование, деструктивная гидрогенизация, термопластификация и т.д.).

5.6.2. Проведение испытания

Основным методом определения выхода летучих веществ является весовой метод (ГОСТ 6382-80).

Сущность метода заключается в нагревании навески топлива в фарфоровом или кварцевом тигле, закрытом крышкой, при температуре 840 - 860°C в течение 7 минут и определении выхода летучих веществ по разности между общей потерей массы топлива и потерей за счет испарения влаги.

Аналитическую пробу топлива перемешивают в открытой банке шпателем или ложечкой по возможности на полную глубину и на разной глубине из двух-трех мест берут в предварительно взвешенные тигли две навески топлива до $1 \pm 0,01$ г. Взвешивания производят с точностью до 0,0002 г.

Тигли с навесками угля, закрытые крышками, устанавливают на подставке и помещают в печь, нагретую до температуры 860°C.. Тигли выдерживают в закрытой печи в течение 7 минут. Температура, понизившаяся при установке тиглей в печь, должна снова достичь 840-860°C не более чем за 3 минуты. В противном случае испытание повторяют.

По истечении 7 минут тигли вынимают из печи, охлаждают сначала на воздухе в течение 5 минут, а затем в эксикаторе до комнатной температуры, взвешивают и освобождают от нелетучего остатка.

Если в результате испытания каменного угля с выходом летучих веществ более 20% получен порошкообразный или слипшийся нелетучий остаток, то испытание повторяют с

брикетированными навесками этого угля и выход летучих веществ определяют по результатам второго определения.

Нелетучий остаток, полученный в тигле после определения выхода летучих веществ, в зависимости от внешнего вида, характеризуют по следующей классификации:

а) порошкообразный;

б) слипшийся – при легком нажиме пальцев рассыпается в порошок;

в) слабоспекшийся – при нажиме раскалывается на отдельные кусочки;

г) спекшийся, несплавленный – для раскалывания на отдельные кусочки необходимо приложить усилие;

д) сплавленный, не вспученный – плоская лепешка с серебристым металлическим блеском поверхности;

е) сплавленный, вспученный – остаток с серебристым металлическим блеском поверхности высотой менее 15 мм;

ж) оплавленный, сильно вспученный – остаток с серебристым металлическим блеском поверхности, высотой более 15 мм.

5.6.3. Вычисление результатов испытания

Выход летучих веществ в аналитической пробе топлива в процентах (V^a) вычисляют по формулам:

1) при содержании углекислоты карбонатов в аналитической пробе $/(CO_2)/$ менее 2%:

$$V^a = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 - W^a,$$

где m_1 - масса пустого тигля с крышкой, г;

m_2 – масса тигля с крышкой и навеской топлива перед нагреванием, г;

m_3 – масса тигля с крышкой и нелетучим остатком после нагревания, г.

2) при содержании углекислоты карбонатов в аналитической пробе $/(CO_2)_M^a/$ более 2%:

$$V^a = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 - W^a - (CO_2)_M^a - \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} (CO_2)_{NV},$$

где $(CO_2)_M^a$ - массовая доля двуокиси углерода карбонатов в аналитической пробе, %;

$(CO_2)_{NV}$ - массовая доля двуокиси углерода карбонатов в нелетучем остатке, %.

Выход нелетучего остатка $(NV)^a$ в процентах вычисляют по формуле

$$(NV)^a = 100 - V^a - W^a,$$

Выход летучих веществ на сухую беззольную массу в процентах (V^{daf}) вычисляют по формулам:

- 1) при содержании углекислоты карбонатов в аналитической пробе $(CO_2)_M^a$ менее 2 %:

$$V^{daf} = \frac{100}{100 - W^a - A^a} \cdot V^a;$$

- 2) при содержании углекислоты карбонатов в аналитической пробе $(CO_2)_M^a$

$$V^{daf} = \frac{100}{100 - W^a - A^a - (CO_2)_M^a},$$

где A^a – зольность испытуемой аналитической пробы топлива, %.

Расхождения между результатами двух параллельных определений выхода летучих веществ по одной аналитической пробе не должны превышать:

для угля с выходом летучих веществ менее 9% - 0,3%;

для угля с выходом летучих веществ от 9 до 45 % - 0,5%;

для угля с выходом летучих веществ 45% и более – 1,0%.

За результат определения принимают среднее арифметическое результатов двух определений, если расхождения не превышают допустимых значений.

5.7. Определение содержания серы

5.7.1. Общие положения

Сера является одним из самых нежелательных элементов в угле, так и во всех продуктах, получающихся при его переработке. С увеличением содержания серы снижается теплота сгорания угля, увеличивается количество сернистого газа в дымовых продуктах, выделяющихся в окружающую атмосферу. Сера ухудшает качество металла, вызывает его коррозию.

В ископаемых углях сера содержится в виде минеральной и органической. К минеральным видам серы относятся соединения с металлами, главным образом с железом (пиритная сера), в виде сернокислых солей кальция, магния, щелочных металлов (сульфатная сера). К органической сере относятся соединения с углеродом и водородом, а также элементная сера. Общее количество серы в твердых горючих ископаемых колеблется в широких пределах: от 0,3 до 7,0%.

Для определения содержания общей серы в твердых топливах необходимо все содержащиеся в них виды серы превратить в сульфаты и количественно определить в виде сульфата бария.

Сущность метода заключается в том, что навеску исследуемого топлива сжигают со смесью, состоящей из одной части соды Na_2CO_3 и двух частей окиси магния (смесь Эшка). Вместо окиси магния можно применять двуокись марганца (MnO_2).

Образующиеся в результате окисления сульфаты натрия и магния осаждают в солянокислом растворе хлористым барием, количество полученного сернокислого бария определяют весовым путем и пересчитывают на содержание серы.

5.7.2. Ход определения

Навеску угля $1 \pm 0,1$ г при ожидаемом содержании серы до 5% и около 0,5 г при содержании серы выше 5 % набирают в фарфоровый тигель и тщательно перемешивают палочкой с 2 г смеси Эшка, которую отвешивают с точностью до 0,1 г.

Затем содержание тигля покрывают сверху еще 1 г смеси Эшка во избежание проскока SO_2 . Тигель с содержимым устанавливают в холодный муфель, который затем постепенно, в течение 2-2,5 часов разогревают до температуры 800-850°C. Прокаливание ведут в течение 2 часов. Содержимое тигля после охлаждения разрыхляют, пересыпают в стакан емкостью 300 мл, прибавляют 100-150 мл горячей воды, смывая пристывшие к стенкам тигля частички, и содержимое стакана нагревают до кипения. Если в тигле или в стакане обнаруживаются несгоревшие частички угля черного цвета, обычно всплывающие на поверхность раствора, то анализ начинают вновь.

Водный раствор декантируют, сливая его на фильтр и собирая фильтрат в стакан емкостью 500 мл. Остаток в стакане три раза промывают горячей дистиллированной водой, затем переносят его на фильтр и тщательно промывают струей горячей воды из промывалки.

К полученному фильтрату (около 250-300 мл) прибавляют 2-3 капли раствора метилового оранжевого и приливают концентрированной соляной кислоты до слабокислой реакции. Раствор нагревают до кипения и к нему постепенно приливают 10 мл нагретого до кипения 10% раствора хлористого бария. Раствор с выпавшим осадком сульфата бария выдерживают в течение 2-х часов на кипящей водяной или песчаной бане при температуре, близкой к кипению. Содержимое стакана фильтруют через плотный беззольный фильтр (синяя лента). Осадок сернокислого бария промывают на фильтре горячей водой до полного удаления следов хлор-иона.

Для определения полноты удаления хлор-иона берут в пробирку 3-5 мл фильтрата из последней порции и добавляют к нему азотнокислое серебро. Если при этом не выпадает осадок хлористого серебра, а происходит лишь слабое помутнение, то промывку следует считать законченной.

Фильтр с осадком сульфата бария переносят в тигель, слегка уплотняют и затем обугливают, не допуская воспламенения фильтра. Прокаливание тигля с осадком производят в муфельной печи при температуре $800 \pm 25^\circ\text{C}$ в течение 20-30 минут, после чего тигель вынимают из муфеля, охлаждают на воздухе в течение 5 минут, затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Прокаливание повторяют до тех пор, пока разность в весе при двух последовательных взвешиваниях станет меньше 0,001 г, после чего вычисляют вес полученного сернокислого бария (a_1).

Для устранения ошибки из-за возможного присутствия в применяемых реактивах соединений серы производят контрольный опыт, повторяющий во всех деталях приемы и условия определения серы в угле, но без навески последнего. Средние полученные данные о количестве сернокислого бария (в граммах) при контрольном опыте принимают за поправку при определении содержания серы в угле. Поправка на содержание серы в реактивах (a_2) не должна превышать 0,005 г сульфата бария.

5.7.3. Расчет содержания серы в угле

Содержание общей серы в аналитической пробе угля вычисляют по формуле:

$$S_{\text{общ}}^a = \frac{(a_1 - a_2) * 0,1373 * 100}{a}$$

a- навеска угля, г;

a₁- масса сернокислого бария, полученного при анализе испытуемого угля, г ;

a₂- масса сернокислого бария, полученного в контрольном опыте, г ;

0,1373 – коэффициент для пересчета массы сернокислого бария на массу серы.

5.8. Контрольные вопросы

1. Укажите влияние серы, золы и влаги шихты на процесс коксования и на доменное производство.
2. Какие мероприятия можно провести для оптимизации зольности, влажности шихты?
3. Для каких целей определяют выход летучих веществ из угля?
4. Перечислите основные показатели качества угля и шихты?
5. От чего зависит влажность, зольность, сернистость и выход летучих веществ углей?
6. Как изменятся основные показатели технического анализа твердого остатка после коксования по сравнению с показателями шихты?

6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ПЛАСТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕКАЕМОСТИ УГЛЕЙ»

6.1. Методика проведения эксперимента

Метод является стандартным (ГОСТ 1186-87) для определения спекаемости углей, выражаемой толщиной пластического слоя в мм – («У») и пластической усадкой («Х»), мм. Свойства угля характеризуются также видом кривой, вычерченной во время опыта, и спекшимся твердым остатком – «корольком».

Поскольку этот метод отчасти моделирует процесс коксования в лабораторных условиях, то с его помощью можно не только оценить спекаемость углей, но и их поведение при коксовании.

Определяемые с помощью данного метода величины достаточно полно характеризуют угли, и, являясь основой их классификации, позволяют опытным путем оценивать их пригодность для коксования.

Пластометрические показатели: толщина пластического слоя и пластометрическая усадка определяются в аппарате, устройство которого представлено на рисунке 2.

Угольная нагрузка изменяется в пластометрическом стакане 3 под давлением 100 кПа. На рычаге 16 размещен груз 12, передающий на штемпель 1 нагрузку, обеспечивающую необходимое давление.

В процессе нагрева угля объем его изменяется. Эти изменения передаются через штемпель на рычаг, и перо 15 вычеркивает на бумаге, размещенной на барабане, пластометрическую кривую, характеризующую изменение высоты угольной загрузки, а также физико-химические процессы, протекающие в угольной пробе в процессе нагревания. По виду и характеру изменения пластометрической кривой с изменением температуры можно установить технологическую группу угля.

Для измерения толщины пластического слоя имеется стальная игла, которая вставляется в бумажную трубку 4 и измерительная линейка.

Скорость нагревания угольной загрузки регулируется специальным автоматическим устройством или при помощи вариатора напряжения.

Температуру в загрузке измеряют хромель-алюмелевой термопарой с диаметром проволоки 0,5-0,6 мм, длиной 70 мм, которую помещают в тонкостенную стальную трубку 5, установленную в углубление дна пластометрического стакана. Термопару подключают к соответствующему милливольтметру.

6.2. Подготовка угля к испытанию

Для исследования берут пробу обогащенного угля крупностью до 3 мм. При содержании влаги более 5% пробу подсушивают. Для подсушки уголь распределяют на противне ровным слоем толщиной до 5 мм и выдерживают при комнатной температуре в течение 1-2 суток или помещают в сушильный шкаф, где выдерживают при температуре 45-50°C в течение 3-4 часов при периодическом перемешивании.

Навеска угля, помещаемая в стакан для пластометрического исследования – $100 \pm 0,1$ г.

6.3. Подготовка аппаратуры

Перед испытанием угля стакан с доньшком, трубка для термопары и штемпель должны быть тщательно очищены от остатков кокса, оставшегося после предыдущего опыта. Стенки стакана очищают наждачной бумагой, применение для очистки металлических инструментов категорически запрещается.

Необходимо тщательно очистить пазы стакана, выступы и верхнюю поверхность доньшка, отверстия в доньшке для выхода газа, углубление для трубки термопары, нижнюю и боковую поверхности штемпеля. Трубку для термопары очищают снаружи наждачной бумагой, внутри – металлической спицей для удаления попавших в трубку частиц угля, асбеста и сажи.

Для чистки внутренней поверхности стакана лучше всего использовать специальный станок. Стакан зажимной муфтой укрепляется во вращающейся части станка и очищается с помощью наждачной бумаги, обернутой вокруг деревянного стержня.

Из асбестового картона толщиной 0,5 – 1,0 мм вырезают два кружка диаметром 59 мм. В одном из них (нижнем) прорезают отверстия для трубки термопары, и смоченной в чернилах спицей отмечают (через соответствующее отверстие штемпеля, поставленного на кружок) место бумажной трубочки для пластометрических измерений. В верхнем кружке прорезают два отверстия: для трубки термопары и для иглы пластометра.

При помощи гладкой металлической спицы свертывают из папиросной бумаги и склеивают однослойную трубочку для пластометрических измерений (высотой 48-50 мм, диаметром 2,5 – 3,0 мм). Трубочка должна свободно сниматься со спицы. Из миллиметровой бумаги вырезают полосу по ширине, соответствующей высоте барабана, а по длине – немного большую длины его окружности. На длинной стороне полосы (по окружности барабана) сверху отмечают через каждые 10 мм деления, соответствующие 0, 10, 20, 30 и т.д. до 160 мин.

Дно в стакан вставляют таким образом, чтобы оно вошло в пазы до отказа, и центр углубления для термопары совпал с центром отверстия для термопары в прижимной планке.

После первой тщательной установки на стакане и его дне делают отметки, которые при последующих установках дна должны совпадать.

Перед нагрузкой угля в стакан нижнюю часть его изнутри выстилают полосой фильтровальной бумаги размером 55 x 200 мм и на дно кладут нижний асбестовый кружок (с одним отверстием). Отверстие кружка должно совпадать с углублением в дне стакана. Трубку для термопары устанавливают в углубление дна и закрепляют в вертикальном положении прижимной планкой.

Надетую на спицу бумажную трубку для пластометрических замеров устанавливают в отмеченном месте на нижнем кружке. Спицу придерживают в вертикальном положении на протяжении всего периода загрузки угля.

Навеску угля загружают в стакан совком в 4 приема. После загрузки каждой порции (около 25 г) поверхность угля в стакане разравнивают (но не утрамбовывают) острым концом пластометрической иглы.

После загрузки всего угля с трубки термопары снимают прижимную планку, на уголь накладывают верхний асбестовый кружок, а выступающие края фильтровальной бумаги загибают поверх него. Затем в стакан ставят штемпель и снова закрепляют прижимной планкой трубку для термопары. Стакан помещают в отверстие верхнего кирпича, штемпель сочленяют с рычагом и к рычагу подвешивают груз. Таким же образом загружают углем второй стакан аппарата.

При работе с углями, образующими очень жидкую пластическую массу, которая во время пластометрического испытания вытесняется выше головки штемпеля, под штемпель – в верхний асбестовый кружок у стенок стакана и трубки для термопары – прокладывают кольца из асбестового шнура диаметром 2- 3 мм.

Под штемпель подкладывают дополнительно асбестовый кружок толщиной не более 0,5 мм.

После того как к рычагу подвешат груз, из бумажной трубки осторожно извлекают спицу (слегка вращая ее) так, чтобы трубка оставалась на установленном месте и в нее не насыпался уголь (последнее проверяют при помощи иглы пластометра).

Если при удалении спицы бумажная трубка вынулась, порвалась или в нее насыпался уголь, необходимо загрузку произвести заново.

На стакан кладут металлическую планку толщиной 1 мм так, чтобы имеющееся в ней отверстие расположилось над бумажной трубкой.

Для определения первоначального положения пластометрической иглы подвижную шкалу устанавливают на стакан, а иглу спускают в бумажную трубку и плотно устанавливают на нижнем асбестовом кружке. Деление на шкале, совпадающее с верхней поверхностью указателя иглы, отмечают как нулевое.

В трубку для термопары вставляют термопару, присоединенную к гальванометру или потенциометру. Во время опыта спай термопары должен касаться дна трубки.

На барабане, соединенном с вращающим его механизмом, закрепляют подготовленную, как указано выше, полосу миллиметровой бумаги, горизонтальные линии концов которой должны между собой совпадать. Барабан устанавливают на штативе с таким расчетом, чтобы на миллиметровой бумаге могли расположиться графики двух пластометрических кривых.

Перед включением аппарата в сеть определяют высоту угольной загрузки h по следующей формуле:

$$h = 110 - (a + b).$$

где 110 - высота стакана от внутренней поверхности дна до поверхности края, мм;

a - расстояние от поверхности штемпеля до верхнего края стакана, мм;

b - толщина головки штемпеля и двух асбестовый кружков, мм.

Величину « a » измеряют специальной металлической линейкой. Линейку устанавливают на штемпеле у стенки стакана, и на ней отмечают деление, совпадающее с верхним краем стакана. Производят четыре таких измерения (в разных местах по окружности стакана) и определяют среднее значение « a ».

6.4.Ход пластометрического испытания

После того как уголь загружен и аппарат собран, включают ток. Скорость нагревания угля регулируют автоматически или при помощи реостатов по показаниям амперметра и гальванометра (потенциометра). Для удобства ведения опыта температуру, в обоих стаканах рекомендуется держать одинаковой. Время отмечают по барабану, скорость которого 1 мм/мин. Нагрев ведут таким образом, чтобы через 30 минут после включения тока температура достигла 250 °С.

Когда температура достигнет 250°С, перо при помощи регулировочного винта прижимают к барабану (не слишком плотно) и наполняют чернилами. Барабан поворачивают вокруг оси так, чтобы перо прочертило на миллиметровой бумаге «нулевую линию». Затем вращением барабана перо устанавливают на делении, отмеченном нулем.

От 250°С до конца опыта (730°С) нагрев ведут со скоростью 3 град/мин. Каждые 10 минут в протоколе (таблица 3) в графе «Время» отмечают время (мин) от начала главного периода (250°С), а в графе «Температура» отмечают в соответствии с показаниям гальванометра или потенциометра температуру нижнего уровня загруженного угля. Начиная с 350°С и далее до 650°С периодически, в течение опыта при помощи пластометра

производят измерения верхнего и нижнего уровней пластического слоя угля в стакане аппарата.

При работе с углями, образующими очень жидкую пластическую массу, замеры уровня пластического слоя начинают при 550°C и заканчивая при 620°C, при горбообразной кривой замеры уровня пластического слоя заканчивают также при 620°C в том и другом случае плотно закрывают асбестом.

Для измерения верхнего уровня пластического слоя иглу пластометра через отверстие в планке осторожно опускают в бумажную трубку, а шкалу устанавливают на стакане. Когда конец иглы пластометра коснется пластического слоя, пластометр поддерживают рукой так, чтобы игла вследствие своей тяжести не вдавливалась в размягченную массу, и отсчитывают по шкале количество миллиметровых делений «от нулевого деления» до верхней поверхности указателя. Полученную цифру записывают в протокол в графу «Верхний уровень пластического слоя», отмечая время в минутах от начала главного периода по показанию пера на барабане в момент измерения.

Таблица 3 - Результаты исследования

Время от начала главного периода (250°C), мин	0	10	20	30	и т.д.	150	160
Температура, °C							
Верхний уровень пластического слоя, мм							
Нижний уровень пластического слоя, мм							
Толщина, мм							

Усадка «х» _____

Толщина пластического слоя «у» _____

Характер кривой _____

Для измерения верхнего уровня пластического слоя иглу пластометра через отверстие в планке осторожно опускают в бумажную трубку, а шкалу устанавливают на стакане. Когда конец иглы пластометра коснется пластического слоя, пластометр поддерживают рукой так, чтобы игла вследствие своей тяжести не вдавливалась в размягченную массу, и отсчитывают по шкале количество миллиметровых делений «от нулевого деления» до верхней поверхности указателя. Полученную цифру записывают в протокол в графу «Верхний уровень пластического слоя», отмечая время в минутах от начала главного периода по показанию пера на барабане в момент измерения.

Для измерения нижнего уровня пластического слоя пластическую массу прокалывают иглой пластометра до твердого слоя полукокса, и отчет делений по шкале пластометра (от нулевого давления до верхней поверхности указателя) производят при надавливании на иглу пластометра. Результаты измерений записывают в графу «Нижний уровень пластического

слоя», отмечая время в минутах от начала главного периода (250°C) по показанию пера на барабане в момент измерения.

Прокалывание пластического слоя и вынимание иглы пластометра после прокола производят осторожно и при плавном вращении ее.

Измерение толщины пластического слоя производится один раз в десять минут. При зигзагообразной пластометрической кривой верхний уровень измеряют в моменты максимального подъема и максимального спада кривой, нижний уровень – только в моменты максимального спада, но не чаще одного измерения в 10 минут.

Необходимо тщательно следить за равномерностью подъема температуры, не допуская ускорения.

Пластометрическое испытание заканчивают при достижении температуры 730°C. При этом перо при помощи регулировочных винтов отводят от барабана, выключают ток и аппарат разгружают.

Следующий опыт на том же аппарате может производиться после полного охлаждения верхнего кирпича.

Во время проведенная опыта необходимо периодически производить продувку нагревателей аппарата воздухом, чтобы избежать скопления газов в нагревательном пространстве и оседания на стержнях графита.

Опыт прекращают, если во время проведения опыта ток выключался более чем на 10 минут. Опыт бракуют, если температура во время опыта отклонилась от графика подъема температуры более чем на 10 градусов и если пластическая масса угля вытекла наверх штампея.

Обработка графика и определение толщины пластического слоя (у) и пластометрической усадки (х) после снятия бумаги с барабана производится согласно данным протокола опыта рисунок 9.

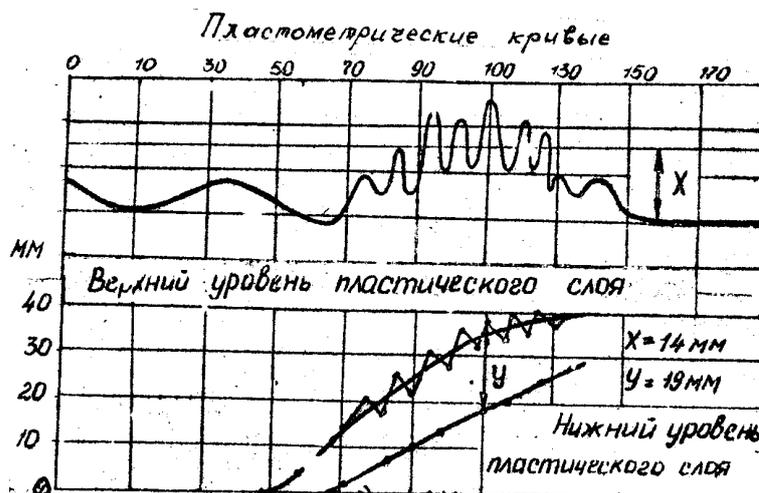


Рис. 9. Протокол опыта

Над объемной пластометрической кривой записывают температуру нижнего уровня угольной загрузки. Под кривой наносят оси координат для построения кривых измерения верхнего и нижнего уровней пластического слоя в зависимости от времени (или температуры).

По оси абсцисс откладывают время, по оси ординат - соответствующие данные из протокола («Верхний уровень пластического слоя») и («Нижний уровень пластического

слоя»). Точки «Верхнего уровня» также как и точки «Нижнего уровня» соединяют главными кривыми, продолженными до пересечения с осью абсцисс. Если «Верхний уровень» зигзагообразного характера, то проводят среднюю между точками линию. Оформленный график с проставленным номером опыта наклеивают на протокол опыта и хранят вместе с последним.

За толщину пластического слоя «у» принимают максимальное расстояние (мм) по вертикали между кривыми верхнего и нижнего уровня пластического слоя (рисунок 9).

При зигзагообразном характере кривой верхнего уровня отсчет производят от средней линии по высоте зигзагов. Обычно «у» определяют в интервале температур 520-630°C.

За величину пластометрической усадки «х» принимают конечное снижение (мм) объемной пластометрической кривой относительно нулевой линии.

Расхождения при параллельных определениях не должны превышать при толщине пластического слоя до 20 мм – 1 мм; при толщине пластического слоя более 20 мм – 2 мм, а по пластометрической усадке – 3 мм.

6.5. Форма отчета

После охлаждения аппарата вынутый из стакана кокс характеризуется следующими показателями: трещиноватость, пористость, блеск, цвет, сплавленность, наличие бахромы и губки. Может быть проведен также технический анализ и определение физико-химических свойств.

В отчете дать краткое описание подготовки и проведения анализа, принципиальную схему аппарата, таблицы, протокола, графики, рисунки королька в двух проекциях. Кроме того дать техническую характеристику коксового королька. На основании характера пластометрической кривой и вида коксового королька сделать вывод о марке углей и возможности его применения для коксования.

Таблица 4 - Техническая характеристика королька

Трещины королька (показываются в разрезе)	Губка и бахрома королька (показываются в разрезе)	Технический анализ: содержание влаги, % _____
		содержание золы, % _____
		выход летучих веществ в % _____
		содержание серы, % _____
Трещиноватость _____		
Пористость _____		
Бахрома _____		

Окончание таблицы 4

Губка	_____
Цвет	_____
Блеск	_____
Сплавленность	_____
Особые примечания	_____

Примечание: Техническая характеристика королька производится по следующим показателям:

«Трещиноватость» - не трещиноватый, мало трещиноватый, трещиноватый, сильнотрещиноватый;

«Пористость» - малопористый (с мелким порами, с крупными порами), пористый (с мелкими порами, с крупными порами);

«Бахрома» - низкая, средняя, высокая,

Цвет – светло-серый, серый, темно-серый, черный;

«Губка» - маленькая, с мелкими пузырями, средняя, с крупными пузырями, полая, большая;

«Блеск» - наблюдается не по трещинам, а по плоскости раскалывания целого куска при дневном свете: матовый, полуматовый, полублестящий, блестящий;

«Сплавленность» - рыхлый, спеченный, сплавленный, проплавленный

6.6. Контрольные вопросы

1. В чем различие между понятием «коксуемость» и «спекаемость» углей?
2. От чего зависит толщина пластического слоя?
3. Какие процессы термической деструкции угля определяют усадку?
4. Какова масса порции угля для пластометрического исследования и какова его крупность?
5. Каково давление на угольную загрузку в процессе опыта?
6. Как измеряется толщина пластического слоя?
7. Под каким давлением находится навеска угля в процессе исследования в дилатометре?
8. При каких температурах испытывают угли разных марок в дилатометре?
9. В чем состоит обработка дилатометрических кривых?
10. Что характеризует дилатометрические показатели?

7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА « ПОЛУКОКСОВАНИЕ»

7.1. Методика проведения эксперимента

Выход и состав продуктов полукоксования зависит от условий проведения процесса. Поэтому опыты проводят в строго определенных стандартных условиях, согласно ГОСТ 3168-66. Полукоксование осуществляется в 200-граммовой алюминиевой реторте с аппаратурой для улавливания жидких и газообразных продуктов.

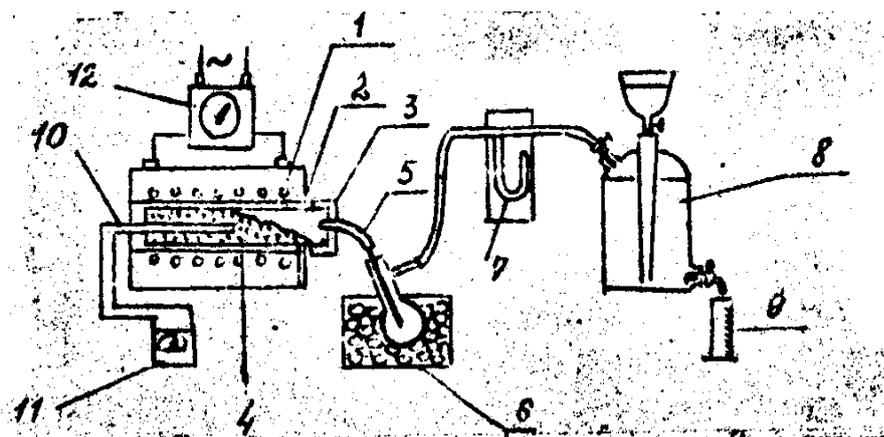
В предлагаемой методике алюминиевая реторта заменена на цилиндрическую стальную. Результаты, получаемые в этих двух различных ретортах, не имеют существенных различий. На рисунке 10 представлена схема установки для полукоксования с видоизмененной стальной ретортой.

Реторта представляет собой стальной стакан, закрывающийся заворачивающейся крышкой. В стакан вварен карман для термопары, крышка имеет газоотводную трубку.

Перед началом опыта в реторту засыпают навеску угля с определенной влажностью весом около 100 г (взвешивают с точностью до 0,1 г). Реторту плотно закрывают крышкой и вставляют в печь. В карман устанавливают термопару, собирают улавливающую аппаратуру и проверяют герметичность установки. Для этого закрывают колесо манометра, соединенное с атмосферой, и кран, предназначенный для слива воды из газометра. Установка герметична, если после слива некоторого количества раствора течь прекращается. В противном случае устанавливают место подсоса воздуха и устраняют причину не герметичности. После этого колбу (предварительно взвешенную) для приема конденсата погружают в охлажденную смесь воды и льда и начинают нагрев печи.

Температурный режим полукоксования: нагрев до 250°C за 10-15 минут, нагрев до 520°C со скоростью 5 град/мин. Температуру 520°C поддерживают в течение 10 минут, после чего обогрев реторты прекращают.

При проведении опыта в системе поддерживают небольшое давление 50-100 Па (5-10 мм вод. ст.), которое регулируют путем изменения количества раствора, сливаемого из газометра в мерный цилиндр через нижний кран.



1 – трубчатая печь; 2 – металлическая реторта; 3 – крышка реторты; 4 – угольная загрузка; 5 – отводная трубка; 6 – колба для сбора конденсата; 7 – U-образный манометр; 8 – газометр; 9 – мерный цилиндр; 10 – термопара в металлическом кармане; 11 – милливольтметр; 12 – регулятор напряжения

Рис.10. Схема установки для определения выхода продуктов полукоксования горючих ископаемых

После окончания опыта удаляют сосуд с охлаждающей смесью, слегка подогревают газоотводную трубку реторты, для этого, чтобы перевести остатки смолы в колбу. Колбу отсоединяют от отводной трубки. Последнюю закрывают пробкой для предотвращения

попадания воздуха в реторту. После охлаждения реторты с нее снимают крышку, полукокк ссыпают в бокс и взвешивают. Колбу с конденсатором вытирают снаружи, взвешивают, и по разности в массе колбы до и после опыта определяют суммарное количество конденсата. Содержание воды в конденсате определяют прямым ксилольным методом в приборе Дина-Старка. Для этого в колбу с конденсатом вводят 50 мл ксилола или толуола, смесь хорошо перемешивают и переводят в круглодонную колбу емкостью 250 мл. Колбу соединяют с обратным водяным холодильником и градуированным приемником. Колбу устанавливают на песчаную баню или колбонагреватель. При кипении смеси пары воды и ксилола поступают в холодильник, конденсируются и стекают в приемник. Вода собирается в нижней части приемника, а избыток ксилола стекает в колбу. Определение заканчивают, когда конденсирующийся в холодильнике ксилол станет прозрачным, а объем воды в приемнике перестанет увеличиваться. Отсчет объема воды производят после охлаждения жидкости в приемнике (рисунок 11).

Массу смолы определяют по разности между массой всего конденсата и массой воды, принимая плотность воды равной единице. Объем выделившегося газа, соответствует объему жидкости, слившейся из газометра в мерный цилиндр. Массу газа определяют на основании его объема и плотности рассчитанной по данным компонентного состава газа, а также опытным путем, как разность «уголь – полукокк – конденсат».

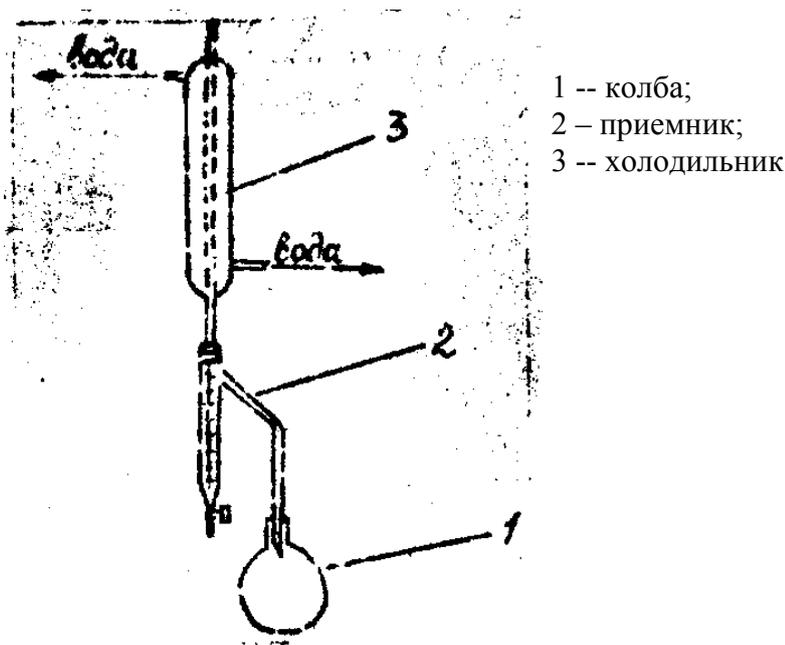


Рис. 11. Схема прибора для определения содержания воды в конденсате (прибор Дина-Старка)

Полученные результаты сводят в таблицу материального баланса полукоксования, который рассчитывают на сухую и горючую массу аналитической пробы (таблица. 5).

Выход первичной смолы $T_{ск}$ пересчитывают на рабочее и абсолютное сухое топливо по следующим формулам, %:

на рабочее топливо

$$T^r = T_{ск} \frac{100 - W^r}{100 - W^a}; \quad (7.1)$$

на абсолютно сухое топливо

$$T_{\text{СК}}^{\text{d}} = T_{\text{СК}} \frac{100}{100 - W^{\text{a}}}; \quad (7.2)$$

на беззольную и безводную массу:

$$T_{\text{СК}}^{\text{daf}} = T_{\text{СК}} \frac{100}{100 - (W^{\text{a}} + A^{\text{a}})}, \quad (7.3)$$

где $T_{\text{СК}}$ - выход смолы в испытуемой пробе, %;

T^{r} - выход смолы на рабочее топливо, %;

$T_{\text{СК}}^{\text{d}}$ - выход смолы на абсолютно сухое топливо, %;

$T_{\text{СК}}^{\text{daf}}$ - выход смолы на беззольную и безводную массу, %;

W^{a} - содержание влаги в аналитической пробе, %;

W^{r} - содержание влаги в рабочем топливе, %;

A^{a} - зольность аналитической пробы, %.

Таблица 5 - Материальный баланс полукоксования (пример)

Приход			Расход		
Статьи	г	%	Статьи	г	%
1. Уголь сухой	98,0	98,0	Полукок	70,0	70,0
2. Влага угля	2,0	2,0	Смола	10,0	10,0
			Вода	7,0	7,0
			Газ	13,0	13,0
ИТОГО:	100,0	100	ИТОГО:	100,0	100,0

Из материального баланса определяется выход пирогенетической влаги в %, как разность между общим содержанием воды, полученным при полукоксовании и определенном в аппарате Дина-Старка, и влажностью исходного угля.

В данном примере $W = 7 - 2 = 5$ %.

Количество газа, полученного в эксперименте в объемных единицах м^3 , дм^3 , л), приводится к нормальным условиям:

$$V_0 = \frac{V_p T_0 P}{P_0 T} \quad (7.4)$$

($T_0 = 273 \text{ K}$ ($^{\circ}\text{C}$) и $R = 101325 \text{ Па}$ (760 мм рт.ст.),

где V_p – объем газа при температуре опыта;

P - давление сухого газа, Па;

$T_0 = 273\text{K}$; $P_0 = 101325 \text{ Па}$; $T = 273+t$;

где t – температура газа, $^{\circ}\text{C}$.

Поскольку газ в газометре находится над водой или раствором поваренной соли, то он содержит водяные пары, давление которых приведено в справочнике.

Тогда выражение для приведенного объема газа будет иметь вид:

$$V_0 = \frac{V(P - W)T_0}{RT} \quad (7.5)$$

Зная массу газа и его объем, можно определить его плотность, г/л, кг/м³:

$$\rho = \frac{m}{V_0} \quad (7.6)$$

Плотность газа рассчитывается также по его составу:

$$\rho = \frac{1,975 \text{ CO}_2 + 1,490 \text{ C}_m \text{H}_n + 1,420 \text{ O}_2 + 1,250 \text{ CO}}{100} + \frac{0,717 \text{ CH}_4 + 0,090 \text{ H}_2 + 1,251 \text{ N}_2}{100}, \quad (7.7)$$

где CO_2 ; C_mH_n ; O_2 ; CO ; CH_4 ; H_2 ; N_2 - процентное содержание этих компонентов в исследуемом газе, а коэффициенты представляют плотность данного компонента при 0°C к 101325 Па.

7.2. Контрольные вопросы

1. Сущность процесса полукоксования, режим, химизм.
2. Влияние температуры пиролиза на выход и качество продуктов: полукокса, кокса, смолы, газа.
3. Характеристика первичной и ее выход из различных видов топлив.
4. Какие виды топлив целесообразно подвергать полукоксованию?
5. Почему процессы полукоксования ведут при положительном давлении 50-100 Па (5-10 мм вод.ст.), и как оно поддерживается на лабораторной установке?

6. Дать сравнительную характеристику продуктов полукоксования и коксования, полукоксового и коксового газа, смолы и твердых остатков (полукокса и кокса).

7. Принцип определения состава газов на аппарате ВТИ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сапожников Л.М. Каменные угли и металлургический кокс. – М.: АН СССР, 1941. – 77 с.
2. Зашвара В.Г., Сениченко С.Е., Черкасская Э.И. Взаимодействие зерен углей при коксовании. – Кокс и Химия, 1961, №4, с 8-12.
3. Аронов С.Г. Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков. Изд-во ХГУ, 1960 – 371с.
4. Марошниченко А.М. Научные основы классификации углей для коксования. –М.: ГНТИ Литературы по черной и цветной металлургии, 1963 – 170с.
5. Тайц Е.М. Свойства каменных углей и процесс образования кокса. М.: Металлургиздат, 1962 – 299с.
6. Грязнов Н.С. Пластическое состояние и спекание углей. М. Металлургиздат, 1962. – 191с.
7. Грязнов Н.С., Копелкович Л.В. Диффузионно-кинетическая теория спекания углей, Кокс и Химия, 1975, №6, с 1-8; 1975, №7, с. 2-6.
8. Грязнов Н.С. Основы теории коксования – М.: Металлургия, 1976 – 312 с.
9. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования. М. : Металлургия, 1983. – 183 с.
10. Скляр М.Г., Лурье М.В. Пути изменения механизма термохимических превращений углей. – Теория и практика подготовки коксования: Науч. тр. УХИН. –М.: Металлургия, 1976, с. 44-54.
11. Скляр М.Т. Физико-химические основы спекания углей. – М.: Металлургия, 1984. – 201с.
12. Нестеренко Л.Л., Лебедев В.А. Теория и практика подготовки коксования углей: Науч. тр. УХИН – М.: Металлургия, 1976, с. 108-113
13. Скляр М.Г. Тютюнников Ю.Б. Химия Твердых горючих ископаемых. – Киев: Вища Школа, 1985. – 247с.
14. Обуховский Я.М. Шейхеш А.М. Гольдберг П.Я. Дилатометрия углей. –М.: Металлургия, 1967. – 180с.
15. Гегурадзе Р.А. Изучение углей в пластическом состоянии. – Химия твердого топлива, 1967, №2, с.102-107
16. Глушченко Н.М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых. – Киев: Вища школа, 1980, - 254с.
17. Шейхем А.М., Чуряшков В.М., Ильин В.Ф. и др. Металлургия и коксохимия, вып. 61. – Киев.: Техника, 1979, с. 28-32.
18. Мучник Д.А. Формирование свойств доменного кокса. – М.: Металлургия, 1983. – 183с.
19. Сысков К.Н. Теоретические основы оценки и улучшения качества доменного кокса. –М.: Металлургия, 1984. – 183с.
20. Луфзон Р. Фош П., Буайе А. Кокс. – М: Металлургия, 1975, -520с.

21. Мерошниченко А.М. Составление угольных шихт для коксования. – Киев.: Техника, 1985. – 250с.
22. Лейбович Р.Е., Обуховский Я.М., Сатановский С.А. и др. Технология коксохимического производства. – М.: Металлургия, 1974. – 422с.
23. Бирюков Ю.В., Дроздник И.Д., Лапытов Р.Т. и др. Когезионная способность термодеструктурируемых зерен углей в процессе спекания. Кокс и Химия.- 1993. – №6, с. 3-6.
24. Лапытов Р.Т. Разработка методов оценки спекаемости углей на основе исследования процесса связывания термодеструктурируемых угольных зерен. Авторская диссертация на соискание ученой степени.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 Коэффициенты для пересчета топлива

	рабочую	аналитическую	сухую	горючую	органическую
Рабочая	$x^P=1$	$\frac{100 - W^a}{100 - W^P}$	$\frac{100}{100 - W^P}$	$\frac{100}{100 - W^P - A^P}$	$\frac{100}{100 - W^P - A^P - S_{\kappa}^P}$
Аналитическая	$\frac{100 - W^P}{100 - W^a}$	$x=1$	$\frac{100}{100 - W^a}$	$\frac{100}{100 - W^a - A^a}$	$\frac{100}{100 - W^a - A^a - S_{\kappa}^a}$
Сухая	$\frac{100 - W^P}{100}$	$\frac{100 - W^a}{100}$	$x^c=1$	$\frac{100}{100 - A^c}$	$\frac{100}{100 - A^c - S_{\kappa}^c}$
Горючая	$\frac{100 - W^P - A^P}{100}$	$\frac{100 - W^a - A^a}{100}$	$\frac{100 - A^c}{100}$	$x^{\Gamma}=1$	$\frac{100}{100 - S_{\kappa}^{\Gamma}}$
Органическая	$\frac{100 - W^P - A^P - S_{\kappa}^P}{100}$	$\frac{100 - W^a - A^a - S_{\kappa}^a}{100}$	$\frac{100 - A^c - S_{\kappa}^c}{100}$	$\frac{100 - S_{\kappa}^{\Gamma}}{100}$	$x^o=1$

Учебное текстовое электронное издание

**Петухов Василий Николаевич
Волощук татьяна Геннадьевна**

**МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ СПЕКАЮЩЕЙ И КОКСУЮЩЕЙ
СПОСОБНОСТИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ И ШИХТЫ**

Учебное пособие

Издается полностью в авторской редакции

0,69 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2014 год

ФГБОУ ВПО «МГТУ»

Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра физической химии и химической технологии
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru