

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ КОКСОВАНИИ  
ТРАМБОВАННОЙ УГОЛЬНОЙ ЗАГРУЗКИ**

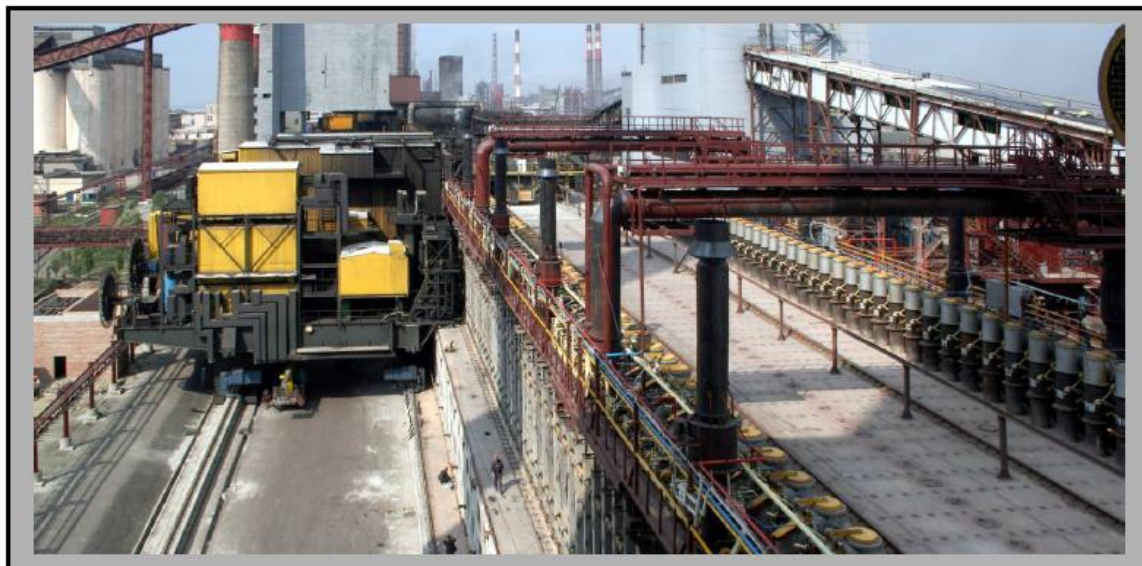
© 2010 Кузниченко В.М., к.т.н. (УХИИ)

*Особенности термохимических превращений углей при коксовании трамбованных шихт проявляются вследствие повышенного газового давления в пластическом слое и заключаются в усилении реакций восстановительной деполимеризации.*

*Is shown, that features of thermo-chemical transformations of coals during coking of tamping coal charge shows up because of the gas pressure in a plastic layer and consist in strengthening of depolymerization reactions of reduction.*

Ключевые слова: угольная загрузка, трамбование, газовое давление, термохимические превращения, пластическая масса, вязкость, прочность кокса.

Из всех известных способов подготовки шихты, предусматривающих ее уплотнение, наибольшая плотность угольной загрузки достигается при ее трамбовании. Этот способ уплотнения шихты внедрен на ОАО «Алчевсккокс» на батареях №№ 9-бис и 10-бис годовой мощностью соответственно 0,93 и 1,0 млн. т кокса 6 %-ной влажности.



Плотность влажного трамбованного пирога, формируемого в трамбовочно-загрузочно-выталкивающей машине (ТЗВМ), в пересчете на влажность 10 % составляет в среднем 1,13 т/м<sup>3</sup>, или на сухую массу – 1,017 т/м<sup>3</sup>. При прекращении трамбования и освобождении трамбованного угольного пирога из трамбовочной камеры ТЗВМ (или какой-либо матрицы) его линейные размеры сохраняются, т.е. разуплотнения не происходит. Это обусловлено тем, что между влажными угольными зернами существуют силы сцепления, основными из которых являются капиллярные и механические (силы внутреннего трения). Однако при чрезмерной влажности шихты (> 15 %), когда вода уже начинает частично играть роль смазки, может происходить некоторая деформация пирога – увеличение длины и ширины. При влажности шихты 10 % и при средневзвешенной кажущейся плотности углей в

шихтах для трамбования на уровне 1,25-1,27 г/см<sup>3</sup> объем межзернового пространства (порозности) составляет в трамбованном пироге 19-20 %, тогда как в шихте, загружаемой в печь насыпью при той же влажности, этот показатель составляет 42-43 % (насыпная плотность – 0,80-0,81 т/м<sup>3</sup>).

Выявление особенностей термохимических превращений при коксовании трамбованной угольной загрузки должно основываться на современных представлениях о молекулярной структуре углей и их термохимических превращениях при обычной – насыпной – загрузке.

Согласно преобладающим взглядам, органическая масса углей рассматривается как сложная гетерогенная смесь высокомолекулярных соединений, состоящих из пространственно-структурированных (трехмерных) макромолекул. Принципиально общим для макромолекул является то, что они состоят из сходных по химическому составу и строению элементарных структурных единиц. Последние представляют собой двумерные конденсированные ароматические сетки (ядерная часть) и валентно связанные с ними нафтеновые (главным образом, гидроароматические), гетероциклические и алифатические группы атомов, расположенные в периферийной части. Т.е. органические вещества углей относятся к типу гетерополиконденсатных соединений. Если конденсированные углеродные сетки являются регулярной частью строения макромолекулы, то цепочки периферийных групп – нерегулярная ее часть [1-4].

Нагрев углей без доступа воздуха приводит к разрыву химических связей на периферии ядерной части структурных единиц, в результате чего они становятся весьма активными самостоятельными молекулярно-кинетическими единицами – свободными радикалами. Последние соединяются друг с другом, или происходит внутрирадикальное перераспределение связей – внутримолекулярное диспропорционирование. Именно поэтому при нагреве таких высокомолекулярных соединений, как угли, параллельно протекают и реакции деструкции макромолекул, и реакции синтеза, т.е. происходит деструктивная поликонденсация. Особая роль при этом отводится водороду, входящему в состав функциональных групп, особенно алифатических и гидроароматических. Под действием тепловой энергии атомы водорода в этих группах относительно легко отщепляются, превращаясь в энергетически активный атомарный водород. Благодаря высокой активности, такой водород легко замещает свободные связи фрагментов деструктирующихся макромолекул углей. Образующиеся из этих фрагментов нейтральные молекулы при дальнейшем повышении температуры вновь подвергаются деструкции, образуя свободные радикалы. Последние вновь могут быть

стабилизированы активным водородом и, таким образом, разложение будет идти в сторону образования более низкомолекулярных соединений (по механизму восстановительной деполимеризации) вплоть до перехода спекающихся углей в пластическое состояние [5, 6].

На основании накопленных знаний о пластическом состоянии углей и коксообразовании, М.Г.Скляр характеризует угольную пластическую массу как сложную гетерогенную систему, состоящую из твердых, жидких и парогазовых продуктов, непрерывно образующихся при нагревании спекающихся углей без доступа воздуха и вступающих между собой во взаимодействие в интервале температур 300-550 °С. Это взаимодействие весьма сложное и включает в себя физическое, физико-химическое и химическое взаимодействие твердой фазы с жидкой и газообразной [7].

Основные особенности трамбованной угольной загрузки по сравнению с обычной (насыпной) заключаются в следующем:

- в единице объема загрузки большая доля объема занята угольным веществом за счет уменьшения межзернового пространства (порозности); при этом с повышением насыпной плотности угольной загрузки отношение объема угольного вещества в ней к объему порозности увеличивается по параболической кривой (рис. 1);

- большая площадь и число контактов между угольными зернами;

- напряженность зерен (давление одного на другое) во влажной трамбованной угольной загрузке, имеющая место в результате действия сил внутреннего трения [8];

- большая теплопроводность и меньшая температуропроводность [9].

Данные особенности физического состояния трамбованной угольной загрузки обуславливают особенности процесса ее коксования.

Уплотнение угольной загрузки приводит к повышению внутрипластического газового давления. Так, при коксовании трамбованной загрузки различных углей внутрипластическое газовое давление повышалось, причем, в различной степени. Если у хорошо спекающихся углей марок Ж и К оно повышалось соответственно в 1,3 и 1,8 раза, то у углей марок Г и ОС – в приблизительно 5 раз [10].

Известно, что повышенное газовое давление, приложенное в процессе коксования, положительно сказывается на ходе термохимических превращений. Так, при полукоксовании слабоспекающихся углей при повышенном давлении собственных летучих веществ получался хорошо спекшийся полукокс, тогда как при атмосферном давлении получался порошокобразный продукт. При этом выходы твердого остатка и газа



увеличивались, а смолы и пирогенетической воды снижались [11]. Увеличивая давление в реторте для полукоксования подачей азота, авторы [12] наблюдали закономерное увеличение выхода полукокса. При пиролизе сапропелита в автоклаве, давление в котором создавалось подачей природного газа, было установлено [13], что при давлении 9,05 МПа из 1 кг угля выделилось водорода в 20 раз меньше, чем при давлении 4,82 МПа.

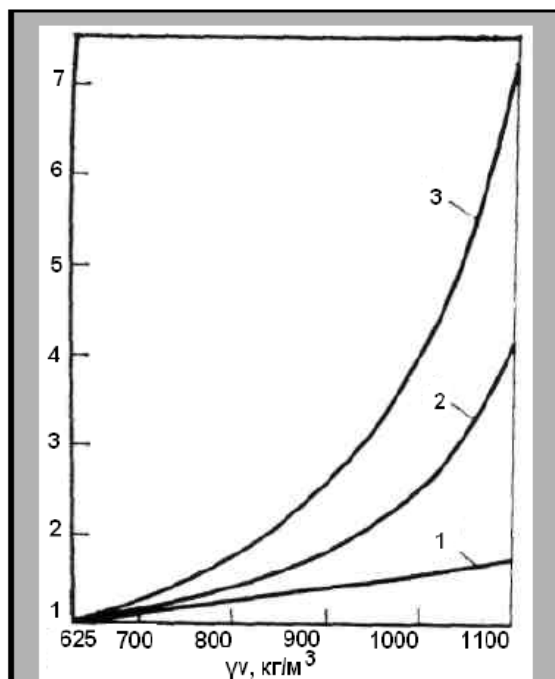


Рис. 1 Изменение отношения объемов, занимаемых угольными зернами в угольной загрузке при ее уплотнении

1 – отношение объема угольных зерен при  $i$ -той насыпной плотности  $V_{ni}$  к исходному их объему – при  $\gamma_v = 625 \text{ кг/м}^3$ ;  
 2 – отношение объема исходной порозности угольной загрузки (при  $\gamma_v = 625 \text{ кг/м}^3$ ) к объему порозности при  $i$ -той насыпной плотности  $V_{ni}$ ;  
 3 – отношение объема угольных зерен  $V_{ni}$  к объему порозности  $V_{ni}$

При исследовании процесса коксования шихт различной степени уплотнения в печи с массой загрузки, равной 300 кг [14], насыпная плотность их при влажности 8,8 % изменялась от 750 до 1050  $\text{кг/м}^3$ . Исследовали шихты, содержащие 47 % газовых углей (вар. 1) и 60 % этих углей (вар. 2). Выход летучих веществ  $V^{\text{daf}}$  и толщина пластического слоя у этих шихт

составляли соответственно 28,9 %, 14 мм и 30,5 %, 13 мм. Замеры внутрипластического газового давления, проводившиеся в центре угольной загрузки, показали его параболическую зависимость от насыпной плотности ( $\gamma_v$ ), близкую по форме к кривой для  $V_y/V_p$ , (отношение объема к объему порозности) изображенной на рис. 1.

Выход валового кокса от шихты при увеличении насыпной плотности с 750 до 900  $\text{кг/м}^3$  практически не изменился, а заметное его увеличение началось после 900  $\text{кг/м}^3$ . Для шихты вар. 1 общее увеличение насыпной плотности от 750 до 1050  $\text{кг/м}^3$  привело к повышению выхода кокса с 75,43 до 75,79 %, т.е. на 0,36 %, а шихты вар. 2 – с 74,15 до 74,60 %, т.е. на 0,45 %.

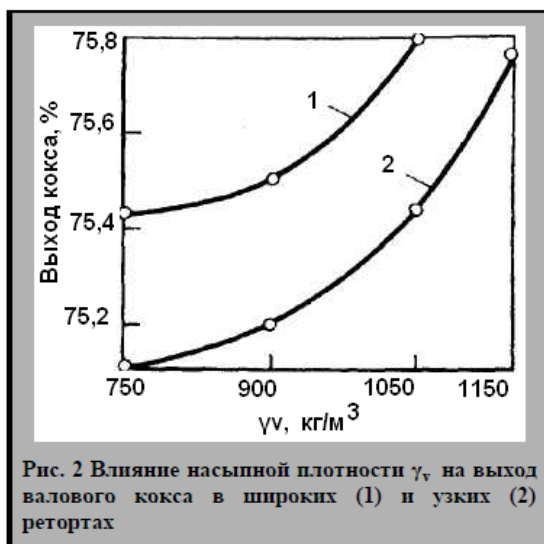
Важным моментом для установления степени влияния особенностей термохимических превращений углей в трамбованной угольной загрузке на выход валового кокса является учет всех факторов, которые могли бы привести к увеличению выхода кокса.

Увеличение насыпной плотности загрузки с 750 до 1050  $\text{кг/м}^3$  привело к увеличению периода коксования на 1,5 ч при постоянной температуре в обогревательных простенках печи и конечной температуре коксования 1000 °С. Увеличение времени прохождения термически неустойчивых углеводородных компонентов парогазовой фазы через слой раскаленного ( $> 750 \text{ °С}$ ) кокса могло привести к увеличению отложений пироуглерода на его поверхности и тем самым – к повышению выхода кокса. Кроме того, трамбование угольной загрузки сопровождается возрастанием газового давления в пластическом слое, что приводит к увеличению выхода твердого остатка. Следовательно, на увеличение выхода кокса от шихты при ее уплотнении могут воздействовать два фактора – дополнительные отложения пироуглерода на поверхности кокса и повышение газового давления в пластическом слое.

Для установления, какой из этих факторов является преобладающим, были проведены коксования в широких (ширина 380 мм) и узких (44 мм) ретортах. Реторты с шихтой вар. 1 располагали по оси камеры коксования, а затем камеру загружали такой же шихтой. Чтобы загружаемая в камеру шихта не попала в реторту, она была снабжена специальной крышкой, обеспечивающей свободный выход из нее летучих продуктов. Такой подход позволил определить выход кокса в зависимости только от величины газового давления, так как влияние отложений пироуглерода на выход кокса в этом случае исключалось или, по крайней мере, максимально ограничивалось. Полученные данные представлены на рис. 2.

Из рисунка видно, что кривые выхода кокса, полученного в широких и узких ретортах, в зависимости от насыпной плотности шихты также имеют параболическую форму. Они практически

параллельны, разница между выходом кокса в широких и узких ретортах, обусловленная пиролизом на поверхности кокса паргазообразных продуктов коксования, составляет 0,36-0,33 %. Это указывает на то, что выход валового кокса при повышении насыпной плотности загрузки увеличивается за счет увеличения газового давления в пластическом слое.



Кокс, полученный в широких и узких ретортах из шихт вар. 1 и вар. 2, а также из газового угля при различной насыпной плотности, испытывали в малом колосниковом барабане УХИНа после двух сбрасываний валового кокса на металлическую плиту с высоты 1,8 м. Испытанию подвергали кокс класса крупности > 25 мм. Прочность кокса оценивали по выходу класса < 1 мм. Данные испытаний представлены на рис. 3.

Из рисунка видно, что с увеличением насыпной плотности шихт прочность кокса существенно уменьшается, причем эта зависимость носит прямолинейный характер. Более высокая прочность кокса, полученного в узких ретортах, объясняется тем, что он представляет лишь осевую, т.е. наименее прочную часть кокса. Трамбование более эффективно в применении к газовым углям и к шихтам с высоким их содержанием.

Для более глубокого изучения процесса коксования трамбованных шихт были проведены исследования в адиабатическом калориметре, навеска шихты (угля) в котором составляет 10 кг.

Конструкция калориметра и методика определения удельной теплоты коксования описаны в публикациях [15, 16]. Для изучения выхода продуктов коксования к реактору калориметра была подсоединена улав-

ливающая аппаратура. Исследованиям подвергали шихты вар.1 и вар. 2. Насыпную плотность шихт изменяли от 750 до 1050 кг/м<sup>3</sup> с шагом 50 кг/м<sup>3</sup>. Влажность шихт составляла 7,0 %, помол – 80,0 % содержания класса < 3 мм. Высокие значения плотности ( $\geq 900$  кг/м<sup>3</sup>) достигались путем трамбования. Конечная температура коксования в центре угольной загрузки составляла 970 °С, температура стенки реактора 1000 °С.



Рис. 3 Влияние насыпной плотности угольной загрузки  $\gamma_v$  на прочность кокса, полученного в широких и узких ретортах  
1, 2 – шихта соответственно, вар. 1 и 2, широкие реторты;  
3, 4 – соответственно, шихта вар. 1 и газовый уголь, узкие реторты

Установлено, что удельная теплота коксования шихт после насыпной плотности 900 кг/м<sup>3</sup> начинает снижаться и по достижению плотности 1050 кг/м<sup>3</sup> ее снижение для указанных шихт составило ~ 6,0 %.

При этом наблюдалась тенденция более значительного снижения теплоты коксования с увеличением содержания газовых углей в шихте.

Плотность теплового потока от греющей стенки реактора в угольную загрузку рассчитывали по формуле:

$$\Phi = \frac{Q}{S \cdot \Pi_K} \quad (1)$$

где  $Q$  – количество тепла, израсходованное на коксование угольной загрузки, кДж;

$S$  – обогреваемая поверхность реактора,  $m^2$ ;

$\Pi_k$  – продолжительность коксования, с.

Для шихты вар. 1 (47 % марки Г) при плотностях 750, 900 и 1050  $kg/m^3$  плотность теплового потока составила соответственно 7,48, 7,67 и 7,73  $kWt/m^2$ , а для вар. 2 – 7,62, 7,81 и 7,85  $kWt/m^2$ . Т.е. с увеличением насыпной плотности шихты и содержания газового угля в шихте объем тепла от греющей стенки в единицу времени повышается.

При изучении влияния насыпной плотности загрузки на выход продуктов коксования в калориметре температуру стенки реактора задавали 800 °С, а

конечную температуру в центре загрузки – 770 °С. При этом температура «подсводового» пространства в конце опыта не превышала 650 °С. Т.о., летучие продукты коксования были минимально пиролизваны. Для исследований использовали шихту вар. 1. Полученные данные представлены в табл. 1.

Заметное повышение выхода кокса и снижение выхода каменноугольной смолы происходит после достижения насыпной плотности 950  $kg/m^3$ . При этом прослеживается тенденция увеличения выхода коксового газа и снижения – пирогенетической воды. Выходы остальных продуктов коксования не зависят от насыпной плотности загрузки.

Таблица 1

Результаты определения выхода продуктов коксования в калориметре

Насыпная плотность шихты, $kg/m^3$	Выход продуктов коксования, %						
	Кокс	Смола	Коксовый газ	Сырой бензол	$NH_3$	$CO_2+H_2S$	Пирогенетич. влага
750	76,54	5,59	11,68	0,84	0,14	0,80	4,41
800	76,60	5,53	11,72	0,86	0,16	0,78	4,35
850	76,55	5,55	11,84	0,87	0,15	0,81	4,23
900	76,66	5,60	11,76	0,83	0,16	0,79	4,20
950	76,72	5,24	11,95	0,90	0,14	0,77	4,28
1000	76,80	5,15	11,94	0,84	0,17	0,80	4,30
1050	76,90	4,98	12,02	0,88	0,15	0,83	4,24

Качество кокса, полученного при различной насыпной плотности шихты вар. 2 и при указанном температурном режиме представлено в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика кокса, полученного при коксовании шихты в калориметре

Показатель	Насыпная плотность шихты, $kg/m^3$						
	750	800	850	900	950	1000	1050
Продолжительность коксования, мин	180	191	200	209	217	225	235
Средняя удельная теплоемкость кокса, кДж/кг·К	1,692	1,679	1,675	1,679	1,662	1,650	1,633
Абразивная твердость по УХИН, мг	64	66	70	74	80	85	88
Удельное электросопротивление, Ом·см	0,262	0,257	0,253	0,248	0,239	0,226	0,214
Пористость, %	48,0	47,6	47,0	46,5	45,7	44,9	44,3
Выход летучих веществ, %	5,34	5,33	5,27	5,20	5,17	5,08	5,05

Среднюю удельную теплоемкость кокса определяли путем нагрева в калориметре охлажденного кокса. Данные таблицы показывают, что средняя удельная теплоемкость кокса и удельное электросопротивление, т.е. показатели, характеризующие завершенность молекулярной структуры кокса, с увеличением насыпной плотности загрузки начинают заметно снижаться после достижения плотности 950  $kg/m^3$ . Абразивная твердость с уплотнением угольной

загрузки практически прямолинейно, повышается во всем исследованном диапазоне плотностей.

Изучение влияния насыпной плотности угольной загрузки на пластическое состояние проводили в аппарате торзионного типа конструкции Н.Р.Кушнеревича [17]. Уплотнение испытуемой навески угля осуществляли путем увеличения нагрузки на верхний диск прибора. Обычно применяется показатель «усилие деформации»  $F$ . Нами был применен комплексный показатель – среднединамическое усилие деформации



$F_{\text{срд}}$ , учитывающий динамику изменения вязкости в соответствующем температурном интервале пластичности. Значение  $\Delta T \cdot F_{\text{срд}}$  при давлении 15 и 100 кПа определяли как отношение площади  $S_{15}$  или  $S_{100}$ , ограниченной участком кривой динамики вязкости, отсеченной абсциссой, проведенной через точку начала размягчения угля (а) при давлении 15 кПа и соответствующими ординатами к температурному интервалу пластичности при данном давлении (рис. 5).

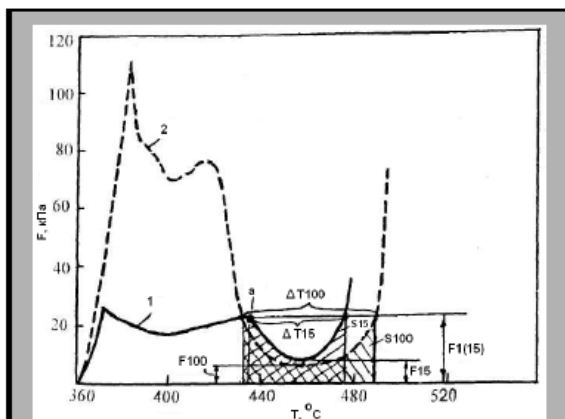


Рис.5 Динамика пластического состояния газового угля при различной механической нагрузке  $P$  на испытываемую навеску  
1 –  $P = 15$  кПа; 2 –  $P = 100$  кПа

Из рисунка видно, что минимальная вязкость угля при большей механической нагрузке даже несколько меньше, чем при меньшей нагрузке. Температурный интервал пластичности при увеличении механической нагрузки расширяется, причем практически только за счет увеличения температуры отверждения.

При нагрузке 15 кПа  $F_{\text{срд}}$  составляет 16,7 кПа, а при 100 кПа – 12,8 кПа. Температурный интервал пластичности составляет соответственно 41 и 58 °С.

Таким образом, исходя из вышесказанного, особенности термохимических превращений при коксовании трамбованной угольной загрузки заключаются в следующем.

Затруднение выхода парогазовых продуктов из пластического слоя, приводящее к повышению в нем газового давления, приводит к интенсификации реакций восстановительной деполимеризации. В результате этого образуется большее количество жидкоплавленных продуктов, участвующих в спекании углей. Это, наряду с увеличением в пластическом слое трамбованной загрузки поверхности и тесноты контакта между твердыми и жидкими фрагментами макромолекул, приводит к более полному их взаимодействию и образованию более прочного

твердого остатка – полукокса и кокса. Кроме того, при повышенном газовом давлении в реакцию в большей мере вовлекаются парогазовые продукты (наиболее высококипящие), способствующие образованию дополнительного количества жидкоплавленных веществ. Интенсификация реакций конденсации (протекающих с выделением тепла) подтверждается повышением выхода кокса от массы шихты, снижением удельной теплоты коксования, снижением среднелинейной вязкости пластической массы, образованием кокса более завершенной молекулярной структуры (судя по показателям абразивной твердости и средней удельной теплоемкости). Поскольку эти особенности проявляются при плотности трамбованной загрузки  $> 900$  кг/м<sup>3</sup>, то улучшение спекаемости шихт при уплотнении в области 750-900 кг/м<sup>3</sup> следует отнести в основном за счет увеличения в единице объема загрузки угольного вещества и, как следствие, – увеличения поверхности и плотности контакта между твердыми и жидкими продуктами разложения органической массы углей. Прямолинейная зависимость прочности кокса от насыпной плотности угольной загрузки сохраняется во всем диапазоне от насыпной загрузки до трамбованной. Это указывает на то, что эффект от повышения поверхности и тесноты контакта между продуктами разложения после достижения плотности свыше 900 кг/м<sup>3</sup> ослабевает, но усиливается эффект от изменения химизма реакций, протекающих в пластическом состоянии углей, в сторону интенсификации реакций восстановительной деполимеризации.

Не пропорциональное, а меньшее увеличение продолжительности коксования трамбованной угольной загрузки по сравнению с насыпной загрузкой связано не только с повышением ее теплопроводности, но и снижением удельной теплоты коксования и образованием кокса с меньшей удельной теплоемкостью.

#### Библиографический список

1. Аронов С.Г., Несстеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. – Харьков: Издательство ХГУ, 1960. – 371 с.
2. Ван-Кревелен Д.В., Шуер Ж. Наука об угле: Пер. с англ. / Под ред. Касаточкина В.И. – М.: Гостехиздат, 1960. – 303 с.
3. Аронов С.Г., Скляр М.Г., Тюшунников Ю.Б. Комплексная химико-технологическая переработка углей. – Киев: Техніка, 1968. – 262 с.
4. Грязнов Н.С. Основы теории коксования. – М.: Металлургия, 1976. – 311 с.
5. Выттрахина С.С., Аронов С.Г. Активный водород и спекаемость донецких углей // Химия твердого топлива. – 1976. – № 2. – С. 20-23.

6. Скляр М.Г., Шустиков В.И. Влияние давления при термическом разложении углей // *Химия и технология топлив и масел.* – 1962. – № 8. – С. 39-42.
7. Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. – М.: *Металлургия*, 1984. – 201 с.
8. Зимон А.Д., Андрианов Е.И. Аутогезия сыпучих материалов – М.: *Металлургия*, 1978. – 287 с.
9. Зубилин И.Г. Влияние уплотнения углей и шихты на их теплопроводность и температуропроводность / Сб. научн. трудов УХИН. – Харьков: *Металлургиздат.* – 1961. – Вып. 12. – С. 139-147.
10. Кузниченко В.М., Карпов А.В., Торяник Э.И. и др. Влияние внутрисластического газового давления на пластическое состояние углей при уплотнении / *Нетермические методы подготовки углей и шихт к коксованию. Тематич. сб. научн. трудов УХИН.* – М.: «*Металлургия.*» – 1984. С. 18-21.
11. Джапаридзе П.Н., Дракин Л.А., Джиджейишвили Н.Ш. Коксование слабоспекающихся углей под давлением собственных летучих веществ // *Химия твердого топлива.* – 1967. – № 2. – С. 77-84.
12. Грязнов Н.С. и Петров В.К. Коксование углей под газовым давлением // *Кокс и химия.* – 1960. – № 1 – С. 30-35.
13. Аронов С.Г., Скляр М.Г., Брагиловская О.И. и др. Термопластификация сапропелитовых и кеннельских углей как метод их переработки // *Химия и технология топлив и масел.* – 1962. – № 1. – С. 34-40.
14. Скляр М.Г., Кузниченко В.М., Карпов А.В. и др. Влияние плотности угольной загрузки на выход и качество кокса // *Кокс и химия.* – 1980. – № 7. – С. 15-20.
15. Волошин А.И., Вирозуб И.В., Казмина В.В. и др. Определение теплоты коксования в лабораторных условиях // *Кокс и химия.* – 1962. – № 5. – С. 19-23.
16. Кузниченко В.М., Зубилин И.Г., Солодкая Л.Т. и др. Влияние насыпной плотности угольной загрузки на продолжительность коксования. // *Кокс и химия.* – 1981. – № 8. – С. 12-14.
17. Кузниченко В.М., Сухонар А.Ф. О реологических свойствах пластической массы уплотненной угольной загрузки. / *Нетермические методы подготовки углей и шихт к коксованию. Тематич. сб. научн. трудов УХИН.* – М.: «*Металлургия.*» – 1984. – С. 57-59.

Рукопись поступила в редакцию 04.03.2010