

ANDRZEJ ROZWADOWSKI*, ANDRZEJ STRUGAŁA*

Badania ciśnienia generowanego w czasie pirolizy przez warstwę plastyczną węgla o różnych właściwościach koksotwórczych

Słowa kluczowe

Węgiel kamienny, piroliza, ciśnienie rozprężania

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań ciśnienia generowanego przez złożę uplastycznionych ziaren dla wybranych klas ziarnowych 9 węgla o zróżnicowanych właściwościach koksotwórczych. Badania przeprowadzono zarówno dla warunków stałej objętości, jak też ograniczonej ekspansji pirolizowanej próbki węgla w okresie jego uplastycznienia. W przypadku tych ostatnich stopień ekspansji był adekwatny do wielkości skurczu węgla występującego powyżej temperatury resolidacji, określanego w sposób ilościowy za pomocą metody Sapożnikowa. Stwierdzono, iż wielkość ciśnienia generowanego przez węgiel podczas pirolizy w warunkach stałej objętości jest zależna od jego właściwości koksotwórczych oraz uziarnienia. Należy podkreślić, że w takich warunkach wysokie ciśnienia koksowania generować mogą zarówno węgle o wysokiej, jak i niskiej zawartości części lotnych, oczywiście pod warunkiem posiadania odpowiednich właściwości koksotwórczych. W przypadku pirolizy prowadzonej w warunkach ograniczonej ekspansji jedynie węgiel H. Robert o relatywnie niskiej zawartości części lotnych oraz umiarkowanej zdolności do dylatacji wykazał zdolność do generowania ciśnienia koksowania. Trzeba podkreślić, iż właśnie tego typu węgle należy traktować jako niebezpieczne składniki mieszanek koksowniczych, mogące powodować uszkodzenia masywu ceramicznego baterii oraz trudności z wypychaniem koksu z komory.

* Dr inż., Wydział Paliw i Energii AGH, Kraków.

Recenzował prof. dr hab. inż. Aleksander Karcz

Wprowadzenie

Zakres temperatur 350—500°C, w którym węgiel poddany procesowi koksowania przechodzi w stan plastyczny, uważany jest za jeden z najważniejszych i najciekawszych etapów tego procesu. Zachodzące wówczas zjawiska w istotny sposób wpływają na końcowe właściwości głównych produktów koksowania, a w szczególności koksu. Wśród tych zjawisk szczególną rolę odgrywa zjawisko powstawania w warstwie plastycznej wsadu ciśnienia, które poprzez sąsiadujące z warstwą płyty półkoksu i koksu przenoszone jest następnie na ściany komory koksowniczej. Powstający w ten sposób nacisk nazywany jest powszechnie ciśnieniem rozprężania. Jest ono ważnym parametrem wpływającym zarówno na jakość koksu, jak i decydującym o „bezpiecznej” eksploatacji baterii koksowniczej (Karcz 2001).

Przyczyną powstawania ciśnienia w warstwie plastycznej jest niska gazoprzepuszczalność uplastycznionej substancji organicznej ziaren węgla oraz intensywne wydzielanie się z nich w tym okresie gazów pirolitycznych. Opór jaki napotyka wydzielające się pary i gazy zależy od właściwości reologicznych uplastycznionej substancji węglowej i jest tym większy, im większa jest jej płynność (Griaznow 1960). W warunkach gdy ziarna węglowe tworzące złożę otacza wystarczająco duża przestrzeń międzyziarnowa i są one jednocześnie wystarczająco „elastyczne”, mogą swobodnie zwiększać swoją objętość (wydymać się). Wówczas w ich wnętrzu panuje ciśnienie niewiele odbiegające od ciśnienia panującego na zewnątrz ziaren. Jeśli natomiast ziarna węglowe mają ograniczoną możliwość ekspansji, a taka sytuacja ma miejsce w komorze koksowniczej, w ich wnętrzu powstaje ciśnienie, którego wielkość zależy między innymi od uziarnienia, porowatości złoża oraz właściwości koksotwórczych węgla (Rozwadowski, Strugała 2004).

Powstałe w warstwie plastycznej ciśnienie oddziałuje na sąsiadujące z nią warstwy półkoksu i koksu oraz na nieuplastycznioną jeszcze część wsadu koksowniczego. Równocześnie w tych częściach wsadu zachodzą zjawiska o charakterze dekompresyjnym, które obniżają poziom ciśnienia generowanego przez złożę uplastycznionych ziaren, jakim jest warstwa plastyczna. Najistotniejsze z nich to:

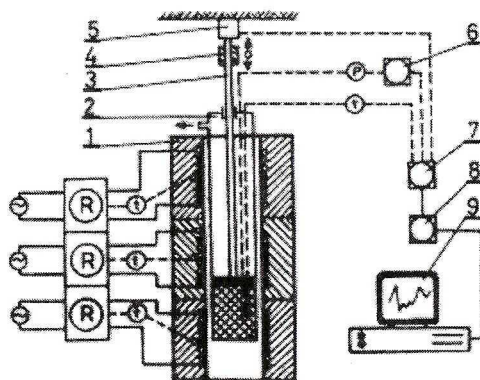
- skurcz półkoksu i koksu,
- powstawanie w półkoksie szczelin i zapełnianie ich masą plastyczną węgla pod wpływem ciśnienia wytworzonego w warstwie plastycznej,
- migracja uplastycznionej substancji węglowej do nieuplastycznionego jeszcze węgla wsadowego,
- kompresja „zimnej” części wsadu węglowego pod wpływem ciśnienia panującego w warstwie plastycznej.

Można więc powiedzieć, że ciśnienie rozprężania, a konkretnie nacisk z jakim wsad węglowy oddziałuje na ściany komory w czasie koksowania, jest wypadkową zjawisk, które zachodzą zarówno w obszarze warstwy plastycznej, jak i w pozostałych fragmentach koksowanego wsadu. Największa wartość tego ciśnienia w przypadku komór napełnianych systemem zasypowym obserwowana jest w chwili połączenia się warstw w środku komory, kiedy znika naturalny bufor jakim jest nieuplastyczniony wsad węglowy (Karcz 2001).

Celem prezentowanych badań był pomiar wielkości ciśnienia generowanego przez wybrane węgle koksowe podczas ich pirolizy w stałej objętości, jak też w warunkach umożliwiających ograniczoną ekspansję złoża węglowego w okresie jego uplastycznienia. Przyjęty w badaniach stopień ekspansji tego złoża dla poszczególnych węgli odpowiadał wielkości skurczu ich substancji koksowej, określonej w warunkach laboratoryjnych (metoda Sapożnikowa wg PN-88/G-04545).

1. Metodyka badań

Badania ciśnienia generowanego podczas pirolizy przez wybrane węgle koksowe prowadzono w warunkach laboratoryjnych w aparaturze, której główny element stanowiła stalowa retorta ogrzewana w pionowym piecu elektrycznym posiadającym trzy indywidualnie regulowane strefy grzejne (rys. 1). Taka konstrukcja pieca umożliwia ogrzewanie próbki węgla ze stałą szybkością, przy zachowaniu zbliżonej temperatury w całej jej objętości (różnice temperatur po wysokości i średnicy próbki nie przekraczały 5 K). Oznacza to, że poddana pirolizie próbka, której wysokość wynosiła 40 mm, a więc w przybliżeniu tyle samo ile wynosi grubość warstw plastycznych w przemysłowej komorze koksowniczej w momencie ich połączenia się w osi wsadu, po osiągnięciu temperatury plastyczności węgla w całości znajduje się w stanie plastycznym.



Rys. 1. Stanowisko laboratoryjne do badania ciśnienia rozprężania generowanego przez warstwę uplastycznionych ziaren węgla podczas pirolizy

1 — pionowy piec elektryczny; 2 — retorta; 3 — tłok pomiarowy; 4 — urządzenie umożliwiające płynną regulację położenia tłoka pomiarowego; 5 — czujnik siły; 6, 7, 8 — przetworniki impulsów pomiarowych; 9 — komputer; t — termopara; P — czujnik ciśnienia; R — regulator temperatury

Fig. 1. Laboratory equipment for examination of coking pressure generated by a layer of plasticized coal grains during carbonization

1 — vertical electric oven; 2 — retort; 3 — measuring piston; 4 — equipment for adjustment of measuring piston position; 5 — force sensor; 6, 7, 8 — electric converters of measuring impulses; 9 — computer; t — thermocouple; p — pressure sensor; R — temperature controller

Punktem wyjścia do interpretacji wyników badań jest spostrzeżenie, że oceniana próbka węgla w okresie jego uplastycznienia odzwierciedla połączone ze sobą w osi szwu smołowego warstwy plastyczne. Przy takim założeniu wartość mierzonego ciśnienia koksowania w warunkach pirolizy w stałej objętości charakteryzuje zdolność węgla do generowania ciśnienia w obrębie warstwy plastycznej (indywidualna cecha węgla), natomiast wartość tego ciśnienia zmierzona podczas pirolizy prowadzonej w warunkach ograniczonej ekspansji korespondującej z wielkością skurczu w warunkach przemysłowych pozwala wnioskować o wielkości ciśnienia rozprężania wytwarzanego w komorze koksowniczej.

Podczas pirolizy przebiegającej w warunkach stałej objętości tłok urządzenia pomiarowego spoczywał bezpośrednio na próbce badanego węgla. W trakcie badań pirolizy w warunkach ograniczonej ekspansji pomiędzy próbką badanego węgla a tłokiem urządzenia pomiarowego pozostawiano wolną przestrzeń, której wysokość odpowiadała wyznaczonej wcześniej metodą Sapożnikowa wielkości skurczu dla danego węgla.

Przy ustalaniu wielkości ekspansji dla próbek badanych węgla świadomie nie uwzględniono oddziaływania zjawisk kompresji „zimnego” wsadu, a także migracji części uplastycznionej substancji węglowej do jego wnętrza. W okresie koksowania, w którym ciśnienie rozprężania osiąga najwyższą wartość, tj. w momencie łączenia się warstw plastycznych, w komorze nie występuje już bowiem warstwa nieuplastycznionego wsadu węglowego, do której z jednej strony może migrować część uplastycznionej masy węglowej a z drugiej cała ta warstwa może podlegać kompresji.

2. Wyniki badań i ich analiza

Do badań użyto 9 krajowych i zagranicznych węgla posiadających różne właściwości kokсотwórcze, z których trzy (Anna, Budryk i Szczygłowice) to węgle gazowo-koksowe, natomiast pozostałe (Pniówek, Borynia, Zofiówka, Jas-Mos, Burton i H. Robert) są węglami ortokoksowymi. Charakterystykę badanych węgla obejmującą wyniki analizy technicznej oraz ich właściwości kokсотwórcze przedstawiono w tabeli 1.

Z węgla wejściowych przygotowano próbki o uziarnieniu: 0,5—0,6 mm; 1,0—1,2 mm oraz 2,5—3,15 mm, które następnie poddano pirolizie z szybkością 3 K/min. Próbki posiadały masę 60 g oraz gęstość nasypową 750 kg/m³, zbliżoną do zagęszczenia wsadu w komorze koksowniczej napełnianej systemem zasypowym.

Na tym etapie badań wykonano dwie serie pomiarów. W pierwszej serii mierzono ciśnienie generowane przez próbki węgla podczas ich pirolizy w warunkach stałej objętości. W tabeli 2 zamieszczono maksymalne wartości tego ciśnienia oraz temperatury, w których to ciśnienie było zarejestrowane dla poszczególnych klas ziarnowych badanych węgla.

Wyniki tej serii pomiarów wskazują, że w przypadku najgrubszej klasy ziarnowej 2,5—3,15 mm największe ciśnienie, przekraczające 1000 kPa, wytwarzał węgiel Budryk oraz węgle Szczygłowice, H. Robert, Anna i Pniówek.

TABELA I

Charakterystyka węgla użytych do badań

TABLE I

Characteristics of coals used for the examinations

Węgiel	W ^a [%]	A ^a [%]	V ^d [%]	SI [-]	Wskaźniki dylatometryczne					Wskaźniki plastyczności według Gieselera			
					t _I [°C]	t _{II} [°C]	t _{III} [°C]	a [%]	b [%]	t ₁ [°C]	t _{max} [°C]	t ₃ [°C]	F _{max} [ddpm]
Anna	1,3	8,5	31,92	6,0	370	420	455	36	+5	383	442	476	365
Budryk	1,3	8,0	33,49	8,0	364	419	465	30	+96	379	439	474	9 400
Szczygłowice	1,5	4,4	30,20	7,5	369	430	463	27	+42	388	442	477	1 314
Pniówek	1,3	10,6	25,95	7,5	370	425	464	35	+86	387	446	482	2 185
Borynia	2,4	4,9	25,21	8,5	385	431	475	28	+100	393	452	486	1 108
Zofiówka	0,8	7,5	23,61	8,0	375	430	465	34	+55	389	447	488	870
Jas-Mos	0,7	7,2	20,37	4,5	390	440	470	34	-3	403	459	488	126
Burton	2,0	6,8	21,44	6,5	392	445	474	22	-7	410	457	482	72
H. Robert	0,9	6,7	21,59	9,0	399	440	479	23	+39	393	452	486	102

Podczas pirolizy próbek o uziarnieniu 1,0—1,2 mm oraz 0,5—0,6 mm największe wartości zarejestrowano w przypadku węgla Budryk i Pniówek, które generowały ciśnienie na wyraźnie wyższym poziomie niż pozostałe węgle.

Wymiary ziaren węgla poddawanych pirolizie w sposób istotny, a zarazem zróżnicowany wpływały na wielkość powstającego w czasie pirolizy ciśnienia. W przypadku węgla gazo-koksowych ich większe rozdrobnienie z reguły obniżało poziom ciśnienia generowanego przez badane próbki. Wyjątek stanowił węgiel Budryk, dla którego największe ciśnienie wystąpiło w czasie pirolizy próbek klasy ziarnowej 1,0—1,2 mm. Dla węgla ortokoksowych wpływ rozdrobnienia nie był już tak jednoznaczny. Węgle Pniówek i Zofiówka najwyższe ciśnienia generowały przy uziarnieniu 1,0—1,2 mm, natomiast węgle Borynia i H. Robert przy uziarnieniu 2,5—3,15 mm. Najwyżej zmetamorfizowany spośród badanych węgla (węgiel Jas-Mos) nie wykazywał ciśnienia w czasie pirolizy próbek o największym uziarnieniu, natomiast podczas pirolizy próbek o uziarnieniu 1,0—1,2 mm i 0,5—0,6 mm wielkości generowanego ciśnienia były porównywalne. Jedynym węglem, który nie wykazywał ciśnienia podczas pirolizy był węgiel Burton.

Należy zaznaczyć, iż stopień metamorfizmu badanych węgla wywierał istotny wpływ na temperaturę, w której rejestrowano maksymalne ciśnienie generowane w czasie pirolizy. Uzyskane wyniki wskazują, że wraz ze wzrostem stopnia metamorfizmu węgla maksimum

Ciśnienie generowane w czasie pirolizy przez próbki badanych węgla koksowych

Pressure generated by samples of the examined bituminous coals during carbonization

Węgiel	Klasa ziarnowa [mm]	Temperatura, w której zarejestrowano maksymalne ciśnienie [°C]	Maksymalne ciśnienie P_{\max} generowane podczas pirolizy prowadzonej	
			w stałej objętości [kPa]	w warunkach ograniczonej ekspansji [kPa]
Anna	0,5—0,6	440	369	0,0
	1,0—1,2	447	724	0,0
	2,5—3,15	453	1 094	0,0
Budryk	0,5—0,6	442	1 160	0,0
	1,0—1,2	451	2 137	4,0
	2,5—3,15	456	1 929	0,0
Szczygłowice	0,5—0,6	443	208	0,0
	1,0—1,2	448	722	0,0
	2,5—3,15	456	1 254	0,0
Pniówek	0,5—0,6	443	1 071	0,0
	1,0—1,2	458	1 252	0,0
	2,5—3,15	456	1 069	0,0
Borynia	0,5—0,6	465	299	0,0
	1,0—1,2	461	168	0,0
	2,5—3,15	470	859	0,0
Zofiówka	0,5—0,6	450	217	0,0
	1,0—1,2	462	756	0,0
	2,5—3,15	468	717	0,0
Jas-Mos	0,5—0,6	478	44	0,0
	1,0—1,2	483	41	0,0
	2,5—3,15	—	0,0	0,0
Burton	0,5—0,6	—	0,0	0,0
	1,0—1,2	—	0,0	0,0
	2,5—3,15	—	0,0	0,0
H. Robert	0,5—0,6	478	227	0,0
	1,0—1,2	479	467	15,6
	2,5—3,15	480	1 189	29,0

ciśnienia przesuwają się w stronę wyższych temperatur. Najniższą temperaturę, w której wystąpiło maksymalne ciśnienie zanotowano podczas pirolizy próbek węgla Anna o uziarnieniu 0,5—0,6 mm (440°C), najwyższą zaś podczas pirolizy węgla Jas-Mos o uziarnieniu 1,0—1,2 mm (483°C).

W drugiej serii pomiarów, prowadzonych w warunkach umożliwiających ograniczoną ekspansję uplastycznionych próbek węgla, pomiędzy próbką a tłokiem pomiarowym pozostawiano wolną przestrzeń, której wielkość ustalano indywidualnie dla każdego węgla. Była ona proporcjonalna do wielkości skurczu wyznaczonego metodą Sapożnikowa. Wyniki pomiaru wielkości skurczu badanych węgla [mm] oraz odpowiadającą mu procentową zmianę objętości próbek węgla w teście Sapożnikowa, na podstawie której wyznaczono wielkość wolnej przestrzeni między próbką a tłokiem pomiarowym ciśnienia przedstawia tabela 3. Natomiast wyniki pomiarów maksymalnego ciśnienia generowanego przez badane próbki w tej serii pomiarów zamieszczono w stosownej kolumnie tabeli 2.

TABELA 3

Wielkość skurczu badanych węgla

TABLE 3

Shrinkage of the examined coals

Węgiel	Wielkość skurczu oznaczona metodą Sapożnikowa	
	[mm]	[%]
Anna	34	68
Budryk	34	68
Szczygłowice	28	56
Pniówek	28	56
Borynia	24	48
Zofiówka	24	48
Jas-Mos	23	46
Burton	15	30
H. Robert	5	10

W trakcie tej serii pomiarów spośród wszystkich badanych węgla ciśnienie wygenerowały tylko niektóre klasy ziarnowe węgla Budryk oraz H. Robert. W przypadku węgla Budryk była to klasa ziarnowa 1,0—1,2 mm, dla której wartość ciśnienia wynosiła 4,0 kPa. Pozostałe klasy ziarnowe poddane pirolizie w warunkach umożliwiających 68-procentowy stopień ekspansji próbek ciśnienia nie wytwarzały.

W przypadku węgla Robert próbkami, które wygenerowały ciśnienie podczas pirolizy w warunkach ograniczonej ekspansji były próbki przygotowane z klas ziarnowych 2,5—3,15 mm oraz 1,0—1,2 mm. Probki te wytworzyły ciśnienie wynoszące odpowiednio: 29,0 oraz 15,6 kPa.

Podsumowanie

Z zaprezentowanych w pracy badań wynika, że uziarnienie koksowanego węgla w istotny sposób wpływa na poziom ciśnienia generowanego przez jego warstwę plastyczną. Generalnie, dla większości badanych węgli koksowych, charakteryzujących się dużym zróżnicowaniem właściwości koksotwórczych, głębokie rozdrobnienie (0,5—0,6 mm) skutkuje wyraźnym obniżeniem ciśnienia powstającego w warstwie plastycznej. Niemniej jednak węgle, które w czasie pirolizy wykazują wysoką płynność masy plastycznej, nawet przy tak głębokim rozdrobnieniu są w stanie wygenerować wysokie wartości ciśnienia, czego przykładem są węgle Budryk i Pniówek.

Wysoka wartość ciśnienia generowana przez warstwę plastyczną w czasie pirolizy w stałej objętości nie musi jednak oznaczać, iż węgiel ten będzie wykazywał równie wysokie ciśnienie rozprężania w warunkach przemysłowych. O wysokości ciśnienia rozprężania oprócz poziomu ciśnienia generowanego w warstwie plastycznej decyduje bowiem cały szereg zjawisk zachodzących w pozostałych częściach koksowanego wsadu powodujących dekompresję warstwy plastycznej, z których najważniejszą rolę wydaje się odgrywać zjawisko skurczu półkoku i koksu. Z tego właśnie powodu węgle krajowe gazowo-koksove oraz ortokoksove, pomimo wysokich ciśnień podczas koksowania w warunkach stałej objętości, wykazują ograniczoną tylko zdolność do wytwarzania ciśnienia podczas koksowania w przemysłowej komorze koksowniczej. Z uwagi bowiem na relatywnie wysoką zawartość części lotnych charakteryzują się one znacznym skurczem. Ten ostatni z kolei umożliwia wysoki stopień ekspansji warstwy plastycznej, a tym samym także znaczne obniżenie generowanego przez nią ciśnienia.

Spośród badanych węgli jedynie węgiel H. Robert posiadał zdolność generowania ciśnienia podczas koksowania w warunkach ograniczonej ekspansji. Należy to przypisać głównie relatywnie niskiej zawartości części lotnych i wynikającemu stąd małemu skurczowi, przy posiadanej równocześnie zdolności do wydymania ziaren (charakteryzowanej za pomocą wskaźnika dylatacji b). Węgla tego typu należy traktować jako niebezpieczny składnik mieszanki wsadowej, z punktu widzenia prawidłowej eksploatacji baterii koksowniczej.

Badania wykonano w ramach pracy statutowej AGH nr 11.11.210.62

LITERATURA

- Griaznow N.C., 1960 — Wozniknowienije dawlenija uglej pri koksowanii. Koks i chimija, 6, s.16.
Karcz A., 2001 — Ciśnienie rozprężania Cz. I. Metody pomiaru ciśnienia rozprężania oraz gazu wewnątrz wsadu. Karbo, 5, s. 163.
Karcz A., 2001 — Ciśnienie rozprężania Cz. III. Oddziaływanie ciśnienia rozprężania na ściany komór koksowniczych. Karbo, 7—8, s. 261.
Rozwadowski A., Strugała A., 2004 — Identyfikacja czynników wpływających na migrację uplastycznej substancji węglowej poza obszar warstwy plastycznej w aspekcie wielkości generowanego ciśnienia rozprężania. Karbo, 3, s. 131.

**EXAMINATIONS OF PRESSURE GENERATED BY PLASTIC LAYER DURING CARBONIZATION
OF COALS WITH VARIOUS COKING PROPERTIES****Key words**

Coal, carbonization, coking pressure

Abstract

The paper presents results of examinations of pressure generated by a bed of plasticized coal grains of selected size fractions for nine coals with various coking properties. The examinations were carried out both for conditions of constant volume and of limited expansion of the carbonized coal sample within the temperature range of coal plasticity. The expansion was proportionate to coal shrinkage occurring above the temperature of resolidation, determined with the Sapoznikow test. It was found, that pressure generated by coal carbonized under conditions of constant volume depends on its coking properties and the size of coal grains. It should be emphasized under such conditions, high coking pressure can be generated by coals with appropriate coking properties, characterized by both high and relatively low content of volatile matter. In the case of carbonization of coals under conditions of limited expansion, only the coal H. Robert with a relatively low volatile matter content and moderate dilatation capacity could generate coking pressure. It should be stressed that it is this type of coal that ought to be regarded as a dangerous component of coal blends which can cause damage of the brickwork of coking chambers and hinder coke pushing.