

Саранчук В.И., Чернова О.А. (ДонНТУ), Власов Г.А. (АКХЗ), Збыковский Е.И. (ДонНТУ), Никитенко Ю.В. (АКХЗ)

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПРИ ПИРОЛИЗЕ В ПРОМЫШЛЕННОЙ КАМЕРЕ

Проведено промышленное коксование угля, отобраны образцы, нагретые до разных температур. Полученные пробы были изучены методами элементного, технического анализов и дериватографии. Исследования позволили выделить три интервала в протекании процесса.

Промышленное высокотемпературное коксование является основным способом технологической переработки углей. Повышение эффективности данного процесса является важной задачей как промышленности, так и науки. Подробное изучение протекания процесса коксования в промышленных условиях является первым шагом к управлению данным процессом с целью повышения качества продукции и экологической безопасности коксохимического производства.

Опытное промышленное коксование проводилось в камере № 202 коксовой батареи № 2 коксового цеха № 1 Авдеевского коксохимического завода (АКХЗ). Период коксования — 21 час. Для эксперимента использовалась шихта следующего марочного состава: ДГ — 15%, Г — 5%, Ж — 45%, К — 30%, Т — 5%.

В результате эксперимента были отобраны опытные образцы, подвергнутые нагреванию до разных температур. Отобранные образцы были изучены визуально, методами технического и элементного анализов. В таблице 1 приведены сведения о температуре отбора, изменении массы проб, данные технического и элементного анализов, показатель ароматизации N и число ароматических колец в статистическом углеродном ядре B [1].

Таблица 1. Технический и элементный анализы исследованных проб

Температура отбора	Потеря массы, %	Технический анализ, %				Элементный анализ, %			N	B
		W ^f	A ^d	V ^{daf}	S _t ^d	C ^{daf}	H ^{daf}	(O+N) ^{daf}		
шихта		9,5	9,0	29,6	2,37	86,7	5,1	6,5	5,7	2,8
80	1,7	7,8	8,6	29,2	2,29	86,2	5,0	6,3	5,7	2,9
90	1,7	7,8	8,5	29,3	2,33	86,4	5,2	5,9	5,5	2,6
110	6,7	2,8	8,6	28,9	2,31	86,1	5,0	6,4	5,7	2,9
150	8,7	0,8	8,6	30,5	2,29	86,2	5,0	6,3	5,7	2,9
175	9,0	0,5	8,3	29,9	2,20	86,4	5,3	6,0	5,4	2,5
280	10,3	0	8,4	28,7	2,25	86,2	5,1	6,3	5,6	2,7
310	11,0	0	8,9	29,3	2,30	86,4	5,0	6,1	5,8	2,9
500	15,0	0	10,7	12,2	1,85	89,1	4,1	5,4	7,2	5,4
610	23,3	0	10,8	8,3	1,90	89,4	2,6	4,3	11,5	17,0
650	30,0	0	12,1	4,3	1,89	92,2	2,3	3,3	13,4	24,5
740	36,7	0	12,0	3,4	1,83	94,6	2,0	1,8	15,8	35,8
810	36,7	0	11,9	2,2	1,74	94,1	1,7	2,4	18,5	51,0
900	40,0	0	12,1	0,8	1,80	95,9	1,8	1,8	18,8	53,2
кокс		-	12,1	1,00	1,80	96,9	0,4	0,7	80,8	1163,0

Как видно происходит равномерная потеря массы при увеличении температуры. На начальной стадии нагрева происходит незначительная потеря массы, связанная, очевидно, с удалением влаги и окклюдированных газов. Далее происходит резкий скачок до 6,7%, соответствующий потере основной массы воды. Потеря массы основного вещества сухого угля начинается после 280–310°C и достигает максимума в интервале температур 610–650°C, затем постепенно снижается. Это соответствует известным данным о протекании процессов при термической деструкции. Потеря массы до 280–310°C связана с удалением влаги и окклюдированных газов, что подтверждается значением рабочей влажности шихты и авторами работы [2]. Дальнейшая потеря массы связана с удалением летучих веществ, которые удаляются в виде жидких и газообразных веществ. В интервале 500–610°C происходит окончательное формирование полукокса. Потеря массы в данном интервале связана с удалением летучих веществ в виде длинных углеводородных цепей, которые затем переходят в смолу и газ. Количество и качество твердых, жидких и газообразных продуктов, образующихся при термическом воздействии на уголь, определяется в первую очередь температурой нагрева и особенностями структуры угля. При разных температурах в реакции вовлекаются разные молекулярные структуры, характеризующиеся различными энергиями активации [3].

Величины показателей технического и элементного анализов практически не изменяются до температуры 280°C, также не наблюдаются колебания показателя ароматичности N и среднего количества ароматических колец в углеродном ядре B. Влага присутствует в пробах отобранных до 175°C, причем резкое ее снижение у пробы с температурой отбора 110°C соответствует резкой потере массы у этого образца, что является подтверждением отсутствия значительных деструктивных процессов в угольной загрузке. Потеря массы при данных температурах связана исключительно с процессом сушки угольной загрузки. При повышении температуры выше 280°C влага в образцах отсутствует.

Зольность в интервале 20–310°C колеблется в пределах 8,3–9,0% и значительного увеличения данного показателя не происходит, что говорит о неизменном количестве органической массы. Незначительное уменьшение зольности может происходить из-за удаления гидратной влаги минеральной части топлива.

Заметных изменений выхода летучих в начальном интервале до 310°C не наблюдается, кроме увеличения показателя V^{daf} у пробы, отобранной при 150°C, до 30,5%, что выше, чем у исходной шихты. Если учесть, что данная проба отбиралась из центра камеры, то возможен процесс конденсации паров на поверхности холодных зерен [4] и увеличение выхода летучих веществ из данной пробы. При повышении температуры происходит деструкция угольного вещества и содержание летучих веществ твердых остатков пиролиза уменьшается.

Содержание общей серы в пробах до 310°C колеблется незначительно. Также происходят незначительные колебания углерода, водорода, кислорода и азота. Все незначительные изменения, происходящие с угольной загрузкой до 310°C свидетельствуют о том, что при данных температурах не происходит изменений в структуре и составе угольного вещества.

В интервале 310–500°C происходит образование пластической массы и ее застывание [5–7]. При этом происходит скачок свойств угольного вещества: увеличивается зольность, уменьшается выход летучих и содержание серы.

При дальнейшем повышении температуры происходит равномерное повышение зольности. После 650°C изменение зольности не происходит, что свидетельствует об окончании существенных процессов изменения минеральной части угольной загрузки. Выход летучих веществ в интервале 310–500°C уменьшается более чем в два раза, а после 650°C — в семь и более раз от первоначального значения. Содержание серы в этом температурном интервале меняется очень резко, что говорит о выделении основного количества летучих серосодержащих соединений. При более высоких температурах соединения серы выделяются из твердой фазы пропорционально потере массы, вследствие чего в интервале температур 500–1000°C содержание серы в твердом остатке практически не изменяется.

Так же в процессе пиролиза происходит изменение элементного состава твердого остатка. До 310°C содержание углерода и водорода незначительно колеблется в пределах значения в исходной шихте, а после 310°C происходит увеличение содержания углерода за счет уменьшения содержания кислорода, водорода, азота и серы и, как следствие, возрастает показатель ароматичности и среднее количество ароматических колец углеродного ядра. Все показатели элементного анализа изменяются равномерно, и скачок происходит только при формировании кокса. Особенно заметно изменяются значения показателя ароматичности с 7,2 до 80,8 у кокса и числа ароматических колец в углеродном ядре с 5,4 до 1163 у кокса.

Отобранные из камеры коксования твердые остатки пиролиза подверглись дальнейшему разложению в дериватографе. Целью данного исследования является определение степени деструкции угольного вещества в камере коксования и ход дальнейшего разложения. Исходная шихта и кокс также исследовались методом дериватографии для изучения особенностей термической деструкции данных образцов (табл. 2).

По кривым ТГ и ДТГ определены температуры начала и окончания интервалов основных процессов, протекающих при пиролизе: испарение влаги, разложение органического вещества угля.

Условно все отобранные пробы можно разделить на две группы. Пробы отобранные при температурах ниже 740°C имеют три интервала разложения, а пробы отобранные при температурах выше 740°C имеют два интервала разложения. Для всех отобранных проб первый интервал разложения наблюдается при нагревании пробы от 20 до 210–300°C и соответствует испарению воды из твердого остатка. Верхняя граница данного интервала разложения увеличивается у проб отобранных из камеры коксования при более высокой температуре. Во всех случаях в данном интервале имеется четко выраженный максимум при температуре 110–130°C, значение которого не имеет четкой зависимости от температуры отбора пробы. Средняя скорость потери массы в первом интервале уменьшается с 0,012 мг/г·с у исходной шихты до минимума у пробы с температурой 155–175°C, а затем начинает значительно возрастать. Аналогичная закономерность наблюдается со скоростью в точке максимума. У проб с температурой отбора до 310°C она практически неизменна, а потом возрастает в 2,0–2,5 раза. Все наблюдаемые явления связаны с содержанием влаги в исследуемых образцах. Скорость потери массы уменьшается при уменьшении аналитической влажности твердых остатков. Влажность проб изменяется от 0,4 до 3,3%, причем высокотемпературные остатки, кроме кокса, имеют максимальные значения содержания влаги. Минимальные значения влажности имеют пробы с температурой нагрева 150–500°C.

Таблица 2. Результаты дериватографических исследований

Температура в точке отбора °С	Интервал разложения		Потеря массы аналитической пробой, %		Средняя скорость потери массы, мг/ч		E _{эф} , кДж/моль	W ^a , %
	интервал	максимум	в интервале	в дериватографе	в интервале	в точке максимума		
шихта	20–210	120	1,46	32,53	0,012	0,029	71,0	1,5
	210–685	450	19,85		0,064	0,139		
	685–950	—	11,22		0,055	—		
80	25–215	115	1,55	31,05	0,013	0,024	80,8	1,6
	215–690	440	21,15		0,068	0,142		
	690–950	—	8,36		0,043	—		
90	20–235	110	1,18	29,35	0,009	0,036	74,8	1,2
	235–660	455	18,41		0,068	0,155		
	690–950	—	9,76		0,043	—		
110	25–240	115	1,20	28,44	0,009	0,024	80,5	1,2
	240–730	450	19,28		0,058	0,132		
	730–950	—	7,95		0,044	—		
150	25–250	120	0,96	28,54	0,007	0,025	74,4	0,96
	250–760	450	20,63		0,062	0,146		
	760–950	—	6,95		0,048	—		
175	20–230	110	0,59	27,35	0,004	0,030	80,0	0,59
	220–790	435	21,29		0,057	0,144		
	790–950	—	5,47		0,040	—		
280	20–225	110	0,87	28,01	0,007	0,030	75,9	0,87
	225–790	450	21,59		0,056	0,162		
	790–950	—	5,55		0,044	—		
310	20–230	110	0,40	29,65	0,003	0,029	79,3	0,40
	230–765	445	21,96		0,066	0,148		
	765–950	—	7,29		0,054	—		
500	25–260	115	1,02	23,38	0,008	0,038	40,8	1,0
	260–780	560	15,06		0,042	0,075		
	780–950	—	7,29		0,049	—		
610	20–230	120	1,33	21,24	0,010	0,040	43,1	1,3
	230–775	550	13,95		0,038	0,081		
	775–950	—	5,96		0,045	—		
650	20–230	130	2,29	20,13	0,019	0,062	28,3	2,3
	230–835	610	12,58		0,030	0,115		
	835–950	—	5,26		0,054	—		
740	20–260	125	3,31	18,82	0,022	0,080	19,4	3,3
	260–950	—	15,51		0,034	—		
810	20–270	120	3,06	20,45	0,020	0,086	24,8	3,0
	270–950	—	17,39		0,038	—		
900	20–300	120	3,28	15,24	0,018	0,083	11,0	3,3
	300–950	—	11,97		0,027	—		
КОКС	20–200	110	0,24	10,59	0,003	0,009	106,3	0,24
	200–950	—	10,36		0,019	—		

Это свидетельствует о том, что в этом интервале происходит гидрофобизация поверхности твердых остатков, что объясняется удалением поверхностных окислов при нагревании углей до температур 150–300°С. Влага проб, отобранных при низких температурах, включает влагу, поглощенную из атмосферы при подготовке проб для анализа, и ее количество и энергия связи

и выделения, очевидно, определяются свойствами поверхности и пористостью каждой пробы. Также потерю массы в виде влаги в данном интервале можно связать с удалением влаги минеральных компонентов, которые подвергаются физико-химическим превращениям уже при температурах 100–170°C [8].

Второй максимум разложения на кривых ТГ и ДТГ соответствует интервалу основного разложения органической массы угля. Он начинается при нагревании исследуемых проб в дериватографе выше 210–300°C, температура окончания данного интервала изменяется в зависимости от температуры отбора пробы из камеры.

У проб, отобранных из камеры коксования при температурах от 80°C до 650°C, интервал основного разложения заканчивается при 685–835°C, увеличиваясь у проб, отобранных из камеры при более высоких температурах. Следует отметить, что происходит не только расширение интервала основного разложения, но и его смещение в более высокотемпературную область, что свидетельствует об уже частично произошедших процессах разложения органической массы проб в камере коксования. У промышленных проб с температурой отбора выше 740°C интервал основного разложения в дериватографе еще более расширяется и заканчивается при 950°C, что подтверждает высказанное выше.

Температура максимума разложения во втором интервале остается постоянной у промышленных проб с температурой отбора до 310°C, что свидетельствует об идентичном протекании процессов деструкции в этот период, хотя верхняя граница интервала разложения постепенно растет с 660 до 790°C. С повышением температуры отбора проб температура максимума разложения в этом интервале сначала растет, а после 740°C данный интервал разложения исчезает, т.е. разложение протекает с постоянной скоростью. На данный интервал приходится основная потеря массы, которая составляет 18–22% у проб, отобранных из камеры до температуры отбора 310°C и 10–15% у проб с более высокой температурой отбора.

Третий интервал разложения имеют только пробы, отобранные из камеры до 740°C. В этом интервале происходит равномерная потеря массы с практически неизменной скоростью. Расширение интервала основного разложения при повышении температуры отбора пробы отражает уже произошедшие процессы в камере коксования. В ходе более медленного нагревания в камере коксования коксуемая масса подвергается длительному воздействию невысоких температур. Образующие при этом структуры, очевидно, обладают большей термоустойчивостью [9], что и вызывает увеличение температурного интервала разложения. После 310°C скорость разложения снижается в 1,5–2 раза, что также подтверждает высказанное предположение. Кроме этого при повышенной температуре начинают преобладать процессы синтеза, о чем свидетельствует наличие экзотермического пика на кривой ДТА.

Кроме процесса основного разложения в интервале (210–300) — (660–950)°C происходят процессы удаления влаги. Второй максимум выделения влаги наблюдается при температуре выше 500°C [10] и связан с удалением конституционной влаги минералов [8, 11, 12].

По рассчитанным значениям эффективной энергии активации можно сделать вывод о появлении структурных изменений в твердых продуктах пиролиза угля только в интервале температур 310–500°C. До температуры 310°C эффективная энергия активации процесса термодеструкции изменяется в пределах 71–80 кДж/моль, что свидетельствует об однозначности протекания процесса термодеструкции в этом температурном интервале. При повышении

температуры наблюдается уменьшение энергии активации, а затем ее резкое возрастание у кокса.

Таким образом, по данным дериватографических исследований, можно выделить три интервала протекания процесса пиролиза: первый — это удаление влаги в пределах 20–310°C; второй — интервал интенсивного разложения органической массы угля, который сопровождается выделением гидратной влаги и большого количества летучих веществ, протекает при температурах 310–740°C; третий интервал — 740–1050°C — характеризуется равномерной потерей массы и преобладанием процессов синтеза.

Литература

1. Ван-Кревелен Д.В., Шуер Ж. Наука об угле. — М.: Гос. науч.-тех. изд-во, 1960. — 304с.
2. Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. — Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1960. — 372 с.
3. Петренко И.Г. Механизм и энергетика циклизации и ароматизации горючих ископаемых в процессах метаморфизма и термической переработки // Химия твердого топлива, 1969. — № 4. — С. 99–107.
4. Еркин Л.И. О движении газов и паров в области пластического слоя // Кокс и химия, 1987. — № 7. — С. 17–25.
5. Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива. — М.: Metallurgizdat, 1963. — 598 с.
6. Грязнов Н.С. Пластическое состояние и спекание углей. — Свердловск: Metallurgizdat, 1962. — 192 с.
7. Бронштейн А.П., Поваляев А.Н., Рогова Л.П., Супруненко О.И., Щепланова Т.Н. Реакционная способность углей и их поведение в процессе термической деструкции, спекания и коксообразования // Кокс и химия, 1989. — № 2. — С. 8–11.
8. Глуценко И.М. Термический анализ твердых топлив. — М.: Metallurgiya, 1968. — 192 с.
9. Бронштейн А.П., Поваляев А.Н., Рогова Л.П., Супруненко О.И., Щепланова Т.Н. Реакционная способность углей и их поведение в процессе термической деструкции, спекания и коксообразования // Кокс и химия, 1989. — № 2. — С. 8–11.
10. Русьянова Н.Д. Углекимия. — М.: Наука, 2003. — 316 с.
11. Мельничук А.Ю., Лемке Е.Р., Гуляев В.М., Глуценко Л.И. Исследование закономерностей термической деструкции углей широкой гаммы метаморфизма // Кокс и химия, 1994. — № 6. — С. 2–6.
12. Амарский Е.Г., Коссинский В.А. Влияние строения органического вещества слабоспекающихся углей на их поведение в процессе термической деструкции // Кокс и химия, 1993. — № 3. — С. 2–7.

*О Саранчук В.И., Чернова О.А., Власов Г.А.,
Збыковский Е.И., Никитенко Ю.А., 2007*

УДК 662.741

Саранчук В.И., Чернова О.А., Збыковский Е.И. (ДонНТУ)

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПРИ ПИРОЛИЗЕ ШИХТЫ ДЛЯ КОКСОВАНИЯ

Образцы, отобранные из промышленной камеры коксования при разных температурах, исследовались методом рентгенографии и ИК-спектроскопии. Перестройка структуры угольной шихты начинается при температурах перехода угля в пластическое состояние и продолжается до окончания формирования кокса. Наиболее резкий скачок свойств происходит в интервале формирования полукокса.