

WALENTYNA ZUBKOWA¹

Akademia Świętokrzyska, Kielce

MONIKA KOSEWSKA, KRYSZYNA WRÓBELSKA

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

Badania przemian zachodzących podczas procesu koksowania węgla z dodatkiem emulsji wodno- smołowej

Studies on transformations occurring during coking process of coal with water-tar emulsion addition

Słowa kluczowe: koksowanie węgla, dodatki organiczne, jakość koksu

Keywords: coal coking, organic additives, coke quality

Artykuł recenzował *Henryk Zieliński*:

Wprowadzenie

W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla (IChPW) przeprowadzono badania nad możliwością poprawy jakości koksu poprzez wprowadzenie do wsadu węglowego dodatków organicznych [1]. Stwierdzono, że dodanie do mieszanki węglowej emulsji wodno-smołowej w ilości odpowiadającej 3 % wsadu, prowadzi do poprawy wskaźników jakościowych koksu: obniżenia reakcyjności *CRI* i podwyższenia wytrzymałości poreakcyjnej *CSR*. Wyniki pomiarów gęstości nasypowej wsadów wykazały, że poprawa ta nie jest efektem wyższej gęstości wsadu zawierającego emulsję. W celu wyjaśnienia mechanizmu korzystnego oddziaływania dodatku emulsji wodno-smołowej na jakość koksu, w Instytucie Chemii Akademii Świętokrzyskiej przeprowadzono badania procesu koksowania z zastosowaniem metody kontrastowego prześwietlania rentgenowskiego.

Wprowadzanie dodatków organicznych do mieszanki węglowej jest znane i stosowane w koksownictwie światowym od wielu lat. Najczęściej spełniają one rolę czynnika poprawiającego właściwości koksotwórcze węgla [2-5] lub zwiększającego gęstość nasypową wsadu. Efekt poprawy właściwości koksotwórczych węgla osiąga się poprzez wprowadzanie do wsadu dodatków w postaci substancji stałych, najczęściej paku lub ciężkich pozostałości po destylacji ropy naftowej [6-9]. Dodatek paku lub produktu jego wspólnej karbonizacji z innymi substancjami organicznymi (np. odpadami polimerowymi), zmniejsza lepkość masy plastycznej wsadu, ułatwia zwilżanie niemiękających ziaren, powoduje homogenizację masy węglowej oraz ułatwia przemieszczanie i wiązanie elementów strukturalnych [8,9]. Wskazuje to, że pak węglowy w stosunku do substancji organicznej węgla spełnia rolę zewnętrznego plastyfikatora. Działanie substancji plastyfikującej, oprócz zwiększania plastyczności węgla, powinno przejawiać się również w obniżeniu temperatury początku plastyczności [10]. W przypadku paku, jego wprowadzenie do węgla nie zawsze prowadzi do obniżenia temperatury początku jego plastyczności [8]. Wynika stąd, że zmiany właściwości koksotwórczych węgla uzależnione będą od rodzaju paku oraz komponentów węglowych zastosowanych do sporządzenia mieszanki wsadowej.

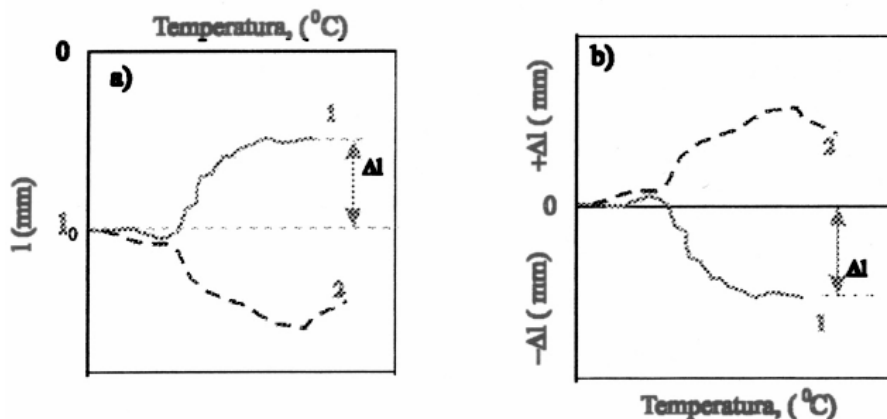
Mając na uwadze to, że pak węglowy jest podstawową frakcją destylacji smoły węglowej, można oczekiwać, że dodatek emulsji wodno-smołowej do węgla wsadowego, spowoduje zmiany jego właściwości, podobne do odnotowanych w efekcie wprowadzenia paku. Z doniesień literaturowych wynika jednak, że dodatki ciekłe, np. oleje lub smoła, nie poprawiają właściwości plastycznych mieszanek wsadowych, a ich działanie sprowadza się głównie do podwyższenia gęstości nasypowej wsadu. W badaniach IChPW stwierdzono, że korzystne zmiany parametrów jakościowych koksu, na skutek dodawania do wsadu węglowego emulsji wodno-smołowej, nie wynikały ze wzrostu gęstości nasypowej. Określenie wpływu dodatku emulsji na właściwości

¹ Autor do korespondencji: dr inż. Walentyna Zubkova - Akademia Świętokrzyska, Instytut Chemii, 25-020 Kielce, ul. Chęcińska 5, tel. (041) 361-60-11, e-mail: zubkova@pu.kielce.pl

plastyczne węgla oraz wyjaśnienie mechanizmu przemian towarzyszących procesowi koksowania wsadu węglowego z dodatkiem emulsji, było przedmiotem badań przeprowadzonych w Instytucie Chemii Akademii Świętokrzyskiej.

Przebieg badań

Przedmiotem badań była mieszanka węglowa, stosowana do produkcji koksu wielkopiecowego, do której wprowadzono emulsję wodno-smołową w ilości 3 i 5 %. Emulsję sporządzono poprzez emulgowanie smoły produkcyjnej z surową wodą amoniakalną, w stosunku 1:1. Badania przeprowadzono w laboratoryjnym piecu koksowniczym, w którym w warunkach symulujących warstwowy proces koksowania, wsad węglowy z umieszczonym w nim elementem kontrastowym prześwietlano promieniami rentgenowskimi. Schemat urządzenia oraz szczegółowy opis metodyki prowadzenia eksperymentu przedstawiono we wcześniejszych opracowaniach [11,12]. Węgiel umieszczony w komorze pirolizy z jednostronnym ogrzewaniem bocznej ściany, prześwietlany jest promieniowaniem rentgenowskim, a zmiany zachodzące w poszczególnych fazach procesu rejestrowane są na błonie rentgenowskiej. Wprowadzone do wsadu węglowego elementy kontrastowe, w postaci cienkich włókien miedzianych, nie opadają podczas przejścia węgla w stan plastyczny i nie zakłócają zjawisk związanych z przemieszczaniem się masy plastycznej węgla. Podczas ogrzewania wsadu węglowego zmienia się pozycja elementu kontrastowego w stosunku do punktu odniesienia. Zmiany te zarejestrowane na serii zdjęć rentgenowskich, umożliwiają wyznaczenie kierunku i trajektorii ruchu elementu kontrastowego w każdej z faz procesu koksowania: przedplastycznej, plastycznej i zestalania się masy plastycznej. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe, ewentualne trajektorie ruchu elementu kontrastowego podczas pirolizy dwóch węgli (1, 2) o różnych właściwościach.



Rys. 1. Trajektorie ruchu elementu kontrastowego umieszczonego we wsadzie węglowym
a) względem repera, b) względem pozycji wyjściowej

*Fig. 1. Schematic path taken by the contrasting element in the process of carbonisation
a) relating to the reference O, b) relating to starting position*

Warunki do tworzenia się karbonizatu o wytrzymałej i zwartej strukturze występują wówczas, gdy podczas procesu koksowania warstwa plastyczna węgla przemieszcza się w kierunku ściany grzewczej komory. Odzwierciedleniem tego jest zmniejszająca się odległość (l) pomiędzy elementem kontrastowym wsadu a ścianką grzewczą komory. Zmianę położenia elementu kontrastowego w odniesieniu do pozycji wyjściowej (l_0), charakteryzują wartości $+\Delta l$ i $-\Delta l$. Ta ostatnia występuje w warunkach przemieszczania się masy plastycznej w kierunku ściany grzewczej komory. Przy dodatnich wartościach parametru Δl , otrzymany karbonizat charakteryzuje się mniej zwartą strukturą.

Warstwowy przebieg procesu koksowania jest znamieny tym, że w zależności od odległości od ściany grzewczej warstwa węgla znajduje się w różnych stadiach procesu koksowania. Prowadzona

podczas eksperymentu penetracja igłowym termoelementem warstw wsadu węglowego pozwala zidentyfikować i opisać budowę warstwy plastycznej koksowanego węgla. Podczas procesu koksowania mierzone jest także, metodą kompensacyjną, ciśnienie wewnątrz warstwy plastycznej.

Dla stosowanych w badaniach mieszanek, bez i z dodatkiem emulsji wodno-smołowej, wykonano także testy doświadczalnego koksowania w instalacji *Karbotest* [13], a dla otrzymanych koksów wyznaczono wartości wskaźników: reakcyjności *CRI* i wytrzymałości poreakcyjnej *CSR*.

Wyniki i dyskusja

Analizę wyników badań, zmierzającą do wyjaśnienia wpływu dodatku emulsji wodno-smołowej na mechanizm kształtowania się koksu, prowadzono w dwóch kierunkach. Pierwszy z nich dotyczył przemian termochemicznych określających warunki przejścia organicznej substancji węglowej w stan plastyczny. Drugi kierunek związany był ze zjawiskiem przemieszczania się nielotnej masy ogrzanego węgla, które wywiera decydujący wpływ na gęstość i strukturę powstającego karbonizatu.

W przeprowadzonych eksperymentach, informacji o zachowaniu się badanych mieszanek w stanie plastycznym dostarczyły wyniki penetracji poszczególnych warstw ogrzewanego wsadu. Stanowiły one podstawę do sporządzenia opisu budowy warstwy plastycznej koksowanych mieszanek. Przedstawiono je na rysunku 2. Warstwa plastyczna składa się z trzech stref:

- strefy wydętych ziaren (y_1),
- strefy nasyconej gazami (y_2),
- strefy zagęszczonej (y_3).

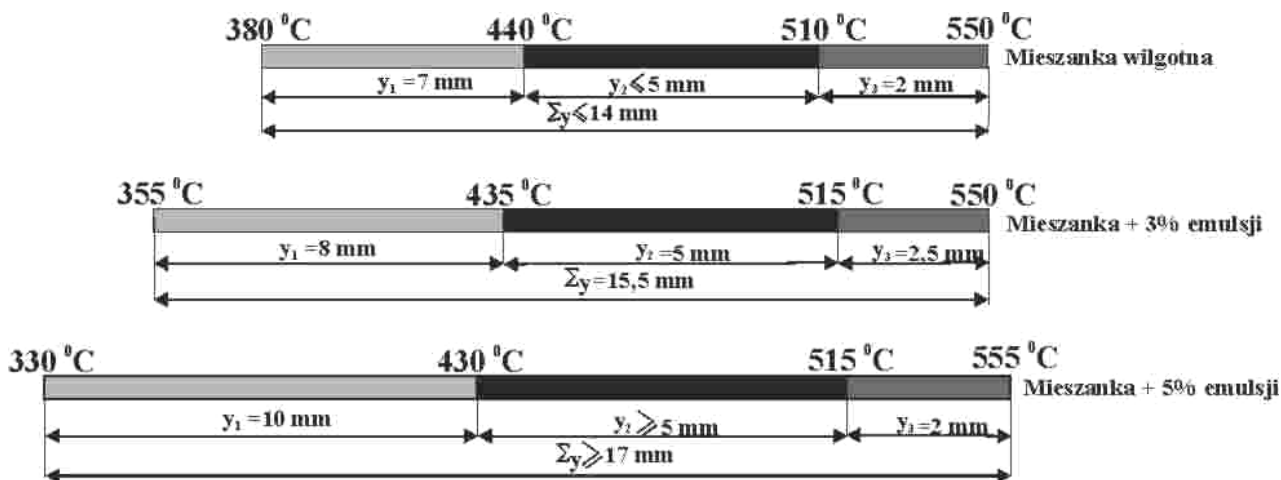
W wyniku wprowadzenia do mieszanki węglowej 3 i 5 % dodatku emulsji wodno-smołowej nastąpiło:

- zwiększenie zakresu temperatur występowania węgla w stanie plastycznym,
- obniżenie temperatury początku wydymania ziaren węglowych,
- obniżenie temperatury pojawienia się w warstwie plastycznej strefy nasyconej gazami,
- zwiększenie grubości warstwy plastycznej ($\sum y$),
- wzrost ciśnienia wewnątrzwarstwowego (rys. 3).

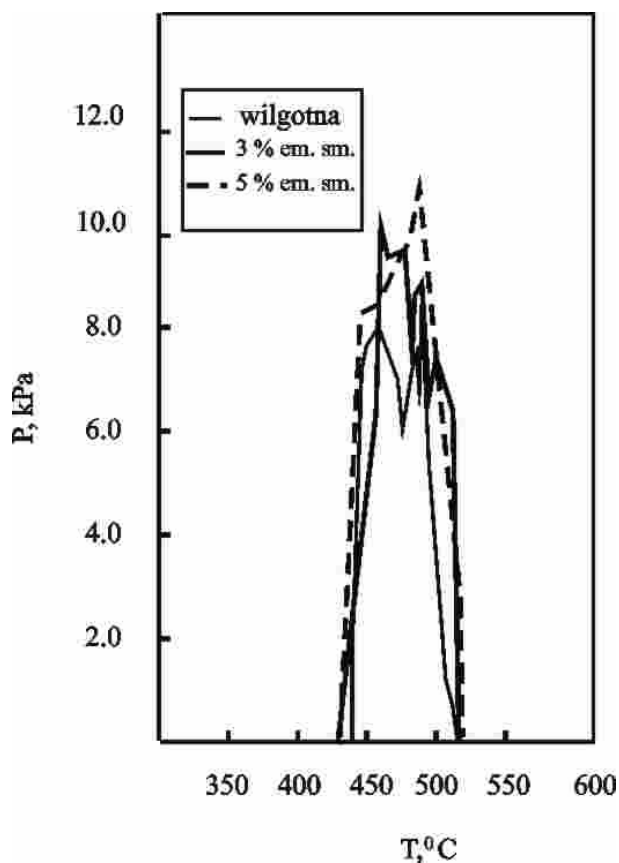
W opinii niektórych badaczy [14, 15], wzrost ciśnienia w warstwie plastycznej może powodować zwiększenie grubości warstwy plastycznej w efekcie rozrymającego działania gazów rozkładowych. W celu jednoznacznego określenia czynnika powodującego zwiększenie grubości warstwy plastycznej mieszanek z dodatkiem emulsji, przeprowadzono dodatkowe badania z zastosowaniem mieszanki podsuszanej, nie zawierającej emulsji. Zakres badań był podobny jak w przypadku pozostałych mieszanek. Budowę warstwy plastycznej oraz wartości ciśnienia powstającego w warstwie plastycznej obrazuje rysunek 4. Uwidacznia on, że podczas ogrzewania podsuszanej mieszanki, mimo wystąpienia w strefie nasyconej gazami najwyższego ciśnienia ($P_{max}=17\text{kPa}$), powstała warstwa plastyczna o mniejszej grubości niż w przypadku koksowania pozostałych mieszanek. Można stąd wnioskować, że odnotowane zwiększenie grubości warstwy plastycznej mieszanek z dodatkiem emulsji wodno-smołowej było wyłącznie efektem uplastyczniającego działania emulsji na substancję organiczną węgla.

Według danych literaturowych, wpływ dodatków organicznych na przebieg przemian w substancji organicznej węgla może mieć różny charakter. Uważa się [16], że dodawane do węgla substancje organiczne, mogą działać jako:

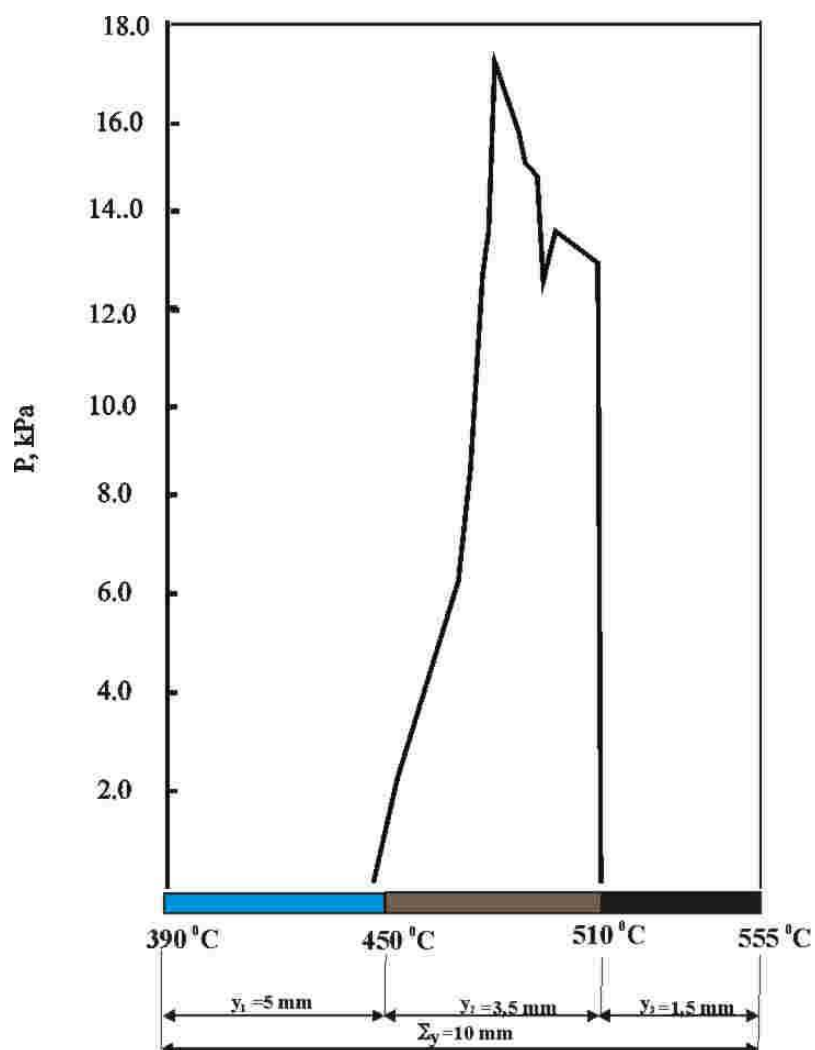
- 1) modyfikatory struktury (plastyfikatory),
- 2) spoiwo ziaren węglowych.



Rys. 2 Schemat budowy warstwy plastycznej badanych mieszanek węglowych
 Fig. 2. Scheme of plastic layer structure of investigated coal blends



Rys. 3. Zmiany ciśnienia wewnątrz warstwy plastycznej mieszanek w zależności od temperatury
 Fig. 3. Relationship between intralayer pressure changes and temperature



Rys. 4. Budowa warstwy plastycznej i rozkład ciśnienia wewnątrzwarstwowego powstającego podczas pirolizy mieszanki podsuszanej.

Fig.4. Plastic layer structure and changes of intralayer pressure

Odnotowane zmiany w budowie warstwy plastycznej wsadu z dodatkiem emulsji wodno-smołowej dowodzą, iż spełnia ona rolę plastyfikatora. W procesach uplastyczniania rozróżnia się plastyfikację zewnętrzną i plastyfikację wewnętrzną, które w różny sposób, podczas koksowania węgla, działają na procesy uporządkowania struktury koksu [10, 17-19].

Piastyfikacja zewnętrzna może zachodzić zgodnie z dwoma mechanizmami [17]:

- plastyfikowania molekularnego (zgodnie z tym mechanizmem, pod wpływem plastyfikatora zachodzą przekształcenia układu na poziomie molekularnym, które prowadzą do zwiększenia ruchliwości cząsteczek na poziomie molekularnym);
- plastyfikowania strukturalnego (w tym mechanizmie właściwości plastyczne układu uwarunkowane są działaniem plastyfikatora na poziomie nadcząsteczkowym, co prowadzi do zwiększenia ruchliwości agregatów makromolekuł).

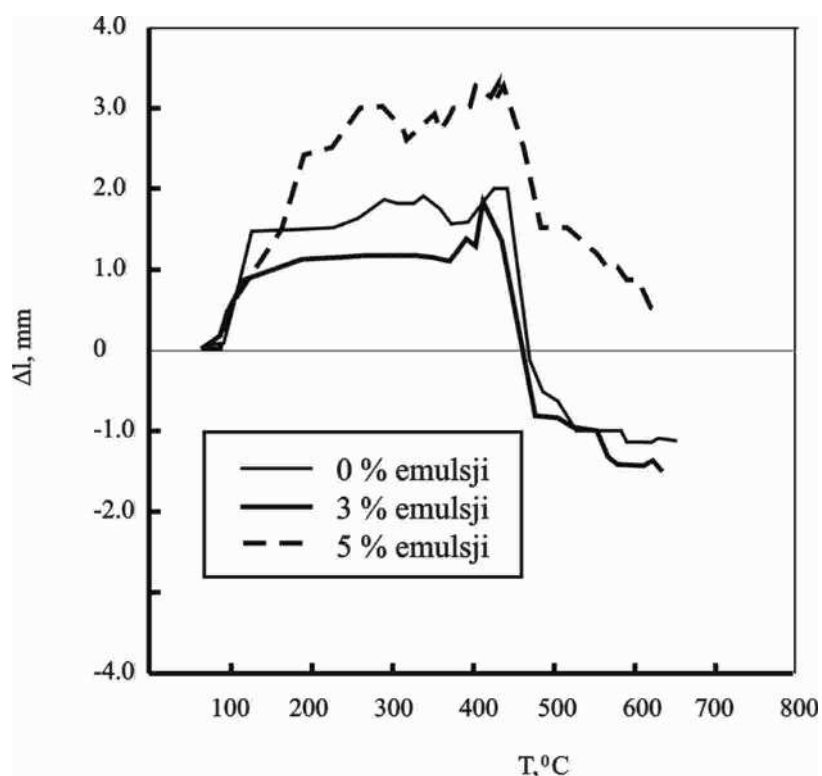
W przedstawionym podziale dużą rolę odgrywa powinowactwo chemiczne plastyfikatora i substancji plastyfikowanej. W przypadku braku powinowactwa chemicznego mamy do czynienia z mechanizmem plastyfikowania strukturalnego [8].

Terminem *plastyfikacji wewnętrznej* [10, 17] określa się plastyfikację, która jest wynikiem zamiany jednych grup funkcyjnych przez inne, a proces ten zachodzi pod wpływem działania różnych czynników (np. temperatury, ciśnienia) [20-22].

W przeprowadzonych badaniach, zmiany jakie nastąpiły w budowie warstwy plastycznej węgla w efekcie wprowadzenia do wsadu węglowego emulsji wodno-smołowej (rys. 2) świadczą o tym, że spełnia ona rolę zewnętrznego plastyfikatora substancji węglowej mieszanki wsadowej.

Powinowactwo chemiczne substancji dodatku i węgla wskazuje, że proces uplastycznienia węgla pod wpływem emulsji przebiega w sposób zgodny z mechanizmem plastyfikacji molekularnej.

Krzywe przemieszczania się nietlotnej masy węgla wraz z rosnącą temperaturą ogrzewania, przedstawione na rysunku 5, uwidaczniają różny ich przebieg podczas pirolizy mieszanek bez i z udziałem emulsji. Zróżnicowanie to występuje zarówno w temperaturach stadium wydymania ziaren, jak i w obszarze strefy nasyconej gazami. Efektem uplastyczniającego działania emulsji wodno-smołowej są także zmiany na powierzchni ziaren węglowych (modyfikacja powierzchni ziaren węglowych [3,4]). Prowadzą one z kolei do zmian w oddziaływaniu pomiędzy poszczególnymi warstwami ogrzewanego wsadu, które najwyraźniej występują w temperaturach poprzedzających przejście węgla w stan lepko-płynny. Z analizy trajektorii przedstawionych na rysunku 5 wynika, że 3% dodatek emulsji do mieszanki węglowej, stwarza warunki do tworzenia się karbonizatu o bardziej zwartej i mniej porowatej strukturze, w odniesieniu do karbonizatu z mieszanki niezawierającej emulsji. Zwiększenie dodatku emulsji do 5% powoduje przemieszczanie się masy plastycznej węgla w kierunku przeciwnym do ścianki grzewczej komory pirolizy (+ Δl), co prowadzi do tworzenia się koksu o mniej wytrzymałej strukturze.



Rys.5. Krzywe przemieszczania się nietlotnej masy węgla wraz ze wzrostem temperatury ogrzewania.

Fig.5. Displacement of non-volatile mass with heating temperature increase.

Badania procesu pirolizy węgla, wykonane z zastosowaniem techniki prześwietlania rentgenowskiego, wyjaśniły mechanizm korzystnego wpływu dodatku emulsji wodno-smołowej do węgla wsadowego na parametry jakościowe wytworzonego koksu. Zmiany wartości wskaźników *CRI* i *CSR* koksu na skutek dodania emulsji wodno-smołowej do badanej mieszanki oraz innych mieszanek testowanych w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla, przedstawiono w tabelicy 1. Przytoczone w niej dane uwidaczniają, że każdorazowo koks otrzymany z mieszanki zawierającej 3% emulsji, charakteryzował się najniższą wartością wskaźnika reaktywności *CRI* i najwyższą wytrzymałością poreakcyjną *CSR*, w odniesieniu do oznaczonych dla kokсів otrzymanych z mieszanki bez i z 5% dodatkiem emulsji.

Tabela 1

Wartości wskaźników CRI i CSR koksów otrzymanych z mieszanek,
bez i z dodatkiem emulsji wodno-smołowej

Table 1

CRI and CSR values of coke from blends without and with water-tar emulsion addition

Koks z mieszanki	Dodatek emulsji wodno-smołowej			
	0 %	3 %	5 %	
MI	CRI %	26,8	24,2	-
	CSR %	57,5	61,3	-
MII	CRI %	29,3	28,3	29,4
	CSR %	53,8	58,5	56,1
MIII*	CRI %	29,7	28,8	29,1
	CSR %	57,4	60,6	59,4
MIV	CRI %	31,2	29,6	30,1
	CSR %	53,7	56,5	54,4
MV	CRI %	38,0	30,3	-
	CSR %	40,3	47,8	-

*) mieszanka stosowana w badaniach procesu pirolizy z zastosowaniem prześwietlania rentgenowskiego

Wnioski

W efekcie wprowadzenia do wsadu węglowego emulsji wodno-smołowej, poprawiają się jego właściwości plastyczne. Plastyfikujące działanie emulsji zachodzi w sposób zgodny z mechanizmem plastyfikowania molekularnego.

Dodatek emulsji wodno-smołowej do mieszanki węglowej zmienia przebieg oddziaływań pomiędzy warstwami ogrzewanego wsadu, co wpływa na mechanizm kształtowania się struktury koksu.

Optimum oddziaływań pomiędzy warstwami ogrzewanego wsadu, a tym samym warunki do tworzenia się koksu o lepszych właściwościach fizyko-mechanicznych, zapewnia 3 % udział emulsji wodno-smołowej w mieszance węglowej.

Literatura

1. *Kosewska M., Wróbelńska K.*, Współczesne wymagania dla koksu wielkopieczowego a surowcowe uwarunkowania jego produkcji w polskich koksowniach. Karbo, 2001, nr 10, s. 346.
2. *Kobel-Najzarek E., Wasilewski P.*, Koksownictwo, Skrypt Uczelniany nr 1461, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1989.
3. *Tajc E.M., Olfert A.I., Enik G.I. i in.*, Rol` mezogennych dobawok w obrazowaniu struktury koksa. Koks i Chimija, 1987, nr 12, s. 22.
4. *Epsztejn S.A., Malkova V.V., Tajc E.M.*, Wlijanie organiczeskich dobawok na swojstwa słabospekajuszczichsja uglej w predplasticzeskom periode. Koks i Chimija, 1988, nr 6, s. 9.
5. Praca zbiorowa „Koksownictwo”, wyd. Śląsk, Katowice 1986, s. 166.
6. *Collin G., Bujnowska B.*, Co-Carbonization of Pitches with Coal Mixtures for the Production of Metallurgical Cokes. Carbon, 1994, v. 32, nr 4, p. 547.
7. *Spengler H., Weskamp W., Collin G.*, The Use of Pitch to Improve Coking Properties of Low - Rank Coking Coal. Cokemaking International, 1991, v. 3, nr 1, p. 25.
8. *Bujnowska B., Collin G.*, Co-Carbonization of Coals with Coal - Tar Pitch. Cokemaking International, 1994, v. 6, nr 2, p. 25.

9. *Skliar M.G.*, Fiziko-chimiczeskije osnovy spiekanija uglej. Izd. Metallurgia, Moskwa, 1984.
10. *Tager A.A.*. Fiziko-chimija polimerow, Izd. Chimija, Moskwa, 1978.
11. *Zubkova V.*, Investigation of influence of interaction between coals in binary blends on displacement of non-volatile mass of coal charge during carbonisation. *Fuel Processing Technology*, 2002, v. 76, s. 105.
12. *Zubkova V., Skliar M.G., Prezhdo V.V., Preobraženskaja N.*, Rola warstwy plastycznej węgla w procesie koksowania. *Karbo-Energochemia-Ekologia*, 1997, nr 6, s. 210.
13. *Kosewska M., Wróbelńska K.*, Technologia otrzymywania paliwa bezdymnego w komorach koksowniczych z sortymentowego węgla kamiennego. Próby laboratoryjne. *Karbo-Energochemia-Ekologia*, 1994, t. 39, s. 329.
14. *Židko A.S., Nesterenko L.L.*, Technologiczeskie osobennosti žirnych uglej Donbassa i ich rol' w szichtach dlja koksownija. *Koks i Chimija*, 1967, nr 6, s.1
15. *Szurman E.*, Zum Treibverhalten der Steinkohle bei der Hochtemperaturverkokung. *Glückauf Forschungshefte*, 1978, nr 3, s. 114.
16. *Mochida J., Marsh H., Grint A.*, Carbonization and liquid - crystal (mesophase) development. 12. Mechanisms of the co-carbonization of coals with organic additives. *Fuel*, 1979, v. 58, nr 11, p.803.
17. *Kozlow P.V., Papkov S.P.*, Fiziko-chimiczeskije osnovy plastifikacji polimerow, Izd. Chimija, Moskwa, 1982.
18. *Zubkova V.*, The Effect of Changing of Coal Charge Density, Heating Velocity and Petroleum Caking Additive under Coal Coking on the Structure of Carbonizates Having Been Heated to 1800°C. *Fuel*, 1999, v. 78, nr 11, p. 1327.
19. *Zubkova V., Skliar M.G., Prezhdo V.V.*, in: *Proceedings of 9th International Conference on Coal Science*, Essen, Germany, 1997, v. 2, p. 821.
20. *Fitzgerald D.*, Viscoelastic Properties of Coal During Carbonization. *Fuel*, 1957, v. 36, p. 389.
21. *Chermin H.A.G., van Krevelen D.W.*, Chemical Structure and Properties of Coal XVII - A Mathematical Model of Coal Pyrolysis. *Fuel*, 1957, v. 36, p. 85.
22. *Skliar M.G., Soldatenko E.M., Valters N.A.*, Jawlenie wnutristrukturnoj płastifikacji w ugljach. *Koks i Chimija*, 1984, nr 2, s. 2.