

„Technologia chemiczna - surowce i nośniki energii”
LABORATORIUM

WŁASNOŚCI KOKSOWNICZE WĘGLA

Ćwiczenie W2

1. Wstęp

Koksowanie jest to proces termicznego odgazowania węgla lub mieszanki węglowej w temperaturze ok. 1000°C bez dostępu powietrza. Oprócz spalania, koksowanie należy do procesów technologicznych o największym znaczeniu praktycznym spośród wszystkich przemysłowych metod chemicznej przeróbki paliw stałych.

Głównym celem tego procesu jest wytworzenie koksu kawałkowego o dużej wytrzymałości mechanicznej stanowiącego podstawowy reagent chemiczny i nośnik energii cieplnej w przetwórstwie rud żelaza (tzw. koks wielkopiecowy), odlewnictwie (tzw. koks odlewniczy) oraz, ostatnio coraz powszechniej stosowanym, przetwórstwie skał bazaltowych na mineralne materiały izolacyjne (tzw. koks specjalny). Znacznie mniejsze ilości koksu stosuje się do aglomeracji (spiekania) rud żelaza, w metalurgii rud metali nieżelaznych, jako źródło energii cieplnej w przemyśle i gospodarstwach domowych, jako surowiec chemiczny do wytwarzania karbidu i gazów w gazogeneratorach oraz do produkcji materiałów grafitowych.

Otrzymanie koksu kawałkowego o dobrej wytrzymałości mechanicznej i odpowiedniej reaktywności chemicznej wymaga użycia do procesu koksowania węgla charakteryzujących się zdolnością przechodzenia w stan plastyczny podczas ogrzewania bez dostępu powietrza w obszarze temperatur 350-500°C. Właściwości takie wykazują **jedynie węgle kamienne** zajmujące **środkową** pozycję w skali uwęglenia. W polskiej klasyfikacji są to:

- węgiel gazowy (typ 33),
- węgiel gazowo-koksowy (typ 34),
- węgiel ortokoksowy (typ 35),
- węgiel metakoksowy (typ 36),
- węgiel semikoksowy (typ 37),

nazywane potocznie **węglami koksującymi**.

Pozostałe typy węgla kamiennego, węgiel brunatny oraz antracyt, w czasie obróbki termicznej, dają koks pylisty, nie spieczony lub o małej wytrzymałości mechanicznej, nie mający zastosowania w przemyśle koksochemicznym.

W praktyce, surowcem do otrzymywania koksu jest mieszanka kilku typów węgla koksujących dobierana w takich proporcjach, aby otrzymać produkt o ściśle określonych parametrach użytkowych, żądanych przez odbiorcę. Również wysokouwęglone węgle kamienne oraz miał koksowy mogą być w małej ilości dodawane do mieszanki koksowniczej jako tzw. **składniki schudzające**.

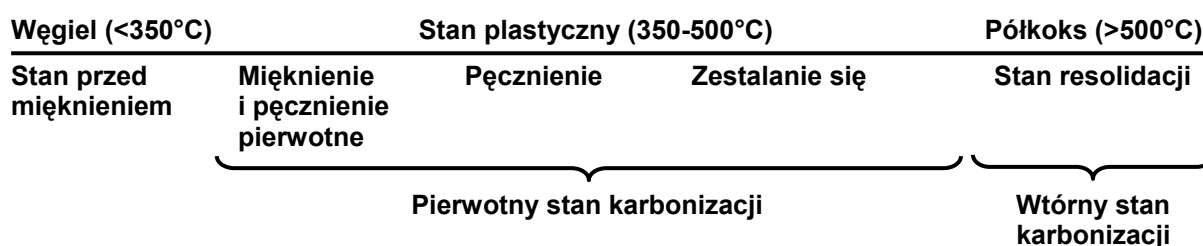
O wielkości kawałków koksu (sortymencie) decyduje przede wszystkim szerokość komór koksowniczych (0,35-0,5 m). Im szersza komora tym większy sortyment produktu.

Temperatura i czas koksowania pozwala w pewnym stopniu wpływać na właściwości użytkowe koksu. Typowy czas prowadzenia procesu to 12-36 godzin, a temperatura 950-1100 °C.

2. Mechanizm tworzenia się koksu

Wszystkie stałe paliwa kopalne w czasie ogrzewania bez dostępu powietrza ulegają rozkładowi termicznemu z wydzieleniem produktów ciekłych i gazowych oraz utworzeniem stałej pozostałości – koksu.

Zjawiska fizykochemiczne zachodzące podczas tworzenia się koksu zależą od rodzaju węgla (stopnia uwęglenia) i warunków prowadzenia procesu. Charakterystyczne zmiany zachodzące w tym procesie przedstawia poniższy wykres zaproponowany przez van Krevelena [3]



Do temperatury około 350⁰C w ogrzewanym węglu nie zachodzą żadne większe makroskopowo dostrzegalne zmiany – początkowo wydziela się woda konstytucyjna i okludowane gazy, następnie CO₂ i H₂S, a na końcu niewielkie ilości gazów palnych i smoły. Ilość tych produktów zależy od typu węgla i szybkości jego nagrzewania.

W zakresie 350-500⁰C (odgazowanie pierwotne) rozpoczyna się właściwy rozkład organicznej substancji węglowej, któremu towarzyszy intensywne wydzielanie smoły, wody rozkładowej i gazu, których ilość zależy głównie od stopnia uwęglenia węgla. Paliwa z grupy węgla koksujących przechodzą w stan plastyczny, którego istotą jest topnienie (mięknienie) składników bitumicznych węgla, które tworzą z nietopliwymi składnikami huminowymi półpłynną plastyczną masę. Przebieg zjawiska plastyczności zależy od szybkości ogrzewania węgla, ilości i natury bituminów oraz własności substancji huminowych.

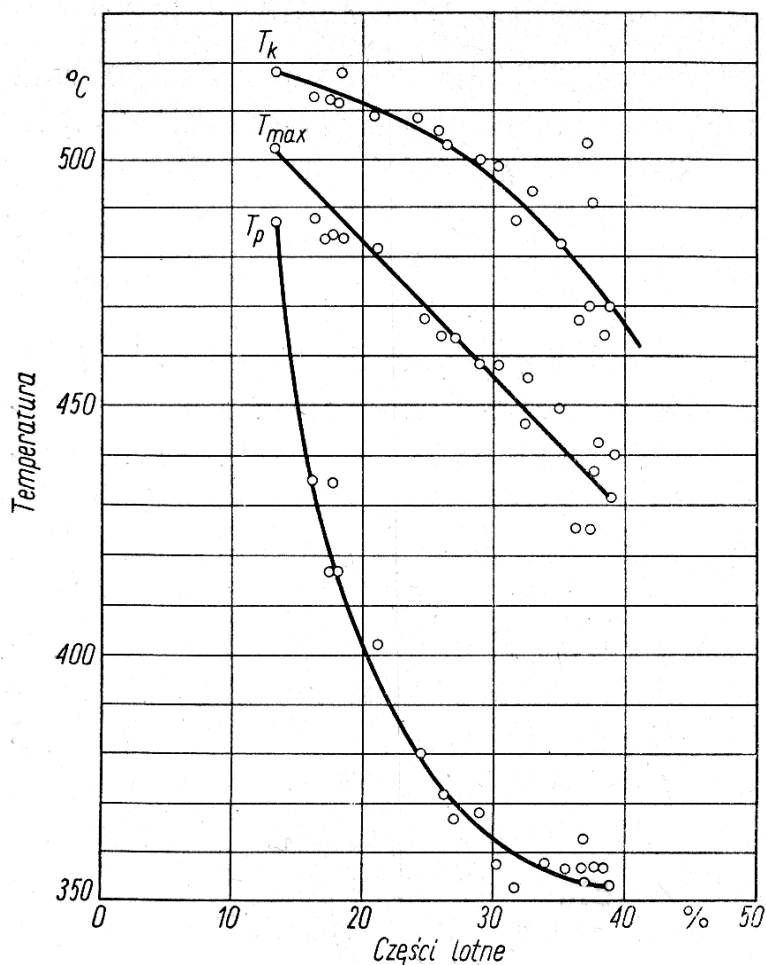
W przypadku dużej lepkości masy plastycznej, pary i gazy tworzące się w wyniku rozkładu termicznego części składników bitumicznych, wywołują jej tzw. **wydymanie**, podobne w efekcie do „rośnięcia” ciasta. Gdy lepkość jest mała pęcherzyki gazu przedostają się swobodnie na powierzchnię, co skutkuje osiadanie całej masy plastycznej.

Gdy masa węglowa ma możliwość swobodnego wydymania mówimy o tzw. **wolnym wydymaniu**, a jeżeli ogrzewanie węgla wydymającego odbywa się w stałej objętości np. w komorze koksowniczej, na ściany komory będzie wywierane ciśnienie, zwane **ciśnieniem rozprężania**. Ciśnienie to jest do pewnego stopnia pożądane ponieważ umożliwia przepojenie nietopniejących składników węgla składnikami topniejącymi, a tym samym homogenizację masy. Węgłe o bardzo wysokim ciśnieniu rozprężania są niebezpieczne dla komory koksowniczej ze względu na możliwość uszkodzenia masywu ceramicznego pieców koksowniczych.

W przypadku węgla niekoksujących zjawisko plastyczności nie występuje lub występuje w bardzo słabym stopniu. Gazy rozkładowe uchodzą przez luki istniejące pomiędzy poszczególnymi ziarnami, a powstający koks jest słabo spieczony i niewydęty – o małej przydatności technologicznej.

W miarę dalszego podnoszenia temperatury plastyczna masa węgla staje się coraz mniej płynna, na skutek oddestylowania składników niżej wrzących, dalszego rozkładu bituminów i reakcji polimeryzacji związków niskocząsteczkowych. W temperaturze około 500⁰C zachodzi zjawisko **resolidacji**, czyli zestalenia się masy plastycznej i powstaje nietopliwy w wyższych temperaturach tzw. **półkoks**.

Na rysunku 1 przedstawiono charakterystyczne temperatury stanu plastycznego dla typowych węgla kamienny. Początkowa temperatura plastyczności (T_p) szybko rośnie ze spadkiem zawartości tzw. części lotnych, podstawowego parametru określającego stopień uwęglenia węgla (wyższe części lotne – niższa zawartość węgla w paliwie). Temperatura, w której masa plastyczna osiąga najniższą lepkość (T_{max}) spada niemal liniowo ze wzrostem części lotnych w paliwie. Zbliżoną charakterystykę wykazują temperatura resolidacji masy plastycznej (T_k).



Rys. 1. Charakterystyczne temperatury plastyczności typowych węgli kamiennych oznaczone metodą Gieselera-Hoehnego; T_p – temperatura początku plastyczności, T_{max} – temperatura maksimum plastyczności, T_k – temperatura końca plastyczności.

Powyżej temperatury 500°C zachodzi rozkład termiczny półkoks (odgazowanie wtórne), w wyniku czego tworzą się gazy, które torując sobie przejście przez substancję stałą powodują powstawanie w niej rys i pęknięć. Najbardziej intensywne odgazowanie półkoks, związane głównie z wydzielaniem **wodoru**, a następnie **metanu** zachodzi w zakresie temperatur 670-720°C. Jednocześnie z odgazowaniem wzrasta gęstość fazy stałej, następuje przy tym kurczenie się półkoks i koks, co w przypadku prowadzenia procesu przemysłowego jest zjawiskiem pożądanym, ponieważ ułatwia wypychanie koks z komory koksowniczej.

3. Metody badania własności koksowniczych węgla

Własności węgla określające ich przydatność do procesu koksowania noszą nazwę *własności koksowniczych*. Wyróżnia się trzy grupy metod pozwalających oznaczyć własności koksownicze węgla:

a) *własności plastyczne węgla*

- metoda **Gieselera i Hoehnego** – polegająca na bezpośrednim pomiarze plastyczności węgla na zasadzie pomiaru oporu jaki miękąca i plastyczna masa stawia ruchowi mieszadła umieszczonego we wsadzie węglowym, ogrzewanym ze stałą szybkością 3°C/min
- metoda dylatometryczna **Arnu-Audiberta** – polegająca na pośrednim pomiarze plastyczności węgla w oparciu o zmiany długości (kontrakcji i dylatacji) brykietka węglowego podczas ogrzewania do temperatury 500°C ze stałą szybkością 5°C/min w ściśle znormalizowanej aparaturze.

b) *zdolności spiekania węgla*

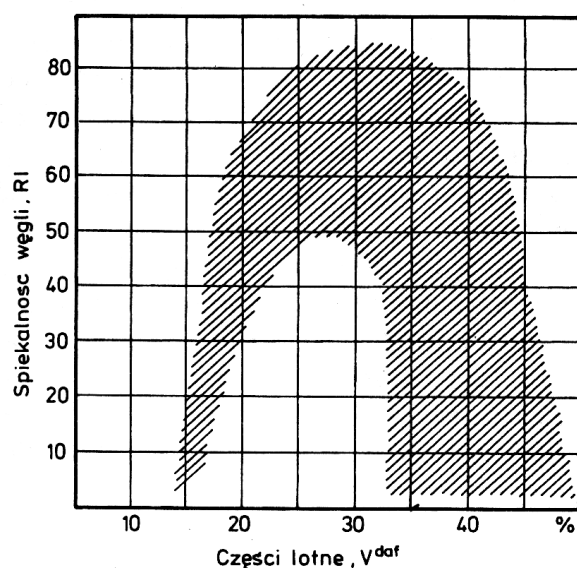
- metoda **Rogi** - polegająca na zbadaniu wytrzymałości mechanicznej (przez bębnowanie) koksu, otrzymanego przez odgazowanie w temperaturze 850°C mieszanki węgla z antracytem wzorcowym w ściśle znormalizowanych warunkach laboratoryjnych.
- Metoda **Gray-Kinga** – polegająca na ogrzewaniu próbki węgla (20 g) w poziomej retorce z szybkością 5°C/min do temperatury 600°C, a następnie na porównaniu kształtu otrzymanego koksu z fotografią kokсів wzorcowych określonych symbolami literowymi (od A do G).

c) *własności wydymania węgla*

- **wskaźnik wolnego wydymania** (ang. *SI – Swelling Index*). Metoda polega na szybkim ogrzaniu 1g węgla w znormalizowanych warunkach i na porównaniu zarysu otrzymanego koksiku z profilami wzorcowymi o numerach od 1 do 9.
- Ocena **ciśnienia rozprężania** polegająca na pomiarze maksymalnego ciśnienia, które występuje podczas ogrzewania próby węgla w ograniczonej objętości w znormalizowanej aparaturze.

3.1 Oznaczenie zdolności spiekania węgla metodą Rogi

Zdolność spiekania (spiekalność) jest charakterystyczną cechą stałych paliw kopalnych pozwalającą na szybkie odróżnienie węgla koksujących od niekoksujących. Wyznaczoną empirycznie zależność zdolności spiekania węgla metodą Rogi od zawartości części lotnych w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy (V^{daf}) przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zależność spiekalności wyznaczonej metodą Rogi od stopnia uwęglenia węgla

Oznaczenie spiekalności metodą Rogi polega na zbadaniu wytrzymałości mechanicznej koks, otrzymanego przez odgazowanie w temperaturze 850°C, w czasie 15 minut mieszanki 1 g węgla z 5 g wzorcowego antracytu. Mieszanka jest karbonizowana pod stałym naciskiem bloku stalowego w tygielku porcelanowym o znormalizowanych wymiarach. Otrzymany koksik waży się i przesiewa przez sito o oczkach 1 mm, a pozostałość na sicie waży się i poddaje się **trzykrotnemu pięciominutowemu** bębnowaniu z szybkością 50 obr/min w specjalnym urządzeniu (bęben Rogi). Operację przesiewania i ważenia powtarza się po każdym cyklu.

Po przeprowadzeniu wszystkich operacji bębnowania, przesiewania i ważenia oblicza się liczbę spiekania Rogi (ang. *RI - Roga Index*) ze wzoru:

$$RI = \frac{100}{3Q} \left[\frac{a+d}{2} + b+c \right] \quad (1)$$

Metoda polega na ogrzewaniu próbki analitycznej 0,2S (ziarna poniżej 0,2 mm) $1,00\pm 0,01$ g węgla w tygielku kwarcowym z pokrywką ograniczającą kontakt próbki z powietrzem. Zimny tygiel ogrzewany jest w piecu elektrycznym lub płomieniu palnika w taki sposób, aby w ciągu 90 s temperatura jego dna osiągnęła $800\pm 10^{\circ}\text{C}$, a w ciągu 150 s, licząc od początku ogrzewania, $820\pm 5^{\circ}\text{C}$. Ogrzewanie prowadzi się do momentu aż przestaną się wydzielać lotne produkty termicznego rozkładu węgla ale nie krócej niż 150 s. Po ostudzeniu tygla, porównuje się zarys otrzymanego koksiku z profilami wzorcowymi o SI od 1 do 9 (uwzględniając również wartości połówkowe). Węgłe o dobrych własnościach koksowniczych mają SI powyżej 4.

4 Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest ocena przydatności dwóch próbek węgla w przemysłowym procesie produkcji koksu, na podstawie oznaczenia ich spiekalności metodą Rogi oraz wskaźnika wolnego wydymania.

5 Wykonanie ćwiczenia

Spiekalność

Oznaczenie zdolności spiekania metodą Rogi wykonuje się zgodnie z Polską Normą PN-81/G-04518, która będzie udostępniona przez prowadzącego ćwiczenie przy stanowisku pracy. Badania wykonujemy na dwóch równoległych próbach tego samego materiału. Wszystkie ważenia wykonujemy na wadze technicznej z dokładnością do 0,01 g.

1. Do **zważonego** tygla wsypać $1,00\pm 0,01$ g węgla (próbka analityczna 0.2S) i $5,00\pm 0,01$ g antracytu wzorcowego (parametry antracytu są ściśle określone w wymienionej normie). Zawartość tygla mieszać dokładnie przez 2 min mieszadłem. Następnie, powierzchnię mieszanki wyrównać końcówką mieszadła i **nie wstrząsając** tygłem, przy pomocy pęsety, nałożyć na nią obciążnik stalowy. Całość umieścić na 30 s w urządzeniu do prasowania. Podczas nacisku obciążnik nie powinien dotykać ścianek tygla.
2. Tygiel z mieszanką i obciążnikiem przykryć pokrywką stalową i umieścić w piecu ogrzanym do temperatury $850\pm 15^{\circ}\text{C}$. Po zamknięciu pieca powinien on osiągnąć ponownie temperaturę $850\pm 15^{\circ}\text{C}$ w czasie nie dłuższym niż 5 minut. Po **15 minutach** od chwili wstawienia tygla do pieca, tygiel wyjąć i zostawić do ochłodzenia (około 45 min).

3. Pęsetą zdjąć z mieszanki pokrywkę i obciążnik, a ewentualne ziarna koksu przyczepione do spodu obciążnika strącić do tygla przy pomocy drugiej pęsety. Tygiel z zawartością zważyć, następnie zawartość wysypać na sito. Większe kawałki przenieść pęsetą z powrotem do tygla, a resztę przesiać ręcznie, unikając zbyt intensywnego tarcia koksu o powierzchnię sita. Pozostałość na sicie (odsiew) przenieść do tygla, zważyć, a następnie wysypać na dno bębna i zamknąć pokrywę. Bębnowanie prowadzi przez **5 min**, po otwarciu bębna przenieść zawartość na sito, przesiać, odsiew przenieść do tygla i zważyć. Bębnowanie i przesiewanie wykonać jeszcze dwukrotnie.
4. Obliczyć zdolność spiekania węgla wg wzoru (1). Za wynik końcowy oznaczenia przyjąć **średnią** z dwóch równoległych prób tego samego węgla **zaokrąglony do liczby całkowitej**.
5. Kawałki koksu i ziarna poniżej 1 mm (przesiew) wyrzucić, puste tygły porcelanowe wyprażyć w piecu w temperaturze 850°C, a sita i wnętrze bębna oczyścić z pyłu **suchym** ręcznikiem papierowym.

Wskaźnik wolnego wydymania

Oznaczenie wykonuje się w piecu elektrycznym, zgodnie z Polską Normą PN - 81/G-04515, która będzie udostępniona przez prowadzącego ćwiczenie przy stanowisku pracy. Oznaczenie wykonujemy kilkakrotnie, tak aby otrzymać co najmniej 3 koksiki nie różniące się znacznie zarysami. Wszystkie ważenia wykonujemy na wadze technicznej z dokładnością do 0,01 g. **Piec elektryczny przeznaczony do wykonywania oznaczenia jest prawidłowo nastawiony i nie wymaga regulacji.**

1. Odważyć w tyglu kwarcowym $1,00 \pm 0,01$ g próbki badanego węgla. Wyrównać jego powierzchnię przez 12-krotne opuszczenie tygla z wysokości ok. 5 mm na twardą powierzchnię, po czym nakryć stalową pokrywką bez otworu.
2. Tygiel z próbką umieścić w drucianym statywie i całość przenieść do komory pieca. **Nie zamykać pokrywy pieca w czasie wykonywania oznaczenia!** Ogrzewać próbkę tak długo aż przestaną się wydzielać lotne produkty termicznego rozkładu węgla, jednak nie krócej niż 150 s. Po zakończeniu ogrzewania, używając rękawicy termoizolacyjnej, wyjąć tygiel z pieca, poczekać aż ochłodzi się do temperatury pokojowej, po czym wydobyć z niego koksik. W przypadku przywarcia koksiku do pokrywki oderwać go szpatułką, uważając aby nie uległ rozkruszeniu. Zamknąć pokrywę pieca, aby ograniczyć

jego wychładzanie, a przed wykonaniem kolejnej próby odczekać co najmniej 10 minut w celu ustabilizowania się warunków termicznych w komorze.

3. Otrzymane koksiki porównać z zarysami wzorcowymi i wyznaczyć wskaźnik wolnego wydymania węgla. Koksiki niespieczone i słabo spieczone ocenić na podstawie cech charakterystycznych zestawionych w tablicy w normie.

6 Opracowanie wyników oznaczeń - sprawozdanie

Przy oznaczeniu zdolności spiekania metoda Rogi powinny być podane masy ze wszystkich ważeń, obliczony indeks RI dla obu równoległych prób osobno jak i ich średnia zaokrąglona do wartości całkowitej.

Wynikiem z oznaczenia wskaźnika wolnego wydymania są indeksy SI charakteryzujące każdy z otrzymanych koksików oraz pojedynczy indeks arbitralny dla badanego węgla, ze wskazaniem która z wykonanych prób nie była brana pod uwagę.

W sprawozdaniu powinny również znaleźć się informacje dotyczące wszelkich niezgodności z wytycznymi odpowiednich norm, mogące pomóc w interpretacji niespójnych wyników (np. dłuższy czas dogrzewania pieca po zamknięciu komory, utrata części próbki itp.).

Wnioski z wykonanego ćwiczenia powinny zawierać porównanie parametrów RI i SI dwóch badanych węgli oraz ocenę możliwości zastosowania tych materiałów jako surowców do przemysłowego otrzymywania koksu kawałkowego.

Literatura

- [1] B. Roga, K. Tomków, *Chemiczna technologia węgla*, WNT, Warszawa 1971
- [2] *Technologia chemiczna paliw – ćwiczenia laboratoryjne*, red. Jan Surygała, PWr, Wrocław 1994
- [3] D. W. Van Krevelen, *Coal*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York-Princeton 1961

Opracował:
Krzysztof Kierzek