

УДК 662.74

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ю. А. НЕЧАЕВ, Н. С. ГРЯЗНОВ, В. Д. БАРСКИЙ

ФОРМИРОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ КОКСА

(Представлено академиком И. Я. Постовским 2 I 1974)

Вследствие диспропорционирования водорода при пиролизе каменных углей образуется жидкая фаза, что приводит к спеканию остаточной дисперсной массы, которая при последующем термическом дегидрировании формирует псевдокристаллическое твердообразное углеродистое тело полукокса и кокса. Развитие упругих свойств и возникновение градиента температуры и усадки порождают в коксующем массиве внутренние напряжения, вызывающие растрескивание кокса и разделение его на куски.

Значительные результаты при исследовании упругих свойств кокса получены в работах (1-3). Однако закономерности формирования этих свойств изучены еще недостаточно, что препятствует разработке средств управления процессом коксования. Микротвердость и соответствующие ей значения модуля упругости твердых углеродистых продуктов определяются структурой их материала, степенью ее конденсированности и наличием пространственных связей между плоскими решетками ароматического углерода и их блоков (3, 4). Упругие свойства кокса существенно изменяются в зависимости от природы исходных углей, их поведения в процессе пиролиза, способности переходить в пластическое состояние, пористости и других факторов.

Для определения в процессе коксования модуля упругости первого рода и одновременно линейной усадки полукокса разработана установка и метод определения указанных параметров (5). Нагрев производится по заданной программе до 1000°С, в ходе которого образец полукокса—кокса

Таблица 1

Технологическая характеристика углей

Шахта, технологическая группа угля	Технический анализ, %		Содержание витринита, %	Отражательная способность витринита, R ⁰	Характеристика пластического состояния углей	
	Ас	Уг			толщина пластического слоя, мм	индекс вязкости (напряжение сдвига) · 10 ⁻² Н/м ²
Байдаевские уклоны, Г6	8,3	37,0	80	0,78	16	5,1
Беловская ОФ, 1Ж26	11,0	35,7	82	0,83	32	0,8
Березово-Бирюлиевская, К13	9,8	23,0	50	1,22	13	8,6

многократно испытывается на упругость. Проверена возможность изменения последующих значений модуля упругости из-за нарушения структуры образца вследствие повторных нагружений и в зависимости от изменения нагрузки. По трем критериям независимости результатов в выборке (6) сделан вывод о постоянстве модуля упругости при увеличении кратности испытаний и нагрузки при различных средних уровнях этого показателя. Результаты повторных испытаний образца полукокса могут

быть представлены в виде 95% доверительных границ:

$$\bar{E} \pm t_{0,05}(27) \cdot S(\bar{E}) = \bar{E} \pm 516,6/\sqrt{n},$$

где \bar{E} — среднее значение модуля упругости из n повторных испытаний.

Определены значения модуля упругости и усадки трех типов полукокса из кузнецких углей в процессе их нагревания от 500 до 1000°. Характеристика исследованных углей приведена в табл. 1. Закономерность изменения модуля упругости полукокса показана на рис. 1 и следует за

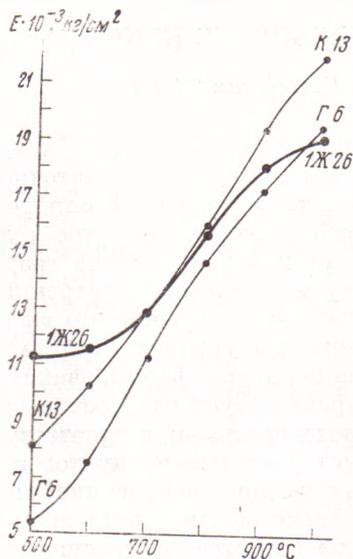


Рис. 1

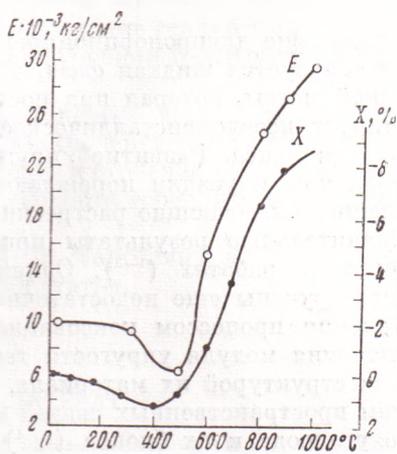


Рис. 2

Рис. 1. Изменение модуля упругости S полукокса из типовых углей в процессе пиролиза

Рис. 2. Модуль упругости (E) и усадка (X) углеродистых остатков штуфов неспекающегося угля марки СС в процессе пиролиза

изменением усадки тех же образцов. Аналогичное явление имеет место при нагревании штуфов неспекающегося угля марки СС (рис. 2).

В начале своего образования (500°) полукокс из жирного угля характеризовался максимальным значением модуля упругости 11200 кг/см² (рис. 1). Последний превысил модуль упругости образцов полукокса из коксового и газового углей (8080 и 5400 кг/см²). Значение модуля в этом состоянии отвечает высоким показателям спекаемости жирного угля, определяемой толщиной пластического слоя и его текучестью (см. табл. 1). Но с повышением температуры соотношение между модулями изменилось. Оказалось, что кокс, полученный из угля группы K13, приобрел максимальное значение модуля упругости 21940 кг/см², а кокс из жирного угля — минимальное его значение 19150 кг/см². Это изменение явилось следствием различной степени уплотнения углеродистого материала рассматриваемых образцов и результатом воздействия их пористости.

Конечная линейная усадка при температуре 1000° составила у указанных углей: Г6 — 9,1%; K13 — 7,9% и 1Ж26 — 7,8%. Следовательно, максимальному уплотнению подверглись карбонизованные остатки газового угля и в меньшей степени жирного угля, что и обусловило сближение модулей упругости кокса из этих двух углей.

Значения пористости кокса из углей технологических групп Г6, 1Ж26 и K13 соответственно составили 54,4; 53,4 и 45,4%. Близкие значения пористости коксов из углей групп Г6 и 1Ж26 также способствовали сближению этих образцов по значениям модуля упругости.

Сопоставление образцов кокса из жирного и коксового углей показывает, что последние формировались под влиянием равной конечной усадки материала (7,8 и 7,9%). Однако эти образцы сильно различаются пористостью (соответственно 53,4 и 45,4%). Низкая пористость кокса из угля группы К13 способствовала повышению жесткости его структуры и модуля упругости до 21940 кг/см².

Изучение остаточного материала при пиролизе штупфов неспекающегося угля марки СС позволяет выявить закономерность изменения их упругих свойств во всем диапазоне температур процесса коксования (рис. 2 и 3). По мере повышения температуры и обуглероживания остатков непрерывно увеличивается их истинная плотность (рис. 3, 3), но возрастает также и внутренняя поверхность (кривая 2), найденная адсорбцией аргона при 20° по методу (7). Возрастание внутренней поверхности является результатом увеличения микропористости, однако доступность последней температурой 800°, что находится в согласии с данными (8).

При низкой температуре (200–400°), когда термодеструкция протекает еще слабо и потеря массы угля мала, увеличение внутренней поверхности может быть объяснено расширением твердых остатков и разрыхлением их структуры (рис. 2, X). В результате это ведет к уменьшению модуля упругости (рис. 2, E) и снижению структурной прочности (рис. 3, 1), определяемой по ГОСТ 9521–65. Только с превышением пороговой температуры ≈400°, когда активация остаточного материала достигает максимума (9) и начинает интенсивно протекать обуглероживание, структурирование и уплотнение остаточного материала, наступает резкое возрастание его усадки, модуля упругости и структурной прочности. Вместе с тем прогрессирующая потеря массы вызывает увеличение их микропористости и внутренней поверхности до тех пор, пока в результате усадки (контракции) углеродистого вещества не перекроются устья микропор, снижая их доступность при температуре 800°. При этом общая пористость кокса остается низкой, 23–25%, свойственной коксу из неспекающихся углей.

По данным рентгенографического анализа углеродистая структура кокса из аналогичных образцов угля марки СС характеризуется невысокой степенью упорядоченности, так как межслоевое расстояние d_{002} составляет 3,535 Å, а средний размер блоков углерода $L_c=14,2$ Å (10). Поэтому высокое значение модуля упругости (при 1000°), и структурной прочности (при 20°) этого кокса могут быть следствием его низкой пористости.

Таким образом, модуль упругости полукокса и кокса определяется как твердостью их материала, так и спекаемостью исходных углей, динамической уплотнения их углеродистой структуры в ходе пиролиза и пористостью твердого остатка. Полученные данные апробированы для прогноза крупности и определения условий получения кускового кокса.

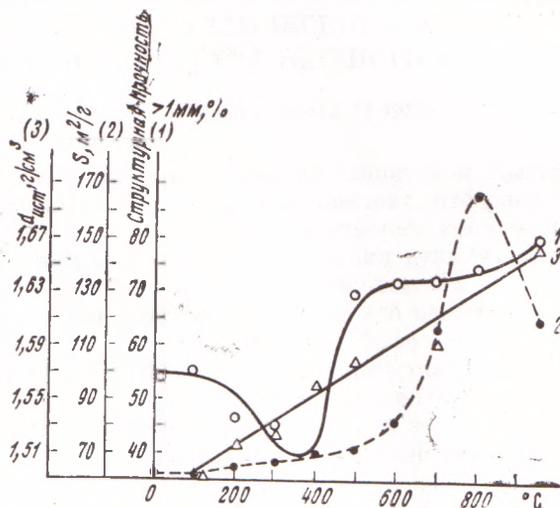


Рис. 3. Изменение структурной прочности (1), истинной плотности (2) и удельной внутренней поверхности (3) полукокса из угля марки СС в процессе пиролиза

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *Е. М. Тайц*, Свойства каменных углей и процесс образования кокса, М., 1961.
² *A. D. Dainton*, Fuel, № 3, 279 (1962). ³ *H. Honda, G. Sanada*, Fuel, № 4, 403 (1957).
⁴ *А. С. Филков*, Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов, М., 1965. ⁵ *Н. С. Грязнов, Ю. А. Нечаев, А. И. Золотухин*, Кокс и химия, № 7, 19 (1972). ⁶ *С. А. Айвазян*, Статистические исследования зависимостей, М., 1968.
⁷ *Л. А. Коган, В. К. Попов, В. В. Скорород*, Химия твердого топлива, № 3, 30 (1971). ⁸ *R. Bond, D. Spencer*, Proc. Conf. of Industrial Carbon and Graphite, London, 1958, p. 231. ⁹ *Н. С. Грязнов*, Пластическое состояние и спекание углей, М., 1962. ¹⁰ *Г. И. Нечаева, Н. С. Грязнов и др.*, Химия твердого топлива, № 1, 56 (1971).