

Sbor. geol. věd	Technologie, geochemie, 24	Str. 153—180	18 obr.	8 tab.	4 příl.	Praha 1989 ISSN 0036—5300
--------------------	-------------------------------	-----------------	------------	-----------	------------	------------------------------

Pyrolýza uhlí ostravsko-karvinského revíru

Pyrolysis of coal in the Ostrava-Karviná district

Pavel Straka¹

Předloženo 13. července 1987

1 : 50 000
15-43

*Pyrolysis
Coal
Coke
Gas
Tar
Textures*

Straka, P. (1989): Pyrolýza uhlí ostravsko-karvinského revíru. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 24, 153—180. Praha.

V ý t a h: Modelová pyrolýza, hůře koksovatelného uhlí ostravsko-karvinského revíru ukázala, že rychlost ohřevu uhelné vsázky ovlivňuje distribuci uhelné hmoty mezi produkty, především mezi plyn a dehet, dále pórovitost koksu, pórovitost hrubých pórů, strukturální pevnost koksu a tloušťku stěn pórů. Fyzikální vlastnosti vzniklého plynu ovlivňuje rychlost ohřevu málo, naproti tomu hustota a složení dehtu se dosti mění se změnou tohoto parametru. Hustota vsázky má zásadní vliv na pórovitost hrubých pórů [tj. i na reaktivitu koksu], jak ukázala analýza obrazu lomových ploch koksu, a také na tloušťku stěn pórů, což je významné pro hodnocení mechanických vlastností koksu po reakci s CO₂ při vysokopecním procesu. Zvýšení hustoty vsázky mělo za následek zvýšení hustoty vzniklého dehtu a změnu jeho složení, fyzikální vlastnosti a složení plynu se měnilo jen málo.

¹ Ústav geologie a geotechniky ČSAV, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8

Úvod

Aplikovaná geochemie kaustobiolitů, zejména uhlí, úzce souvisí s problematikou technologie paliv. Například koksovatelnost uhlí je spjata s otázkou vzniku a vývoje uhlí. Z praktického hlediska je v oblasti využití kaustobiolitů velmi důležitý koksovotvorný proces. Proto byla do sborníku zařazena i práce, která zasahuje do oboru technologie paliv, avšak je v přímé návaznosti na technologicko-geochemické pojetí výzkumu vlastností uhlí.

Charakter československé surovinové základny pro koksování, která obsahuje i okrajové, hůře koksovatelné typy uhlí, staví v otázce výroby kvalitního koksu intenzifikovaným komorovým koksováním do popředí

problémy vlivu hustoty vsázky, šířky komory a rychlosti ohřevu na mechanické vlastnosti koksu a množství i složení dehtu a plynu. K těmto problémům se můžeme vyslovit na experimentální bázi tehdy, budeme-li pokusy koksování uskutečňovat za definovaných podmínek, se zachytem všech produktů, a jejich hodnocení provádět v nejširším možném rozsahu. Tyto požadavky kladou na pokusy prováděné v poloprodučním měřítku značné ekonomické, organizační i konstrukční nároky, zatímco v laboratorním měřítku jsou uskutečnitelné bez zásadních obtíží. V tomto případě však mohou být výsledky použitelné pro praktické účely tehdy, jsou-li pokusy vedeny srovnávacím způsobem a zaměřeny na stanovení trendů a tendencí.

V daném případě jsme prováděli pokusy na modelové koksovací jednotce se zachytem těkavých produktů a programovatelným režimem ohřevu vsázky. K laboratornímu koksování jsme vybrali hůře koksovatelné uhlí kódu 422, přičemž hustotu vsázky jsme volili s ohledem na stávající, nejvíce používaný způsob přípravy v československých podmínkách — sypaná vlhká vsázka — a na perspektivní způsob — zhuštěná vsázka, např. předehřátá, modelovaná suchou sypanou vsázkou. K otázce šířky komory se nelze na základě laboratorního koksování zodpovědně vyslovit, je však možné sledovat snížení hustoty vlhké vsázky vlivem malé šířky reaktoru.

Cílem této práce je vystihnout vliv rychlosti ohřevu a hustoty vsázky uhlí kódu 422 na fyzikální vlastnosti a chemické složení získaného koksu, plynu a dehtu, podat hmotnostní bilanci laboratorního koksování a poskytnout informaci o tvorbě struktury koksu v rámci systematického sledování uhlí ostravsko-karvinského revíru z tohoto hlediska.

Experimentální část

K pokusům jsme použili 23 vzorků uhlí uvedeného kódu z Dolu Československá armáda, ostravsko-karvinský revír. Koksovací vlastnosti, výsledky technické a elementární analýzy, spalné teplo a výhřevnost a petrografický rozbor uvádí tabulka 1.

Vzorky o hmotnosti okolo 500 g a zrnitosti pod 3 mm (střední zrno 0,90 mm) byly odplyňovány v křemenném reaktoru o vnitřním průměru 65 mm, přičemž vsázka měla tvar válcové vrstvy o tloušťce 20—22 mm. Čtrnáct vzorků bylo připraveno jako sypaná suchá vsázka (W_t okolo 1 %) a 9 jako sypaná vlhká vsázka (W_t asi 11 %). Reaktor o výšce 40 cm byl svisle umístěn v trubkové elektrické peci, takže výška uhelné vrstvy byla v případě suché vsázky 22,5 cm a v případě vlhké vsázky 29,5 cm. Teplota byla automaticky snímána ve třech bodech v ose uhelné vrstvy,

Tabulka 1

Charakteristika uhlí kódu 422 z Dolu Československá armáda, ostravsko-karvinský revír

koksovací vlastnosti	prchavá hořlavina V_{daf} [%]	27,29	
	index puchnutí	3,5	
	dilat. zkouška	a	17
		b	-14
technická analýza	voda W^a [%]	0,94	
	popel A^d [%]	5,50	
	síra S_t^d [%]	0,62	
elementární analýza	H_{daf} [%]	4,96	
	C_{daf} [%]	88,79	
	S_o^{daf} [%]	0,42	
	N_{daf} [%]	1,32	
	O_d^{daf} [%]	4,51	
petrografický rozbor	vitrit (%)	42	
	exinit (%)	6	
	inertinit (%)	52	
	střední odraznost (%)	1,14	
spalné teplo [MJ/kg] ^{a)}		33,76	
výhřevnost [MJ/kg] ^{a)}		32,73	

a) bezvodý vzorek

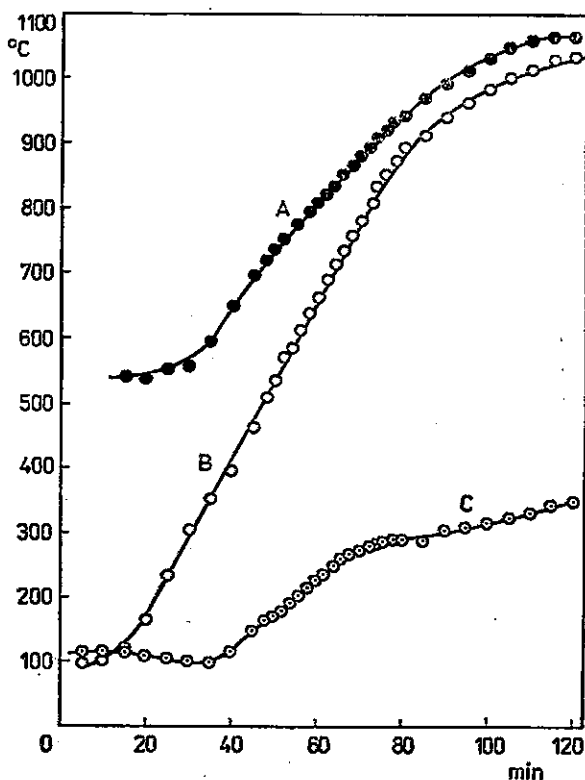
třech bodech topné stěny a v jednom bodě v prostoru 4 cm pod zátkou reaktoru, v intervalech 2–10 min podle zvolené rychlosti ohřevu. Těkavé produkty pyrolýzy byly vedeny z reaktoru do absorbéru s kovovými spirálami smáčenými protiproudem acetonu a chlazeným etanolem o teplotě -20 až -35 °C na počátku pokusu. Zde se z proudu surového plynu odděloval surový dehet a voda. Tyto produkty byly zachycovány v jímací baňce. Účinnost oddělování surového dehtu byla kontrolována pomocí válcového adsorbéru s aktivním uhlím podle ČSN 38 5526, umístěného za absorbér s kovovými spirálami. Uhlovodíky, které se nezachytily v absorbéru se spirálami, byly sorbovány aktivním uhlím a po jejich vydestilování přehřátou párou chromatograficky stanoveny. Množství nezachycených uhlovodíků bylo velmi malé, takže účinnost oddělování surového dehtu byla lepší než 99 %. (Teplota chladicího etanolu v průběhu pokusu stoupala a podmínkou pro dosažení uvedené vysoké účinnosti oddělování bylo, že nepřekročila 0 °C.)

Pyrolýzní plyn byl jímán ve vodním plynojemu o objemu 200 dm³. Vzorky pro sledování vývinu jednotlivých složek plynu byly odebírány na vstupu plynojemu v intervalech 2–10 min podle zvolené rychlosti ohřevu. Fyzikální konstanty celkového získaného pyrolýzního plynu byly určovány podle ČSN 38 5509 (Konstanty technických plynů). Složky

plynu jsme stanovili plynovou chromatografií. Ke stanovení O_2 , N_2 , CH_4 , CO a CO_2 jsme použili přístroje Chrom 41 (Laboratorní přístroje Praha) s tepelně vodivostní detekcí, kolonami plněnými molekulárním sítem 5A a Porapakem Q a integrátorem fy Hewlett-Packard 3390 A. Teplota kolon byla $60^\circ C$, průtok vodíku $25\text{ cm}^3/\text{min}$. Uhlovodíky C_2-C_7 byly stanoveny přístrojem Chrom 5 (Laboratorní přístroje Praha) s plamenionizační detekcí, kolonami plněnými Porapakem Q a Durapakem 2400 a uvedeným integrátorem. Teplota kolon byla 120 a $56^\circ C$, průtok N_2 byl $38\text{ cm}^3/\text{min}$, H_2 $50\text{ cm}^3/\text{min}$ a vzduchu $450\text{ cm}^3/\text{min}$.

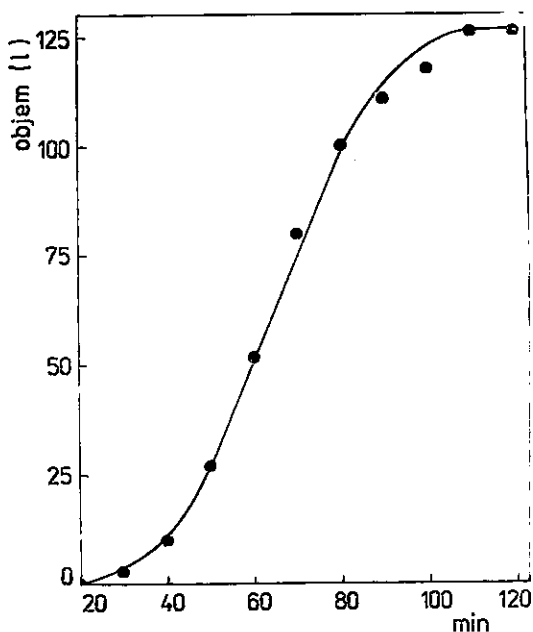
Množství vzniklého sirovodíku jsme určili výpočtem na základě poznatku, že obsah síry v pyrolýzním plynu je prakticky dán obsahem H_2S , který je dominantní plynou sírnou sloučeninou. Obsah síry v plynu jsme určili z rozdílu veškeré síry v pyrolyzovaném uhlí a veškeré síry v koku a dehtu (ČSN 44 1379, 44 1386 a 65 6290). Obsah H_2S byl pak vyhodnocen přepočtem.

Reprodukovatelnost pokusů jsme hodnotili jednak z identity průběhu křivek ohřevu (obr. 1) a křivek odplynění (obr. 2), jednak složením cel-



1. Křivky ohřevu při pyrolyze uhlí kódu 422
A — průběh teploty u stěny reaktoru, B — v ose reaktoru, C — pod zátkou reaktoru

2. Ukázka křivky odplynění
uhlí kódu 422
Objem plynu byl snímán při
laboratorní teplotě



kového pyrolýzního plynu. Podmínky pyrolýzy přehledně uvádí tabulka 2.

Výsledky a diskuse

Při hodnocení výsledků jsme uvažovali obsah vody ve vsázce dané hustoty (W_t^r) u jednotlivých pokusů jako konstantní (tab. 3 a 4).

Obsah popeľa (A^d) a konečná teplota pyrolýzy byla považována za konstantní pro všechny pokusy (tab. 2). Jedinou proměnnou v rámci suché nebo vlhké vsázky byla pak rychlost ohřevu v intervalu 350–750 °C. Zde jsme rozlišili střední rychlost ohřevu v intervalu 350–550 °C ($w_{350-550}$), což je přibližně interval plastifikace a možné resolidifikace a střední rychlost ohřevu v intervalu 550–750 °C ($w_{550-750}$), což je přibližně interval tvorby a odplyňování polokoksu. Teplotní interval 750–1 000 °C jsme zde považovali za interval doodplynění koksu. Obě uvedené střední rychlosti ohřevu měly blízké nebo totožné hodnoty (tab. 2), avšak jejich rozlišení je vhodné z hlediska kontroly tepelného režimu pyrolýzy. Dále budeme uvažovat především $w_{350-550}$, protože interval 350–550 °C je pro vytvoření pyrolýzních produktů a jejich vlastností rozhodující.

Z provedené hmotnostní bilance laboratorního koksování suché i vlhké vsázky (tab. 3 a 4) vyplývá, že hodnota $w_{350-550}$ ovlivnila distribuci uhelné

Tabulka 2

Podmínky pyrolýzy použitých vzorků uhlí

Číslo pokusu	W_r^r A ^d (%)	t_s^0	t_r^k (°C)	$t_{p_2}^{max}$	τ (min)	$W_{350-550}$ (°C/min)	$W_{550-750}$ (°C/min)	$h_{s.u.}$ (kg/m ³)
1	1,22 5,66	161	998	470	400	2,3	2,7	797
2	1,24 6,29	168	1 012	450	420	2,7	2,8	
3	1,22 5,41	201	996	380	380	3,1	3,1	
4	1,02 5,07	310	1 015	480	205	5,2	7,0	
5	0,99 5,97	315	997	455	225	5,7	9,4	
6	0,90 5,27	308	1 010	480	200	5,8	8,0	
7	0,77 5,61	267	992	420	210	6,8	6,9	
8	0,93 4,87	288	1 000	450	175	7,7	8,6	
9	0,88 6,35	370	1 004	465	155	9,4	13,3	
10	0,89 5,69	455	1 000	465	140	10,8	14,0	
11	0,92 5,13	554	1 007	460	150	15,2	17,1	
12	0,75 4,48	548	1 000	460	130	18,9	18,4	
13	0,76 5,57	659	998	—	70	34,4	36,4	
14	0,86 5,09	674	1 008	—	130	36,4	36,4	
15	10,78 5,32	167	1 004	395	520	2,7	2,9	544
16	10,87 6,14	187	980	365	560	2,9	2,9	546
17	10,94 5,60	333	1 001	360	325	4,5	4,5	544
18	10,88 5,58	275	1 000	380	320	4,8	4,8	544
19	10,78 5,33	304	1 008	380	335	5,1	3,7	544
20	10,93 6,03	449	1 010	350	180	10,8	12,1	543
21	10,89 6,03	432	1 008	360	195	11,9	14,3	543
22	10,94 5,50	263	1 005	395	235	14,3	9,5	597
23	10,93 5,49	450	990	365	210	15,4	11,8	556

Čísla pokusů 1—14 náleží suché vsázce, 15—23 vlhké vsázce

 t_s^0 — počáteční teplota topné stěny t_r^k — konečná teplota v ose reaktoru $t_{p_2}^{max}$ — maximální teplota pod zátkou reaktoru τ — doba pyrolýzy $W_{350-550}$ — střední rychlost ohřevu v intervalu plastifikace 350—550 °C $W_{550-750}$ — střední rychlost ohřevu v následném intervalu 500—750 °C $h_{s.u.}$ — hustota vsázky

hmoty do produktů pyrolýzy. Toto ovlivnění se týkalo především surového dehtu a plynu, dosti málo koksu a reakční vody. (Pokles ve výtěžku koksu jsme pozorovali až při přibližně 11 °C/min u suché vsázky a při asi 15 °C/min u vlhké vsázky. Výtěžky reakční vody nezávisely pravděpodobně na střední rychlosti ohřevu (obr. 3 a 6), i když rozptyl experimentálních bodů byl v našem případě dosti velký).

Z údajů (tab. 3 a obr. 3) vyplývá, že u suché vsázky procházela závislost výtěžku plynu na $w_{350-550}$ plochým minimem při asi 5—6,5 °C/min, kterému odpovídalo maximum výtěžku dehtu. Růst výtěžku dehtu do uvedené hodnoty $w_{350-550}$ byl způsoben rychlejším vypařováním dehtu v po-

Tabulka 3

Hmotnostní bilance pyrolyzy uhlí kódu 422 pro suché vsázky

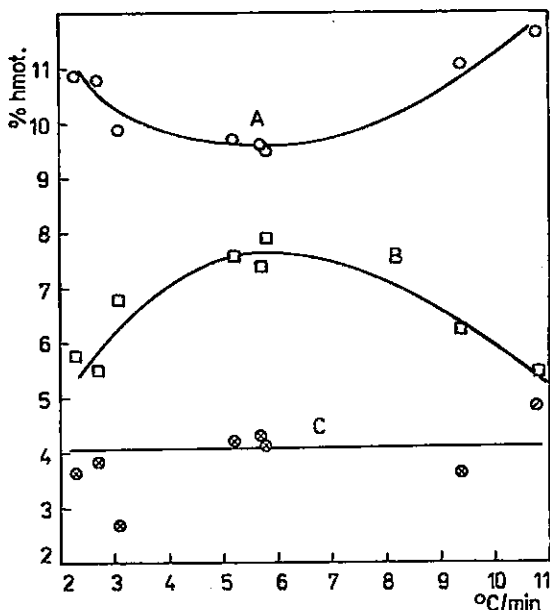
číslo pokusu	t ₃₅₀₋₅₅₀	vsázka			produkty							celkem						
		suché uhlí	voda	celkem	suchý koks	suchý plyn	bezvodý surový dehet	reakční voda	voda ze vsázky	H ₂ S	NH ₃ + ztráty a)							
		g %			g %													
	°C/min																	
1	2,3	493,9 98,78	6,10 1,22	500,0 100,0	377,0 75,40	54,40 10,88	29,21 5,84	18,20 3,64	6,10 1,22	1,47 0,29	13,62 2,73	500,0 100,0						
2	2,7	493,6 98,76	6,20 1,24	500,0 100,0	373,0 74,60	53,95 10,79	27,27 5,45	19,20 3,84	6,20 1,24	1,13 0,23	19,25 3,85	500,0 100,0						
3	3,1	439,9 98,78	6,10 1,22	500,0 100,0	379,5 75,90	49,07 9,81	33,88 6,78	13,40 2,68	6,10 1,22	1,20 0,24	16,85 3,37	500,0 100,0						
4	5,2	494,9 98,98	5,10 1,02	500,0 100,0	372,3 74,46	48,51 9,70	37,75 7,55	21,00 4,20	5,10 1,02	1,44 0,29	13,90 2,78	500,0 100,0						
5	5,7	495,05 99,01	4,95 0,99	500,0 100,0	374,0 74,80	48,08 9,62	37,07 7,41	21,55 4,31	4,95 0,99	1,51 0,30	12,84 2,57	500,0 100,0						
6	5,8	495,50 99,10	4,50 0,90	500,0 100,0	376,7 75,34	47,49 9,50	39,59 7,92	20,80 4,16	4,50 0,90	1,57 0,31	9,35 1,87	500,0 100,0						
9	9,4	495,60 99,12	4,40 0,88	500,0 100,0	375,0 75,00	55,30 11,06	30,98 6,20	18,20 3,64	4,40 0,88	1,44 0,29	14,68 2,93	500,0 100,0						
10	10,8	495,55 99,11	4,45 0,89	500,0 100,0	368,6 73,72	58,15 11,63	27,70 5,54	24,40 4,88	4,45 0,89	1,47 0,29	15,23 3,05	500,0 100,0						

a) NH₃ ≈ 0,2–0,3 % hmot.

Tabulka 4
 Hmotnostní bilance pyrolýzy uhlí kódu 422 pro vlhké vsázky (obsah vody okolo 11%)

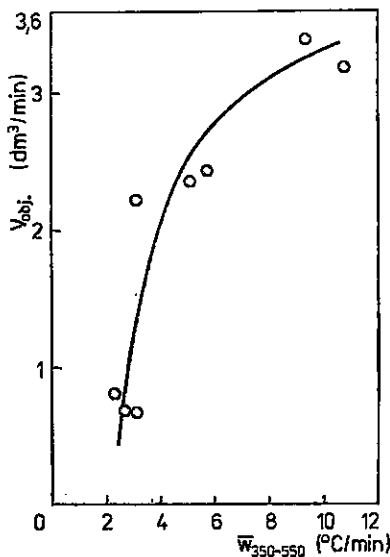
číslo pokusu	W350-550	vsázka			produkty									
		suché uhlí	voda	celkem	suchý koks	suchý plyn	bezvodý surový dehet	reakční voda	voda ze vsázky	H ₂ S	NH ₃ -zrůty	celkem		
		g %			g %									
	°C/min													
15	2,7	445,4 89,08	54,60 10,92	500,0 100,0	347,2 69,44	44,90 8,98	22,47 4,49	16,30 3,26	54,60 10,92	1,27 0,25	13,26 2,66	500,0 100,0		
16	2,9	446,25 89,25	53,75 10,75	500,0 100,0	341,8 68,36	43,85 8,77	27,19 5,44	16,85 3,37	53,75 10,75	1,00 0,20	15,56 3,11	500,0 100,0		
17	4,5	446,2 89,24	53,80 10,76	500,0 100,0	351,2 70,24	40,79 8,16	23,88 4,78	17,10 3,42	53,80 10,76	1,28 0,26	11,95 2,38	500,0 100,0		
18	4,8	445,7 89,14	54,30 10,86	500,0 100,0	346,4 69,28	46,35 9,27	24,98 4,99	13,30 2,66	54,30 10,86	1,37 0,27	13,32 2,67	500,0 100,0		
19	5,1	446,1 89,22	53,90 10,78	500,0 100,0	347,0 69,40	45,15 9,03	24,40 4,88	14,30 2,86	53,90 10,78	1,25 0,25	14,00 2,80	500,0 100,0		
20	10,8	445,65 89,13	54,35 10,87	500,0 100,0	347,5 69,50	41,57 8,31	27,25 5,45	12,95 2,59	54,35 10,87	1,28 0,26	15,10 3,02	500,0 100,0		
21	11,9	446,15 89,23	53,85 10,77	500,0 100,0	345,0 69,00	40,14 8,03	27,18 5,44	14,85 2,97	53,85 10,77	1,41 0,28	17,57 3,51	500,0 100,0		
23	15,4	445,35 89,07	54,65 10,93	500,0 100,0	337,0 67,40	39,16 7,83	28,71 5,74	15,65 3,13	54,65 10,93	1,33 0,27	23,50 4,70	500,0 100,0		

3. Závislost výtěžku plynu (křivka A), surového bezvodého dehtu [B] a reakční vody (C) na rychlosti ohřevu suché vsázky

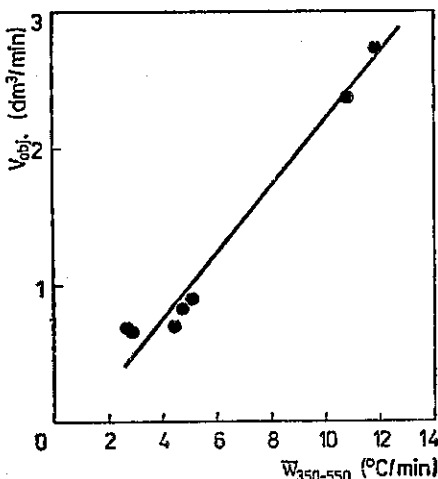


lokoksu s rostoucí $w_{350-550}$, přičemž rozměry reaktoru umožnily odvod veškerého dehtu v parní fázi. Vypařování dehtu pak probíhalo rychleji než jeho degradace na plyn a polokoks a výtěžek plynu tedy klesal. Po překročení hodnoty $w_{350-550} \approx 5-6,5$ °C/min nastal růst výtěžku plynu provázený poklesem výtěžku surového dehtu v důsledku nepostačujícího

4. Závislost průměrné objemové rychlosti výtoku surového plynu z reaktoru ($v_{obj.}$) při pyrolyze suché vsázky na rychlosti ohřevu
Po překročení rychlosti asi 6 °C/min začala $v_{obj.}$ stagnovat (limitovala)



odvodu dehtu v parní fázi z reaktoru a s tím spojeného tepelného rozkladu dehtu na plyn a polokoks (popř. na pyrouhlík). Dokladem správnosti tohoto výkladu je charakter závislosti průměrné objemové rychlosti výtoku surového plynu z reaktoru ($v_{obj.}$) na $w_{350-550}$. Tato závislost při vyšších $w_{350-550}$ limitovala (obr. 4), tj. odvod dehtu v parní fázi probíhal s určitou zádrží. Dalším faktorem je teplota topné stěny. Pokusy při vyšších rychlostech ohřevu vyžadují vyšší teplotu topné stěny (tab. 2, ilustrace obr. 1). Teplotní rozdíly mezi stěnou a vnitřní částí reaktoru jsou pak v průběhu pokusu větší než při rychlostech nižších. Vzniklé produkty pyrolýzy proudily při odvodu vrstvou vytvořeného porézního koksu ke stěně reaktoru o vyšší teplotě a zde tepelně degradovaly. Charakter závislosti (obr. 3) byl tedy dán rychlostí tvorby a vypařování dehtu v polokoksu, rozměry reaktoru (především průměrem) a teplotním rozdílem mezi stěnou a vnitřkem reaktoru při vyšších $w_{350-550}$, přibližně >5 °C/min. Tepelný rozklad těkavých produktů pyrolýzy probíhal ve vrstvě vsázky, nikoli v prostoru pod zátkou reaktoru, protože teplota zde byla 380–480 °C (tab. 2). Při této teplotě může nastat rozklad uvažovaných produktů jen ve velmi malé míře.

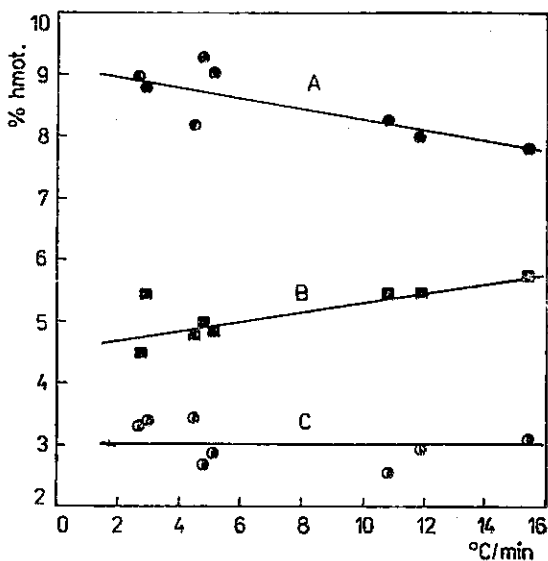


5. Obdobná závislost jako na obrázku 4, zde pro vlhkou vsázku

Jak již bylo řečeno, závislost průměrné objemové rychlosti výtoku surového plynu na $w_{350-550}$ v případě suché vsázky limitovala. Naproti tomu analogická závislost získaná při odplynění vlhké vsázky měla lineární charakter (obr. 5). Při snížení hustoty vsázky umožňovaly tedy rozměry reaktoru odvod dehtu v parní fázi bez zádrže, takže vypařování dehtu probíhalo rychleji než jeho degradace na polokoks a plyn v celém rozsahu uvažované $w_{350-550}$. Důsledkem byl pak lineární růst výtěžku dehtu

s $W_{350-550}$ provázený poklesem výtěžku plynu, který měl rovněž lineární charakter (obr. 6).

Hmotnostní bilance laboratorního koksování uhlí kódu 422 tedy ukázala, že rychlost ohřevu v rozhodujícím intervalu plastifikace, tedy intenzifikační parametr zásadní důležitosti, ovlivnila distribuci uhelné hmoty, především mezi plyn a dehet.



6. Závislost výtěžku plynu [křivka A], surového bezvodého dehtu (B) a reakční vody (C) na rychlosti ohřevu v intervalu 350–550 °C pro vlhkou vsázku

Změny ve výtěžcích nepřesáhly 2,5 % surového bezvodého dehtu a 2,1 % hmot. plynu u suché vsázky a 1,3 % surového bezvodého dehtu a 1,4 % hmot. plynu u vlhké vsázky. Výtěžků koksu se vliv rychlosti ohřevu dotkl dosti málo, projevil se však na jeho texturních a některých mechanických vlastnostech.

Mechanické vlastnosti a texturní charakteristiky získaných koksů shrnují tabulky 5 a 6. Závislost těchto vlastností a charakteristik na hustotě vsázky a rychlosti ohřevu názorně ukazují obrázky 7–16.

Z grafů na obrázku 7 je patrná závislost středního zrna nestabilizovaného celkového koksu (D_s) na $W_{350-550}$ pro suchou a vlhkou vsázku. Hodnoty D_s byly stanoveny na sítích s kruhovými otvory 10, 20, 30, 40, 50 a 60 mm a vypočteny podle ČSN 44 1342. Do přibližně 11 °C/min u vlhké a 15 °C/min u suché vsázky jsme pozorovali obvyklý pokles D_s s rostoucí rychlostí ohřevu, způsobený jednak většími teplotními gradienty mezi stěnou a vnitřkem reaktoru a rychlejším odplyňováním polokoksu s rostoucí $W_{550-750}$ (závislost D_s na $W_{550-750}$ se prakticky nelišila od závislosti uvažované), jednak průměrem reaktoru. Vliv rychlosti ohřevu na tvorbu

Tabulka 5
Texturní charakteristiky a mechanické vlastnosti koksu ze suché vsázky uhlí kódu 422

Číslo pokusu	rychlost ohřevu		zralost	texturní charakteristiky			mechanické vlastnosti			třířící zkouška		
	W350-550	W650-750		R	d_r^d	d_{ap}^d	P_r'	P_a	R_{20}^{500}	R_{10}^{503}	P_s	X_{0-10}
	[°C/min]		(Ω mm ² / /in)	(g/cm ³)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	2,3	2,7	2885	1,835	0,917	50,0	45,1	94,90	4,08	76,6	2,39	43,0
2	2,7	2,8	2908	1,809	0,945	47,8	45,5	93,60	5,91	70,1	2,14	42,7
3	3,1	3,1	2741	1,823	0,949	47,9	43,1	97,51	3,48	83,0	7,77	42,3
4	5,2	7,0	2505	1,842	0,964	47,7	45,7	95,15	4,37	87,6	1,42	41,5
5	5,7	9,4	2780	1,827	0,977	46,5	43,4	93,63	6,37	83,0	1,60	41,2
6	5,6	8,0	2276	1,826	0,941	48,5	46,9	91,75	7,22	76,4	1,25	39,3
7	0,8	6,9	2989	1,820	0,949	47,8	45,0	93,60	6,40	84,4	1,8	39,9
8	7,7	8,6	2907	1,831	1,019	44,3	43,1	95,83	4,17	81,4	1,8	39,3
9	9,4	13,3	2191	1,840	1,010	45,1	43,6	96,46	3,54	80,2	1,67	37,2
10	10,8	14,0	2782	1,828	1,000	45,3	43,4	96,60	3,40	79,7	1,90	38,2
11	15,2	17,1	2290	1,846	1,083	41,3	—	91,48	5,88	79,2	1,8	32,3
12	18,9	18,4	1744	1,841	1,046	42,2	40,2	90,02	3,60	84,1	1,5	34,1
13	34,4	36,4	2498	1,833	1,046	42,9	39,5	87,29	3,90	88,7	1,2	32,9
14	36,4	36,4	1726	1,835	1,050	42,8	39,5	87,20	2,22	85,6	1,2	29,7

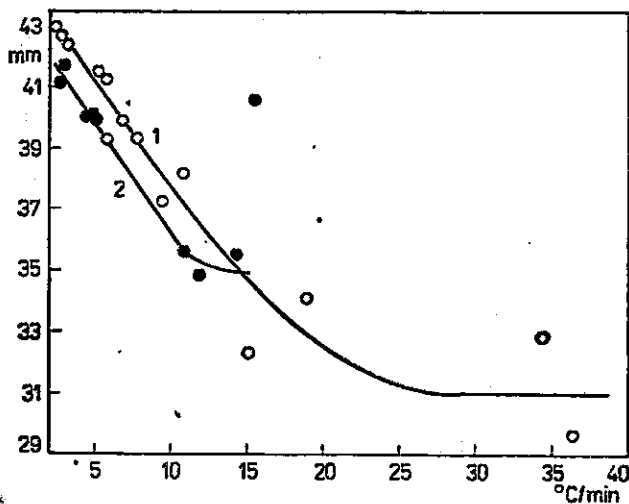
T a b u l k a 6

Texturní charakteristiky a mechanické vlastnosti koksů z vlhké vsázky uhlí kódu 422

Číslo pokusu	rychlost ohřevu		zralost R (Ω mm ² / /m)	texturní charakteristiky			mechanické vlastnosti			třídící zkouška		
	w ₃₅₀₋₅₅₀ {°C/min}	w ₅₅₀₋₇₅₀		d _r ^d [g/cm ³]	d _{5p} ^d	Pr ^r [%]	Pa	R _{2p} ⁵⁰⁰ [%]	R ₁₀ ⁵⁰⁰ [%]	Ps [%]	x ₀₋₁₀ [%]	D _s (mm)
15	2,7	2,9	2963	1,819	0,774	57,4	51,3	83,33	15,69	52,7	5,53	41,2
16	2,9	2,9	2330	1,817	0,775	58,0	51,0	86,70	12,32	64,0	3,74	41,8
17	4,5	4,5	2670	1,774	0,768	56,8	52,4	86,87	10,61	68,0	4,90	40,3
18	4,8	4,8	2950	1,800	0,771	57,2	53,7	88,41	10,63	62,3	7,25	40,6
19	5,1	3,7	2985	1,808	0,775	57,1	52,2	93,14	6,86	50,0	2,02	40,0
20	10,8	12,1	2618	1,785	0,746	58,2	54,8	88,18	11,82	69,9	5	35,8
21	11,9	14,3	1879	1,789	0,748	58,5	53,1	84,31	15,20	50,7	4,93	34,8
22	14,3	9,5	2955	1,800	0,747	58,5	52,9	87,00	13,00	64,0	5	35,5
23	15,4	11,8	2670	1,794	0,729	59,4	53,7	88,29	11,22	63,3	5,04	40,6

R — elektrický odpor koksů, d_r^d — skutečná (metanolová) hustota, d_{5p}^d — zdánlivá hustota stanovená pomocí parafínu, Pr^r — porovitost s použitím d_{5p}^d, Pa — porovitost stanovená vyřetavací metodou, R_{2p}⁵⁰⁰ — pevnost, R₁₀⁵⁰⁰ — otěrnost, x₀₋₁₀ — podíl koks. prachu v nestabilizovaném koksů, D_s — střední zrno nestabilizovaného koksů

Ďrobnějšího celkového koksu se projevil stejnou měrou u vlhké i suché vsázky: při zvýšení $W_{350-550}$ o $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ klesla hodnota D_s o $\approx 0,7\text{ mm}$. Větší střední zrno při stejné $W_{350-550}$ vykazaly vždy koksy ze suché, tj. zhuštěné vsázky (uvažujeme-li v uvedených mezích rychlostí ohřevu), což připisujeme laboratornímu měřítku koksování.



7. Závislost středního zrna nestabilizovaného celkového koksu (mm) na rychlosti ohřevu v intervalu $350-550\text{ }^{\circ}\text{C}$ suché (křivka 1) a vlhké (2) vsázky

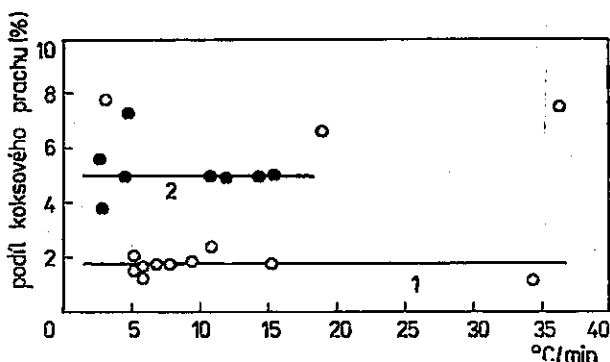
Podíl koksového prachu, který jsme i v laboratorních podmínkách hodnotili jako obsah třídy $0-10\text{ mm}$ v celkovém nestabilizovaném koksu, byl výrazně nižší u koksů ze suché vsázky (obr. 8). Ani v případě suché vsázky, ani u vlhké vsázky jsme nepozorovali ovlivnění obsahu prachu rychlostí ohřevu.

Mechanickou pevnost (R_{20}^{500}) a otěrnost (R_{10}^{500}) jsme testovali laboratorním bubínkem vnitřního průměru 200 mm (= pádová výška) a délky 67 mm , se dvěma zarážkami. Rychlost otáčení byla 50 ot./min , celkový počet otáček 500 . Ke zkoušce jsme do bubínku vkládali 200 g nestabilizovaného koksu o zrnu nad 20 mm . Pevnost jsme po 500 otáčkách hodnotili podílem zrn nad 20 mm , otěrnost podílem pod 10 mm . Větší pevnost a menší otěrnost vykazaly koksy ze suché vsázky (obr. 9).

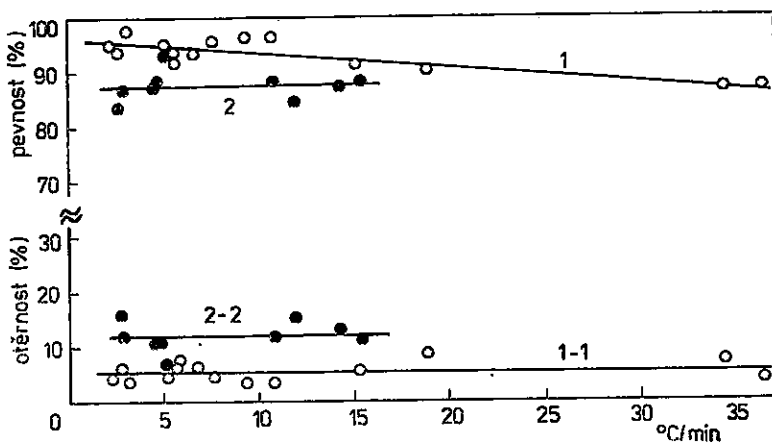
Tyto výsledky jsme doplnili měřením strukturní pevnosti, pórovitosti a tloušťky stěn pórů. Strukturní pevnost, tj. pevnost texturní stavby koksových zrn s vyloučením trhlin, jsme měřili standardním postupem. Pórovitost jsme stanovili dvojím způsobem: jednak izolační parafínovou metodou, kdy se zdánlivá hustota koksu určuje pomocí zrn impregnovaných do hloubky $15-20\text{ mm}$ parafínem a skutečná hustota metanolem, a jednak vyvažovací metodou, spočívající v zaplnění otevřených pórů

koksových zrn vodou (vzorek vaříme ve vodě do úplného vypuzení vzduchu z odkrytých pórů) a stanovení hmotnosti vody zaplňující tyto póry a úbytku váhy koksu nasyceného vodou při ponoření do vody. Pórovitost stanovenou prvně uvedenou metodou jsme značili P_r' (čárkou značíme odlišnost od ČSN 44 1326) a posledně uvedenou metodou P_a . Závislost

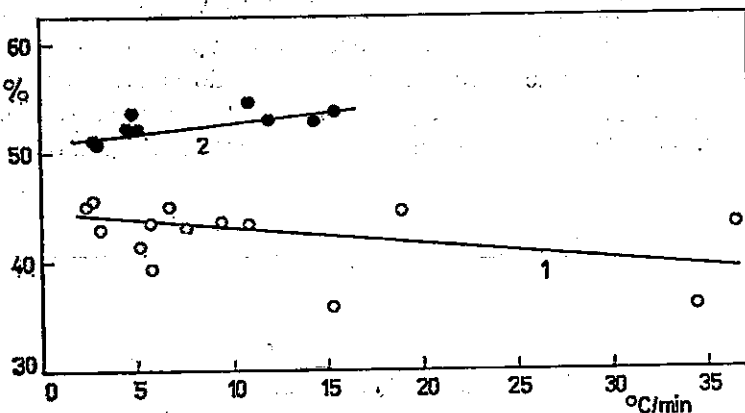
8. Podíl koksového prachu (0–10 mm) v nestabilizovaném celkovém koksu v závislosti na rychlosti ohřevu v intervalu 350 až 550 °C suché (křivka 1) a vlhké (2) vsázky



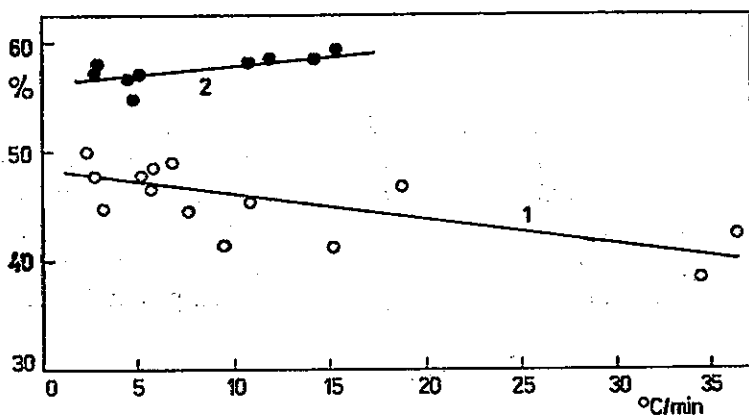
pórovitosti P_r' na $w_{350-550}$ pro obě uvažované varianty vsázky znázorňuje obrázek 10, závislost P_a na $w_{350-550}$ obrázek 11. Z těchto obrázků je zřejmé, že pórovitost koksu z vlhké vsázky byla vždy větší než ze vsázky suché, přičemž v případě vlhké vsázky rostly hodnoty P_r' i P_a s rostoucí $w_{350-550}$ a v případě suché vsázky klesaly. Jinými slovy, z hlediska mechanických vlastností koksu se příznivý vliv rychlosti ohřevu projevil v této



9. Závislost pevnosti koksu [v textu R_{20}^{500}] a jeho otěrnosti [v textu R_{10}^{500}] na rychlosti ohřevu v intervalu 350–550 °C suché [křivka 1, 1–1] a vlhké [2, 2–2] vsázky



10. Závislost pórovitosti koksu P_r ze suché (křivka 1) a vlhké (2) vsázky na rychlosti ohřevu v intervalu 350–550 °C

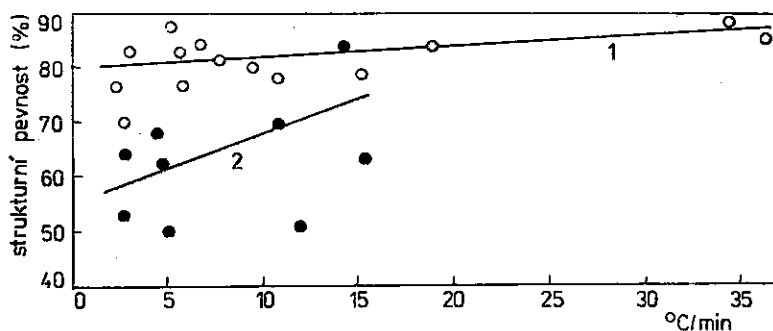


11. Závislost pórovitosti koksu P_a ze suché (křivka 1) a vlhké (2) vsázky na rychlosti ohřevu v intervalu 350–550 °C

souvislosti pouze u koksu ze zhuštěné vsázky, protože tyto vlastnosti jsou z užitého pohledu výhodnější při nižší pórovitosti a větší tloušťce stěn pórů.

Vliv rychlosti ohřevu na strukturální pevnost koksu z obou variant vsázky je patrný z obrázku 12. Jak u koksu ze suché, tak u koksu z vlhké vsázky byly získané experimentální body přisouzeny lineární tendenci růstu strukturální pevnosti s růstem $w_{350-550}$, protože statistický rozbor obou závislostí i intuitivní náhled poskytli přímkovou závislost. Zde se rychlost ohřevu projevila jako příznivý faktor z hlediska mechanických vlastností koksu.

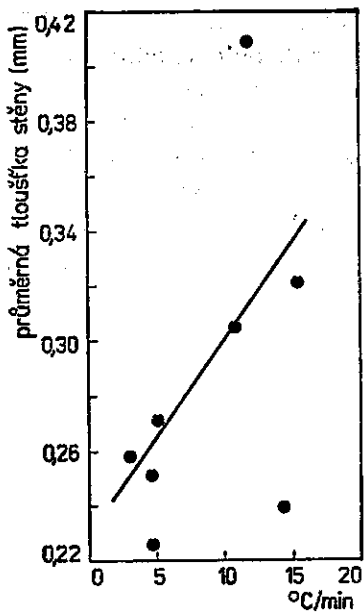
Jestliže u koksů z vlhké vsázky rostla strukturální pevnost při zvětšující se pórovitosti a rostoucí rychlosti ohřevu, pak bylo vhodné vyšetřit pórovitost koksu v oblasti velkých pórů, protože pórovitost koksu závisí na původní pórovitosti uhelné hmoty a na následném rozvinutí systému pórů při termochemických přeměnách a podle našich měření se vliv režimu koksování a hustoty vsázky projeví až v oblasti makropórů krajní velikosti [např. o poloměru větším než 0,075 mm], dobře pozorovatelných na snímcích lomových ploch koksů pořízených elektronovým skanovacím mikroskopem.



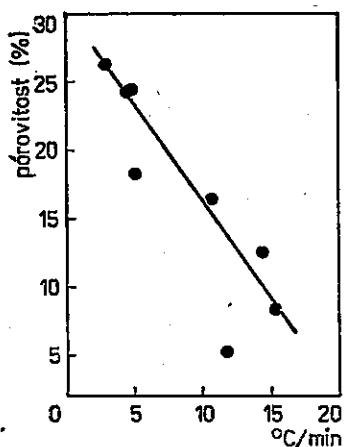
12. Závislost strukturální pevnosti koksu ze suché [křivka 1] a vlhké [2] vsázky na rychlosti ohřevu v intervalu 350–550 °C

V daném případě byla provedena analýza obrazu u snímků lomových ploch koksů z vlhké i suché vsázky, pořízených v padesátinásobném zvětšení přístrojem JEOL JXA 50A [Japonsko]. U většího počtu snímků jsme vyhodnocovali podíl plochy náležející pórům viditelným při uvedeném zvětšení a průměrnou vzdálenost mezi póry. Výsledky znázorňují grafy na obrázcích 13–16. U koksů z vlhké vsázky strmě klesal podíl pórů krajní velikosti s rostoucí rychlostí ohřevu a průměrná tloušťka stěny rostla (obr. 13 a 14).

U koksů ze suché vsázky rovněž strmě klesal podíl pórů krajní velikosti, avšak pouze do rychlosti ohřevu asi 6 °C/min, pak závislost stagnovala, jak ukazuje obrázek 16. Podobně jako u koksů z vlhké vsázky i zde rostla průměrná tloušťka stěny mezi póry s rostoucí rychlostí ohřevu uhelné vsázky. Tyto výsledky jsou důležité zejména pro hodnocení schopnosti koksu reagovat s oxidem uhličitým ve vysoké peci, což je důležitá technologická vlastnost (čím je koks reaktivnější, tím méně vhodný je pro použití ve vysoké peci). Lze říci, že schopnost koksu reagovat s CO₂ je tím větší, čím větší je podíl pórů krajní velikosti. Protože koksy vzniklé z vlhké i ze suché vsázky vykázaly pokles podílu uvažovaných



13. Průměrná tloušťka stěny hrubých pórů v závislosti na rychlosti ohřevu mezi 350–550 °C pro koksy ze sypané vlhké vsázky

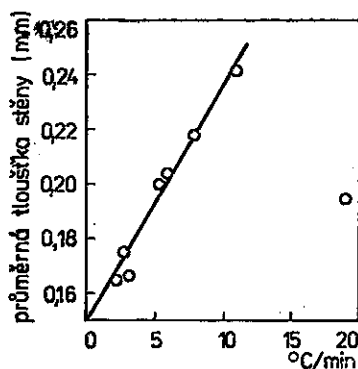


14. Pórovitost hrubých pórů v závislosti na rychlosti ohřevu mezi 350–550 °C pro koksy ze sypané vlhké vsázky

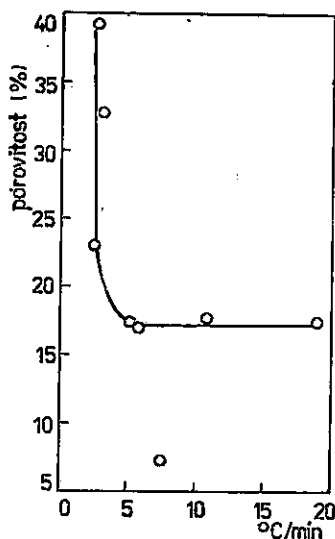
pórů s rostoucí rychlostí ohřevu, je zřejmé, že zvýšení rychlosti ohřevu pozitivně ovlivnilo reaktivitu koksu (obr. 14 a 16). Zvýšení rychlosti ohřevu se pozitivně projevilo také růstem tloušťky stěn mezi póry, což přispívá k větší mechanické pevnosti koksu. Vcelku lze říci, že zvýšení rychlosti ohřevu, např. ze 2–4 °C/min na 4–6 °C/min bylo příznivým ovlivněním intenzifikačního charakteru.

Doplněním diskutovaných grafů (obr. 13–16) je obrazová informace ilustrující příznivý vliv rychlosti ohřevu na pevnost texturní stavby koksu

15. Průměrná tloušťka stěny hrubých pórů v závislosti na rychlosti ohřevu mezi 350–550 °C pro koksy ze sypané suché vsázky



16. Pórovitost hrubých pórů v závislosti na rychlosti ohřevu mezi 350–550 °C pro koksy ze sypané suché vsázky



(přil. I–IV) a dále tabulka 7 dokládající, že na chemické složení koksu neměla rychlost ohřevu ani hustota vsázky pozorovatelný vliv.

Hodnocení pyrolýzního plynu

Složení pyrolýzního plynu i jeho fyzikální vlastnosti se měnily především v závislosti na rychlosti ohřevu, hustota vsázky je ovlivnila velmi málo. U suché vsázky se v rozmezí $w_{350-550} = 2,3$ až $10,8$ °C/min v celkovém plynu prakticky neměnil obsah dusíku (okolo 0,5 %) a obsah CO (okolo 6 %); málo se měnil obsah etanu (1–1,5 %) a propanu (0,2–

Tabulka 7

Chemické složení koksů z pyrolýzy uhlí kódu 422 (hmot. %)

číslo pokusu	technická analýza			elementární analýza				
	W _a	A ^d	S _t ^d	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S _o ^{daf}	O _d ^{daf}
1	1,90	7,46	0,43	97,61	0,50	0,99	0,15	0,75
2	2,18	7,26	0,52	97,72	0,38	0,98	0,25	0,67
3	1,62	7,78	0,49	97,82	0,50	1,00	0,14	0,54
4	2,82	7,36	0,44	97,45	0,40	1,09	0,23	0,83
5	1,80	7,04	0,42	97,86	0,45	1,01	0,17	0,51
6	2,86	5,81	0,40	97,94	0,31	1,11	0,20	0,44
7	1,98	6,57	0,40	97,79	0,39	1,03	0,21	0,58
8	2,15	6,84	0,41	97,34	0,50	1,04	0,24	0,88
9	1,84	7,79	0,44	97,58	0,34	1,03	0,17	0,88
10	1,61	7,01	0,44	97,60	0,42	1,09	0,23	0,66
11	1,26	7,30	0,38	97,66	0,41	1,06	0,13	0,74
12	1,20	6,80	0,40	97,79	0,43	0,96	0,15	0,67
13	1,25	7,32	0,39	97,65	0,44	1,13	0,15	0,63
14	0,98	6,81	0,39	97,98	0,41	0,98	0,15	0,48
15	1,63	6,54	0,44	97,49	0,49	1,03	0,21	0,78
16	1,59	7,22	0,51	97,53	0,40	0,99	0,29	0,79
17	1,56	6,76	0,43	97,43	0,47	1,04	0,21	0,85
18	1,66	7,05	0,41	97,44	0,44	1,05	0,19	0,88
19	1,34	7,37	0,44	97,80	0,37	0,97	0,22	0,64
20	2,01	6,95	0,43	97,29	0,45	1,21	0,29	0,76
21	1,65	6,50	0,40	97,81	0,15	1,11	0,25	0,68
22	2,19	6,30	0,41	97,76	0,49	1,14	0,22	0,39
23	1,85	7,14	0,43	97,59	0,47	1,12	0,25	0,57

Čísla pokusů 1—14 náleží suché vsázce, 15—23 vlhké vsázce

0,5 %). Výrazně se měnil obsah vodíku, který vzrostl ze 64,75 na 69,01 % a obsah metanu, který poklesl z 25,78 na 21,03 %. Dále jsme pozorovali vzrůst obsahu etylénu s rostoucí $W_{350-550}$, a to z 0,07 na 0,24 %, obsahu propylénu z 0,14 na 0,41 % a konečně obsahu CO_2 z 0,41 na 1,21 %.

Důsledkem změn ve složení celkového plynu byla změna fyzikálních vlastností. Spalné teplo pokleslo se vzrůstem rychlosti v uvedeném rozmezí z 21,36 na 19,71 MJ/m³ a hustota z 0,29 na 0,27.

U vlhké vsázky se v rozmezí $W_{350-550} = 2,7-15,4$ °C/min v celkovém plynu opět prakticky neměnil obsah reakčního N₂ (okolo 0,5 %), málo se měnil obsah etanu (1,1—1,7 %) a propanu (0,3—0,6 %). Obsah vodíku vzrostl z 66,58 na 68,46 %, obsah metanu výrazně poklesl z 25,82 na 20,12 %. U etylénu jsme pozorovali pouze nevýrazný vzrůst obsahu s rostoucí $W_{350-550}$, a to z 0,21 na 0,5—0,7 %, zatímco propylén tuto tendenci nevykázal a jeho obsah byl vždy okolo 0,2 %. Obsah CO_2 s rostou-

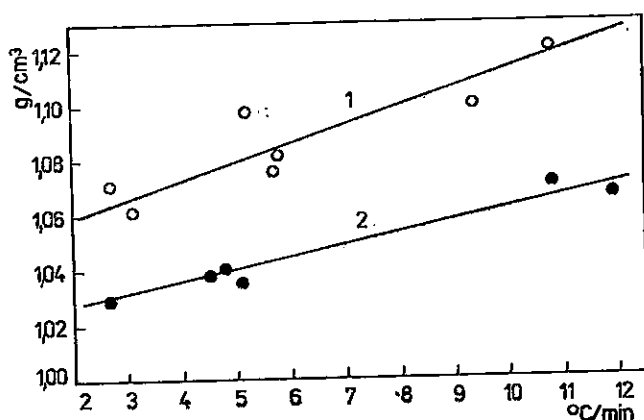
cí rychlostí ohřevu poněkud vzrostl, a to z 1,1—1,2 na okolo 2 %, obsah CO rovněž vzrostl, a to z 3,28 na 6,61 %.

Spalné teplo pokleslo v důsledku uvedených změn ve složení plynu s rostoucí $w_{350-550}$ v uvažovaném rozmezí z 21,30 na 19,82 MJ/m³, hutnota vzrostla z 0,27 na 0,29—0,30. Vcelku tedy změny způsobené vlivem rychlosti ohřevu na složení a fyzikální vlastnosti celkového pyrolýzního plynu nebyly zásadního rázu, což platí i o změnách v důsledku zhuštění vsázky.

Hodnocení surového bezvodého dehtu

Složení surového bezvodého dehtu (dehet) i jeho hustota se měnily jak v závislosti na rychlosti ohřevu, tak s hustotou vsázky. Tyto skutečnosti dokumentuje tabulka 8 (elementární analýza dehtů ze suché a vlhké vsázky) a obrázek 17.

17. Závislost hustoty surového bezvodého dehtu z pyrolýzy uhlí kódu 422 na rychlosti ohřevu v intervalu 350—550 °C
Křivka 1 — dehty ze suché vsázky, 2 — dehty z vlhké vsázky



Z údajů (tab. 8) je zřejmé, že procentický obsah vodíku H^d byl u dehtů z vlhké vsázky při stejných $w_{350-550}$ vždy vyšší než u dehtů ze vsázky suché. V obou případech jsme zaznamenali jeho pokles s rostoucí rychlostí ohřevu: u vlhké vsázky z 8,32 % hmot. při $w_{350-550} = 2,7$ °C/min na 7,72 % hmot. při $w_{350-550} = 15,4$ °C/min, u suché vsázky ze 7,98 % hmot. při $w_{350-550} = 2,3$ °C/min na 7,16 % hmot. při 10,8 °C/min.

Obsah síry S^d prakticky nezávisel na způsobu přípravy vsázky a na rychlosti ohřevu a pohyboval se okolo 0,2 % hmot.

Obsah dusíku N^d vykázal dosti velký rozptyl, zdá se však, že jeho závislost na hustotě vsázky i rychlosti ohřevu byla nevýrazná. Jeho obsah kolísal nejčastěji okolo 1 % hmot.

Obsah uhlíku C^d roste s rostoucí rychlostí ohřevu, u dehtů ze suché vsázky však méně výrazně než u dehtů ze vsázky vlhké. Dehty z vlhké vsázky obsahovaly vždy více C^d než dehty ze vsázky suché.

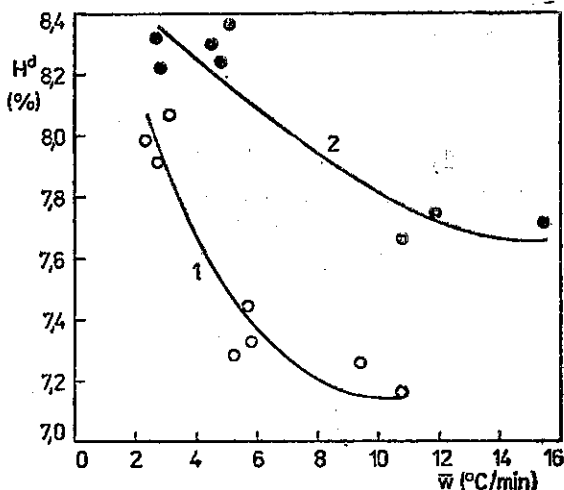
Z obrázku 17 je patrné, že hustota uvažovaných dehtů závisela jak na způsobu přípravy vsázky, tj. na její hustotě, tak na rychlosti ohřevu

Tabulka 8

Elementární analýza dehtů ze suché a vlhké vsázky
uhlí kódu 422 (hmot. %)

číslo pokusu	$w_{350-550}$ [°C/min]	H^d	C^d	N^d	S^d
1	2,3	7,98	85,03	1,35	0,21
2	2,7	7,91	84,40	1,18	0,22
3	3,1	8,07	86,06	1,02	0,23
4	5,2	7,28	85,78	1,04	0,19
5	5,7	7,44	84,71	1,63	0,22
6	5,8	7,32	84,93	0,86	0,23
9	9,4	7,26	84,78	1,03	0,23
10	10,8	7,16	85,00	0,90	0,26
15	2,7	8,32	85,48	0,81	0,16
16	2,9	8,22	84,93	0,96	0,31
17	4,5	8,30	85,68	0,87	0,20
18	4,8	8,24	85,82	0,97	0,23
19	5,1	8,37	86,16	0,76	0,24
20	10,8	7,66	85,19	1,55	0,23
23	15,4	7,72	86,28	0,95	0,22

Čísla pokusů 1–10 náleží suché vsázce, 15–23 vlhké vsázce



18. Závislost obsahu vodíku v surovém bezvodém dehtu na rychlosti ohřevu suché (křivka 1) a vlhké [2] vsázky

v intervalu 350—550 °C. Vyšší hustotu vykazovaly dehty ze suché vsázky (1,06—1,12 g/cm³ oproti 1,03—1,07 g/cm³ pro dehty z vlhké vsázky).

Ze sledovaných charakteristik má největší vypovídací schopnost zřejmě H^d a hustota dehtu. Měření obou se dobře doplňovala: růst hustoty dehtu provázal pokles obsahu vodíku H^d, jak je zřejmé z porovnání závislosti na obrázku 17 a 18.

Uvažovaný jev nelze hodnotit bez podrobného rozboru spekter NMR a infračervených spekter. Je pravděpodobné, že rostoucí rychlost ohřevu v intervalu plasticity má za následek růst aromaticity vzniklého dehtu v polokoksu a růst rozdílu rychlostních konstant vzniku dehtu z tepelně aktivovaného uhlí a rozkladu dehtu na plyn a primární polokoks s teplotou.

Závěry

1. Rychlost ohřevu vsázky ovlivňuje distribuci uhelné hmoty mezi plyn, dehet a koks.
2. Rychlost ohřevu i hustota vsázky ovlivňuje pórovitost vzniklého koksu, přičemž s rostoucí rychlostí ohřevu roste pórovitost koksu z vlhké vsázky, avšak klesá pórovitost koksu ze vsázky suché. Tento poznatek má význam především z hlediska hodnocení mechanických vlastností koksu za studena, protože ty závisí mj. i na pórovitosti stanovené podle ČSN, nebo hodnocené izolační parafínovou metodou či metodou zaplňování pórů vodou. Z hlediska hodnocení reaktivity koksu a mechanických vlastností po reakci s CO₂ má význam spíše pórovitost hrubých pórů, tj. pórů v oblasti největších makropórů, hodnocená analýzou obrazu. Tato pórovitost u koksů z vlhké i suché vsázky klesá s rostoucí rychlostí ohřevu, což vytváří předpoklad pro snížení reaktivity a zlepšení mechanických vlastností koksu po reakci s CO₂ působením vyšší rychlosti koksování.
3. Rychlost ohřevu a zhuštění vsázky zvětšuje strukturní pevnost koksu a průměrnou tloušťku stěn pórů.
4. Vliv rychlosti ohřevu a zhuštění vsázky na složení a fyzikální vlastnosti pyrolýzního plynu je malý a změny nejsou zásadního rázu.
5. Rychlost ohřevu a zhuštění vsázky ovlivňují vlastnosti dehtu, protože zvyšují hustotu a mění jeho složení.

K tisku doporučili A. Dubanský a V. Káš

Literatura

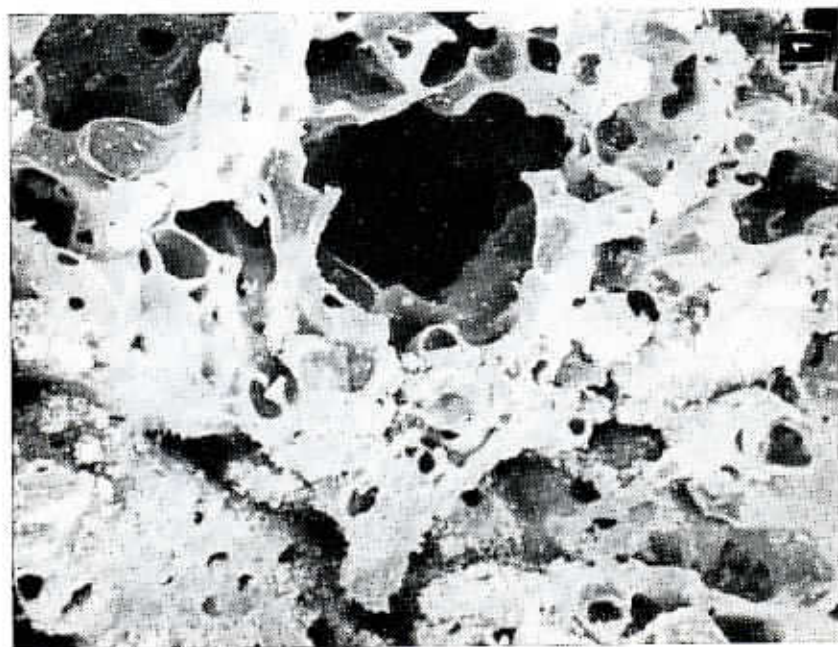
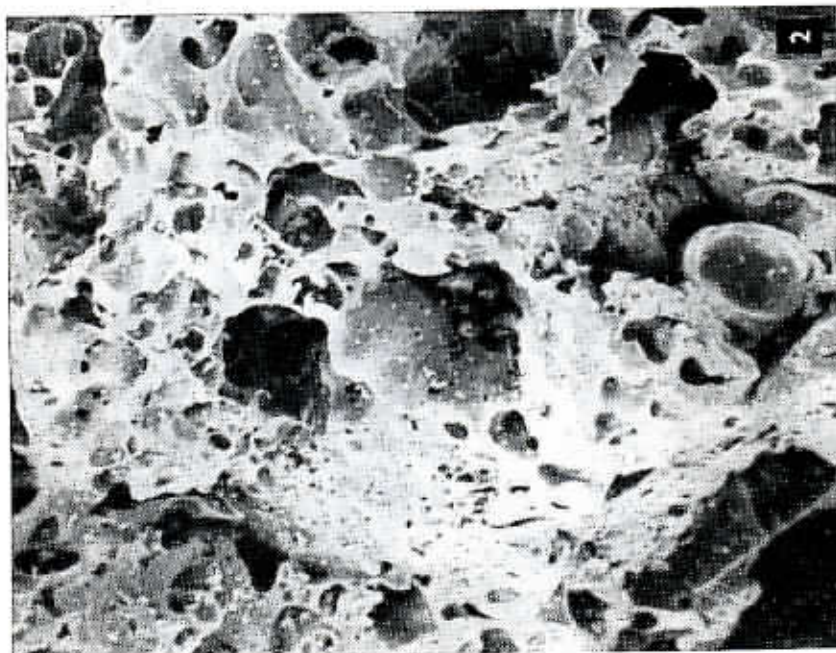
- Buchtele, J. - Brož, L. - Fiala, B. - Pecha, J. (1983): Tvorba kapalných pyrolyzních produktů a jejich vlastností. — Uhlí, 31, 9, 343—346. Praha.
- Buchtele, J. - Brož, L. - Hájek, M. - Straka, P. (1984): Vliv tepelného režimu koksovacího procesu na množství a vlastnosti produktů. — Acta montana, 66, 71—120. Praha.
- Buchtele, J. - Hájek, M. (1985): Vliv rychlosti ohřevu na fyzikální vlastnosti koksu z laboratorního modelového koksování. — Uhlí, 33, 9, 344—349. Praha.
- Echterhoff, H. (1962): Der Einfluß der Verkokungsgeschwindigkeit und der Koksendtemperatur auf die Eigenschaften des Kokses. — Glückauf, 98, 10, 567—577. Essen.
- Gluzman, L. D. - Edel'man, I. I. (1957): Laboratornyj kontrol koksochimičeskogo proizvodstva. — Metallurgizdat. Char'kov.
- Grjaznov, N. S. (1976): Osnovy teorii koksovanija. — Metallurgija. Moskva.
- Košina, M. - Heppner, P. (1984): Vlastnosti uhlí v koksovorném procesu. — Ústav pro výzkum a využití paliv. Praha.
- Patrick, J. W. (1981): Studies of the factors controlling the formation and development of the porous structure of coke. — Information symposium Coke oven Techniques. Luxembourg.
- Sironi, G. (1981): Coke and coal in the changing technology of the blast furnace. — Information symposium Coke oven Techniques. Luxembourg.
- Straka, P. - Buchtele, J. (1983): Vliv rychlosti ohřevu černých uhlí na obsah síry v koksech. — Chem. Prům., 33, 5, 240—243. Praha.

121
190

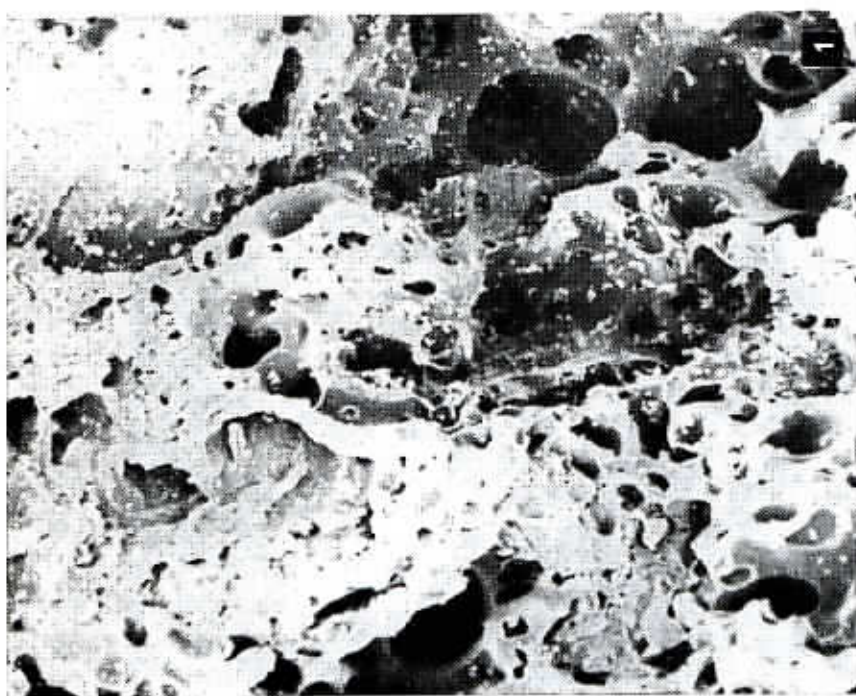


1. Sušimek lomové plochy koksu ze sypané vlhké vsázky uhlí kódu 422 vzniklého při rychlosti ohřevu 2,9 °C/min. Zvětšeno 50 \times , rustrovací elektronový mikroskop. Snímky v příl. I, II a sušimek 1 v příl. III byly pořízeny rovněž z koksu z vlhké vsázky, stejným způsobem, avšak koksy se liší hodnotou rychlosti ohřevu, při které byly získány

2. Lomová plocha koksu — rychlost ohřevu 4,0 °C/min.



1. Lomová plocha koksu — rychlost ohřevu 5,1 °C/min
2. Lomová plocha koksu — rychlost ohřevu 11,9 °C/min



1. Lomová plocha koksu — rychlost ohřevu 14,3 °C/min
2. Snímek lomové plochy koksu ze sypané suché vsázky uhlí kódu 422 vzniklého při rychlosti ohřevu 2,7 °C/min. Zvětšeno 50×, zastrovací elektronový mikroskop. Snímky v příl. IV byly pořízeny rovněž z koksu ze suché vsázky, avšak koksy se liší hodnotou rychlosti ohřevu, při které byly získány



Všechny fotografie P. Štenke



1. Lomová plocha koksu — rychlost ohřevu 5,2 °C/min
2. Lomová plocha koksu — rychlost ohřevu 7,7 °C/min

Pyrolysis of coal in the Ostrava-Karviná district

(Summary of the Czech text)

Pavel Straka

Received July 13, 1987

For the use of marginal, less readily coking coal types it is necessary to investigate more profoundly their properties, notably those related to the coke-forming process. In the described case, less readily coking coal (international code 422) from the Ostrava-Karviná district was pyrolyzed on a model coking unit with programmed regime of heating of coal charge, with capture of all products, and with automatic non-stop scanning of temperatures in the wall and in the axis of the pyrolysis reactor, as well as in the space under the stopper of the reactor (where volatile pyrolysis products were escaping). The influence of the velocity of heating of coal and of the density of the coal charge on the physical properties and on the chemical composition of the coke, gas, and tar, and the mass balance of the coking process (primary products), and finally the influence of the mentioned parameters on the texture of coke were measured.

The heating velocity of the coal influenced the distribution of the coal substance among the pyrolysis products — gas, tar, and coke — notably between gas and tar. An important role was played here by the value of the volume velocity of the outflow of crude gas from the reactor and the temperature difference between the wall and the inner part of the reactor at high velocity of heating. The heat disintegration of the substances released by pyrolysis occurred in the layer of the coal charge and not in the space under the stopper of the reactor. The products can then be characterized as primary products.

The coke that had been formed at dry charge — top charging method (i.e. a charge with higher density) had a greater mechanical strength and structural strength and lesser abrasability than the coke from the wet charge (top charging method). The increase of the velocity of heating of coal caused an increase of the structural strength of the resulting coke.

From the viewpoint of using coke in the blast furnace process, the reactivity of coke to carbon dioxide is very significant; it is determined

to a great extent by the proportion of coarse pores, i.e. of pores in the area of the largest macropores. The proportion of coarse pores was evaluated by using photographs of the fracture surface of cokes from the scanning electron microscope and by the subsequent analysis of the image. The proportion of coarse pores decreases (in cokes of the wet and also dry charge) with the increasing velocity of the heating. It hence results that with the increasing velocity of the heating of coal the reactivity of the obtained coke decreases (in less readily coking coal), which also provides a favourable prerequisite for the improvement of the mechanical properties of coke after the reaction with CO_2 in the blast furnace process.

The higher velocity of the heating of coal and the greater density of the charge (together with the higher structural strength) increase the average thickness of the pore walls of the resulting coke.

The influence of the velocity of heating of the coal and of the increased density of the charge on the composition and physical properties of the obtained pyrolysis gas was small and the changes were not of a fundamental character. Also the chemical composition of the coke did not substantially change in consequence of the change of the considered parameters. On the contrary, the velocity of the heating and the densifying of the charge distinctly influenced the properties of the resulting tar, because the higher density of the charge caused an increase of the density of tar, the increase of its aromaticity and the change of its composition.

Přeložila H. Šilarová

Explanation of tables

- Table 1. Characterization of the code 422 coal from the Československá armáda Mine, Ostrava-Karviná district.
- Table 2. Conditions of the pyrolysis of the coal samples used.
- Table 3. Mass balance of the code 422 coal pyrolysis for dry charges.
- Table 4. Mass balance of code 422 coal pyrolysis for wet charges (approx. 11 % water content).
- Table 5. Texture characterizations and mechanical properties of cokes at dry charge of code 422 coal.
- Table 6. Textural characterizations and mechanical properties of cokes from wet charge of code 422 coal.
- Table 7. Chemical composition of cokes from pyrolysis of code 422 coal.
- Table 8. Elementary analysis of tars from the dry and wet charges of code 422 coal.

Explanation of text-figures

1. Heating curves at code 422 coal pyrolysis.
A — course of temperature near wall of reactor, B — in axis of reactor, C — under stopper of reactor.
2. Curve of degasification of code 422 coal. The gas volume was recorded at laboratory temperature.
3. Dependence between the yield of gas (curve A), of crude anhydrous tar (B) and reaction water (C) on the velocity of the heating of the dry charge.
4. Dependence of the average volume velocity of the outflow of crude gas from the reactor [$v_{vol.}$] at pyrolysis of dry charge on the velocity of heating.
After exceeding the velocity of about 6°C/min the $v_{vol.}$ began to stagnate (it limited).
5. Similar dependence as in fig. 4, here for wet charge.
6. Dependence of the yield of gas (curve A), of crude anhydrous tar (B), and reaction water (C) on the velocity of heating in the 350–550°C interval for wet charge.
7. Dependence of the mean grain of unstabilized total coke (mm) on the velocity of the heating within the 350–550°C interval of the dry (curve 1) and wet (2) charges.
8. Proportion of coking dust (0–10 mm) in the unstabilized total coke in dependence on the velocity of heating in the interval 350–550°C of dry (curve 1) and wet (2) charges.
9. Dependence of the strength of coke [in text $R_{20}^{5.0}$] and its abrasability [in text R_{10}^{500}] on the velocity of heating in the interval 350–550°C of the dry (curve 1, 1–1) and wet (2, 2–2) charges.
10. Dependence of the porosity of coke P_r' of the dry (curve 1) and the wet (2) charges on the velocity of heating in the 350–550°C interval.
11. Dependence of the porosity of coke P_a from the dry (curve 1) and wet (2) charges on the velocity of heating in the 350–550°C interval.
12. Dependence of the structural strength of coke from the dry (curve 1) and wet (2) charges on the velocity of heating in the 350–550°C interval.
13. Average thickness of the wall of coarse pores in dependence on the velocity of heating between 350–550°C for the cokes from the wet charge (top charging method).
14. Porosity of the coarse pores in dependence on the velocity of heating between 350–550°C for cokes from the wet charge (top charging method).
15. Average thickness of the wall of the coarse pores in dependence on the velocity of heating between 350–550°C for cokes from the dry charge (top charging method).
16. Porosity of coarse pores in dependence on the velocity of heating between 350–550°C from the dry charge (top charging method).
17. Dependence of the density of the crude anhydrous tar from code 422 coal pyrolysis on the velocity of heating in the 350–550°C interval. Curve 1 — tars from dry charge, 2 — tars from wet charge.
18. Dependence of the content of hydrogen in the crude anhydrous tar on the velocity of heating of the dry (curve 1) and wet (2) charges.

Explanation of plates

Pl. I

1. Picture of fracture surface of coke from the wet charge of code 422 coal (top charging method) at heating velocity 2.9 °C/min — $\times 50$. Scanning electron microscope. Photographs on pls. I, II and photograph 1 on pl. III were also made from cokes from wet charge, in the same way, but the cokes differ in the value of the heating velocity at which they were obtained.
2. Fracture surface of coke — velocity of heating 4.8 °C/min.

Pl. II

1. Fracture surface of coke — velocity of heating 5.1 °C/min.
2. Fracture surface of coke — velocity of heating 11.9 °C/min.

Pl. III

1. Fracture surface of coke — velocity of heating 14.3 °C/min.
2. Fracture surface of coke from the dry (top charging method) charge from the code 422 coal formed at velocity of heating of 2.7 °C/min. $\times 50$, scanning electron microscope. Photos on pl. IV were also made from cokes of the dry charge, but the cokes differ in the velocity of heating at which they were obtained.

Pl. IV

1. Fracture surface of coke — velocity of heating 5.2 °C/min.
2. Fracture surface of coke — velocity of heating 7.7 °C/min.

All photographs by the author

Пиролиз угля из Остравско-Карвинского угленосного района

Модельный пиролиз хуже коксующегося угля из Остравско-Карвинского угленосного района показал, что скорость нагрева угольной загрузки влияет на распределение угольной массы в отдельных продуктах, прежде всего в газе и смоле, на пористость кокса, наличие крупных пор, структурную прочность и толщину стенок пор. На физические свойства образовавшегося газа скорость нагрева влияет лишь незначительно, а наоборот плотность и состав смолы довольно значительно изменяются в зависимости от изменений этого параметра. Плотность загрузки оказывает принципиальное влияние на наличие крупных пор (следовательно, также на реактивность кокса), как показал анализ плоскостей излома кокса, а также на толщину стенок пор, что имеет значение для оценки механических свойств кокса после реакции с углекислым газом в течение доменного процесса. В результате повышения плотности загрузки повысилась плотность образовавшейся смолы и изменился ее состав, а физические свойства и состав газа изменились лишь незначительно.

Přeložil A. Kríž