Основы коксования пека

## Введение

Основные виды углеродистого сырья коксохимического (каменноугольного) происхождения, используемого для производства углеграфитовых материалов - каменноугольный пек и пековый кокс. Необходимость расширения и совершенствования их производства диктуется главным образом нуждами черной и цветной металлургии. Пек и пековый кокс используют в качестве:

связующего (пек) в производстве графитированных изделий, в том числе крупногабаритных специальных электродов для большегрузных дуговых сталеплавильных печей, а также углеграфитовых конструкционных материалов; в производстве углеграфитовых блоков повышенной стойкости, безводной легочной массы для доменных печей, смолодоломитовых огнеупоров для футеровки сталеплавильных конверторов;

связующего (пек) и наполнителя (пековый кокс) при получении анодной массы для электролизеров в производстве алюминия;

сырья (пек и пековый кокс) для производства изделий электротехнической промышленности и др.

Сырьем для производства пекового кокса является высокотемпературный пек. Явления, происходящие при коксовании пека, представляют собой ряд сложных химических, физических, физико-химических, структурных и термомеханических процессов, сопровождающихся изменением физико-химических свойств исходного вещества - высокотемпературного пека - при переходе его в полукокс и кокс.

Процесс коксования пека в печах можно разделить на отдельные стадии, соответствующие температурным интервалам. Наиболее важная стадия, оказывающая решающее влияние на характер процесса, выход и качество кокса, протекает в температурном интервале 450-600°С. В этой стадии происходит дистилляция легкокипящих фракций, пиролиз основной массы пека с образованием газообразных и жидких продуктов, затвердевание сильновязкого утяжеленного остатка и образование полукокса. Затем в соответствии с повышением температуры происходит выделение летучих веществ, преимущественно богатых водородом, появляются усадочные трещины, коксовый массив отходит от стен камеры и приобретает свойства готового продукта.

Изменение химического состава пека в процессе коксообразования, выражающееся в нарастании содержания углерода и уменьшении водорода, можно проследить по данным об элементном составе:

 С Н N S O2

Высокотемпературный пек 92,73 4,42 1,43 0,82 0,60

Полукокс. . . . . 93,81 3,28 1,39 0,68 0,84

Кокс 96,52 0,98 1,22 0,58 0,70 .

Некоторая часть азотсодержащих соединений пека при коксовании не изменяется или превращается в аммиак. Значительное количество азота остается в коксе. Сера пека частично выделяется с газом в виде сероводорода, частично распределяется в пековой смоле и коксе в виде сероорганических соединений.

Изменение состава пекококсового газа по мере повышения температуры коксования характеризуется уменьшением содержания метана и резким увеличением содержания водорода. Это указывает на то, что до 500°С протекают процессы пиролиза и крекинга, сопровождающиеся выделением метана, при более высокой температуре основной реакцией становится дегидрирование, которое приводит к образованию продуктов полимеризации и поликонденсации.

Большая часть пековой смолы выделяется до 550°С при малом количестве образовавшегося газа. По-видимому, до этой температуры осуществляется дистилляция термоустойчивых высококипящих фракций пека, в состав которых входят такие соединения, как коронен, пицен и др.

С повышением температуры отбора смолы увеличиваются плотность и молекулярная масса. Следовательно, возрастает содержание более конденсированных ароматических углеводородов.

Нелетучий остаток-полукокс, образовавшийся в период коксования пека, с повышением температуры претерпевает значительные изменения. Меняется элементный состав пека, повышается содержание в нем углерода и уменьшается содержание водорода.

При 600°С и выше отмечается интенсивный рост отношения С/Н, что может свидетельствовать об усилении поликонденсации. До указанной температуры это явление не наблюдается; при исследовании твердых остатков с помощью ЭПР установлена повышенная концентрация ПМЦ (свободных радикалов и неспаренных электронов). По-видимому, при температурах до 600°С происходит максимальное разложение пекового вещества, выражающееся в отщеплении метальных групп и водорода. Возможно, имеет место и деструкция продуктов уплотнения отдельных ароматических циклов, что создает условия для роста ароматических сеток.

Интервал температур 550-600°С характеризуется также увеличением плотности, резким уменьшением электросопротивления и проявлением механических свойств кокса, что можно объяснить активным протеканием процессов внутреннего структурирования его вещества, т.е. упаковкой ароматически высококонденсированных молекул в пакеты.

Можно констатировать, что с повышением температуры нагрева ядра молекул, состоящие из бензольных колец, подобных монослоям в графите, увеличиваются в размере, освобождаются от боковых атомов и групп, слагаются в стопки, образуя структурные единицы высокой степени упорядоченности. Однако их нельзя считать кристаллами, так как они не имеют предельно упорядоченной трехмерной структуры, присущей кристаллитам графита.

Наличие в пеке многих термоустойчивых ароматических углеводородов затрудняет переход от линейной к сотообразной конденсации по сравнению с другими углеродистыми веществами.

При прокаливании и графитировании пекового кокса происходят дальнейшие значительные внутримолекулярные изменения, направленные в сторону повышения упорядоченности структуры, увеличиваются размеры пакетов, количество блочного углерода, заметно уменьшается межплоскостное расстояние. Одновременно сглаживаются различия в свойствах кокса в зависимости от технологических условий - конечной температуры и скорости коксования, продолжительности перестоя.

Особенности исходного сырья сказываются частично на сырых и прокаленных коксах. Высокотемпературный пек из пековой смолы ухудшает способность кокса к уплотнению при прокаливании, поэтому необходимо строго дозировать количество идущих на коксование высокотемпературных пеков, полученных из среднетемпературного пека и пековой смолы.

У нас в стране пековый кокс производят в специальных камерных динасовых печах (рис.1), имеющих некоторые конструктивные отличия от печей для коксования угля. Эти отличия заключаются в лучшей герметизации стен кладки камер коксования больших размерах газоотводящих отверстий в перекрытиях камер и т.д.

Рис.й. Схема пекококсовой печи системы Гипрококса

Печи имеют индивидуальную отопительную систему для каждого обогревательного простенка и рассчитаны на обогрев коксовым газом. Толщина стен 170-200 мм позволяет осуществлять надежную перевязку и герметизацию всех вертикальных швов, выходящих в камеру коксования. Верхний уровень обогрева располагается на высоте 600-800 мм от свода камеры.

Размеры камеры коксования: длина 13120 мм, высота 3000 мм, ширина 450 мм. Температура в контрольных вертикалах с машинной стороны поддерживается на уровне 1220 - 1310°С, с коксовой 1260 - 13400С.

Размеры камеры коксования: длина 13120 мм, высота 3000 мм, ширина 450 мм. Температура в контрольных вертикалах с машинной стороны поддерживается на уровне 1220 - 1310°С, с коксовой 1260 - 13400С.

Загрузка пека (18,0-19,5 т) осуществляется через одно или два загрузочных отверстия с дифференцированной скоростью, подобранной таким образом, чтобы в камере поддерживалось минимальное количество жидкой фазы. Период загрузки 5-6 ч.

Следует отметить, что способу загрузки пека в печи на коксохимических предприятиях уделяется много внимания, так как он влияет на поведение пека в камере, определяет производительность установки срок службы печей и качество пекового кокса. В первые годы ввода в эксплуатацию пекококсовых печей загрузка их производилась непрерывно в течение 2,5-3,5 ч по кольцевому пекопроводу из установленных на верху печей мерников. На практике этот способ себя не оправдал из-за малой загрузки пека (в результате его вспучивания), большой усадки коксового пирога, заграфичивания сводов, стен камер, трудности выдачи кокса.

В дальнейшем был разработан в нескольких вариантах новый способ, заключающийся в снижении интенсивности загрузки. Последнее хотя и повлекло за собой удлинение периода загрузки, но позволило увеличить общее количество загружаемого пека, улучшить теплотехнические условия для огнеупорной кладки, повысить использование объема камер и производительность печей. Варианты загрузки касаются в основном порядка и места подачи пека в камеру. Была разработана технологическая схема, отличительной особенностью которой является взаимосвязь схемы загрузки и серийности выдачи. Дозаторы установлены на печах стационарно и связаны с определенным и постоянным количеством печей. Дозатор *1,* предназначенный для регулирования расхода пека по двум линиям, оборудован двумя переключателями расхода *2.* На каждой линии установлены расходомеры *3.* Для распределения пека по печам служат многоходовые краны *4.* Загрузочные патрубки, стояки и термокомпенсаторы обозначены на схеме позициями 3-7. [1, c.98]

Длительная промышленная эксплуатация на ряде коксохимических предприятий показала эффективность системы и ее надежность

Коксовая батарея компонуется из печей, которые группируются на блоки по 5-7 камер. Выдача печей осуществляется по серийности 2-1, которая обеспечивает оптимальные условия эксплуатации. На некоторых заводах для создания оптимальных условий труда для рабочих, обслуживающих выдачу печей, обеспечения равномерной разовой загрузки газосборников принята серийность 5-2 и 7-2. Контроль теплотехнического режима пекококсовых печей аналогичен контролю, применяемому на обычных коксовых печах.

Готовность пекового кокса определяется температурой по оси коксового пирога, которая к концу периода коксования достигает 950-1050°С.

Для загрузки камер пеком служат дозаторы. Каждый блок печей (5-7 камер) обслуживает один сдвоенный дозатор, имеющий два независимых устройства для переключения расхода пека. Оно выполнено в виде семиходового (или пятиходового) крана, позволяющего переключить загрузку с одной печи на другую, в соответствии с серийностью выдачи печей 7-2 или 5-2. Одновременно от одного дозатора грузятся две печи. Процесс загрузки камер автоматизирован.

Серьезным фактором, от которого в значительной степени зависит нормальная эксплуатация, а, следовательно, и срок службы печей, является образование в печных камерах графита. Для предотвращения и лучшего удаления его отложений рекомендуется снижать уровень обогрева печных камер, уменьшать подсводовое пространство за счет полноты и равномерности загрузки, добавлять к среднетемпературному пеку и пековой смоле дистилляты, систематически обезграфичивать своды камер воздухом. Внедрение этих мероприятий при высокой культуре эксплуатации печей позволило продлить срок службы печей на Череповецком металлургическом заводе до 11-12 лет.

Обычно пековый кокс, выдаваемый из пекококсовых печей, охлаждается методом мокрого тушения и отправляется на завод-потребитель, где он в специальных печах подвергается прокаливанию при температурах около 1300°С. Это очень трудоемкая и энергоемкая операция, связанная с большими потерями пекового кокса. Предлагался способ прокаливания пекового кокса непосредственно в печных камерах, который, однако, не получил распространения. Обычно пековый кокс, выдаваемый из пекококсовых печей, охлаждается методом мокрого тушения и отправляется на завод-потребитель, где он в специальных печах подвергается прокаливанию при температурах около 1300°С. Это очень трудоемкая и энергоемкая операция, связанная с большими потерями пекового кокса. Предлагался способ прокаливания пекового кокса непосредственно в печных камерах, который, однако, не получил распространения.

Гипросоксом разработан и осуществлен метод прокаливания пекового кокса в комплексе с сухим тушением. Применение установки сухого тушения (УСТПК) экономически эффективно и имеет следующие преимущества:

значительное увеличение ресурсов дорогостоящего сырья - пекового кокса - за счет уменьшения потерь при прокаливании, которые составляют всего 2-3%;

исключение загрязнения воздушного бассейна;

3) использование тепла раскаленного кокса при прокаливании, так как в установку загружается выданный из камер коксования пековый кокс с температурой 950-1050°С;

4) получение пара с давлением 0,7-0,8 МПа и температурой 165-175°С;

5) исключение необходимости рассева пекового кокса.

Прокаливание пекового кокса осуществляется путем сгорания коксового газа и летучих веществ над слоем свежезагруженного пекового кокса. Общий вид установки представлен на рис.2. [1, с.135]

Промышленные испытания на Череповецком металлургическом заводе показали практическую возможность и целесообразность прокаливания на УСТПК пекового кокса с температурой готовности 900-950°С вместо обычно практикуемой 1050-1100°С. В этом случае прокаливание осуществляется в основном за счет тепла сгорания газообразных продуктов, выделяющихся при дифференцированной подаче воздуха в камеру. Длительность прокаливания 60 мин.

Рис.2. Установка прокаливания и сухого тушения пекового кокса: *1 -* коксоприемный вагон; *2 -* скиповый подъемник; *3 -* камера прокаливания; *4 -* камера тушения; *5 -* пылеосадительный бункер; 6 - котел-утилизатор; 7 - пылеулавливающий циклон; *8 -* дымосос; *9 -* регенератор; *10 -* воздушный вентилятор; *11 -* конвейер потушенного кокса; *12 -* сбросник свечи [2, с.56]

Прокаливание на УСТПК пекового кокса с температурой готовности 900-950°С позволяет уменьшить период коксования на 4-5 ч и значительно интенсифицировать работу пекококсовых печей. При этом пористая структура прокаленного пекового кокса характеризуется значительно большим средним размером пор и более утолщенными их стенками, что является существенным качественным преимуществом при использовании кокса для приготовления анодной массы. Опытно-промышленная установка на Череповецком заводе обеспечивает достаточную прокалку и сухое тушение пекового кокса и его высокое качество.

## Заключение

Доменный процесс как основное звено в цикле производства черных металлов занимает свое место в черной металлургии и имеет достаточно продолжительную перспективу. Это в свою очередь будет способствовать увеличению спроса на каменноугольный кокс как специфический вид доменного топлива, который лишь частично можно заменить другими видами топлива. Значительное количество производимой и перерабатываемой каменноугольной смолы определяет ведущую роль коксохимии в обеспечении*:* многих отраслей народного хозяйства углеродистым сырьем. При этом нужно учесть, что в таких важнейших отраслях промышленности, как черная металлургия (сталеплавильное и доменное производство), цветная металлургия (алюминиевое производство), химическая промышленность, не только увеличивается спрос на углеродистые материалы, но и повышаются требования к их качеству и свойствам.

В последующие годы ожидается дальнейшее перераспределение удельных количеств пека, расходуемого как электродное связующее и на производство пекового кокса. Концентрация переработки смолы в нашей стране в ближайшее время предусматривается в основном за счет расширения смолоперерабатывающих цехов на некоторых коксохимических заводах, в состав которых входят коксохимические производства со смолоперерабатывающими цехами.

## Перечень ссылок

1. Левин Е.Б. Коксохимическое производство. М.: Металлургия, 1968. - 488с.
2. Привалов В.Е., Степаненко А.К. Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981. - 450с.