

Investigation Into the Effect of Particle Size and Apparent Bulk Density on Coke Structure

Prof. Dr. M.-Th. Mackowsky, Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray, Germany

During the past thirty years, there has been a great effort in the science of coal petrography which has led to the use of this science in the solution of certain coking coal problems. The specific works of F. L. Kuhlwein, E. Hoffmann, H. Hoffmann, E. Burstlein, C. Abramski, D. W. Van Krevelen, and many others (1, 3, 9, 10, 18) show over and over that it is difficult to take into consideration all of the influences which affect the carbonization of coal. Amosov and Eremin, Harrison and Snapiro, Gray and Eusner (2, 7, 16) have in their work, which is based upon the maceral analysis of seam coals, been able to ascertain experimentally the optimum ratio of the reactive to inert components in the coal rank range between 16 and 40 percent volatile matter. These workers were able to derive a suitable formula which will allow the prediction of the coking strength of a coal or coal blend, in terms of stability, with sufficient accuracy for use in the prediction of coke strength characteristics of metallurgical coal blends. The assumptions necessary for such a calculation were a constant size consist of the coal, as well as a constant apparent density, and, of course, constant coking conditions. However, ability to predict stability is not completely useful in every case. In the Ruhr district of Germany, for example, coals from numerous coal seams with very different rank classifications are in the feed at the same time from one shaft installation. Since the feeds to such a coal product cannot be changed - due to operating technique and raw material supplies - it is difficult to assure a constant coke quality.

In a situation such as that with the Ruhr Valley coals, the question arises as to how, with a given raw material situation and therefore a given maceral composition of a coking coal, the quality of the coal produced can be influenced by changing the particle size structure and/or the apparent bulk density of the coal charge. Preliminary work along this line has been published by Marshall and Harrison (13). Using this work as a basis, during the last year we have investigated thoroughly the effect of size and apparent bulk density on the coke structure. For the purposes of this study, different size consists of seam coals were coked, varying the bulk density and keeping the coking rate as consistent as possible under laboratory conditions.

First, a very granular coal, with an apparent bulk density of 0, was used. The bulk density of 0 was assumed since, for all practical purposes, each grain was coked alone without contact with the others. In a second series of experiments, using a small coking oven developed by H. Ritter and G. Juranek (14), an apparent bulk density of approximately 0.5 was used. The third series was coked using the dilatometer with a very highly compressed coal in which the apparent bulk density was about 1.

The experimental results will be discussed briefly in order to show that such research can produce a worth-while complement to the work of Amosov and Eremin (2) on one hand, and to that of Shapiro, Gray and Eusner (15, 16) and Harrison (7) on the other hand. For the sized coals, the screen sizes of 5 to 3, 3 to 1, 1 to 0.5, 0.5 to 0.2, and minus 0.2 millimeter were used on coals from seams with volatile matter contents of from 15 to 37 percent. On the basis of petrographic analysis, the ratio of the reactive to inert components was calculated. The data for all the samples examined are summarized in Figure 1. Figure 1 shows that in other than sample 1 (with 31.7 percent volatile matter), the ratio of the reactive to the inert component in the screen size 5 to 3 millimeters and the screen size less than 0.2 millimeters is approximately equal, or perhaps a little larger, than in the finer grained material. This indicates clearly that a poorer coking capacity is surely not caused by maceral composition but can only be caused by the grain size.

The individual screen sizing of coals of different stages of coalification were examined when coked, and the proportion of pore-showing grains was determined quantitatively. From Figure No. 2, it appears that in the screen sizing of 5 to 3 millimeters, all grains - independent of the stage of coalification - possessed degassing pores. However, the size and shape of these degassing pores are quite different in coals of different stages of coalification, as shown in Figure No. 3. With increasing fineness of size consist, the proportion of pore-showing grains becomes smaller. The decrease in the pore-showing grains is especially great in the poorer coking coals (Samples 1 and 5), while the decrease becomes apparent in the good coking coals only in the screen sizes under 0.5 millimeters. The basis for this reduced pore structure with decreasing screen size is that a degassing pore can only evolve in the temperature range of the plastic zone when the gas volume set free by the decomposition is larger than the gas volume escaping at the same time from the interior of the grain by diffusion. Consequently, there is an excess pressure in the interior of the grain, and at the same time a pressure drop from the inside to the outside of the grain. Since in the smaller grains the diffusion route and, therefore, the diffusion resistance is smaller, fewer degassing pores will result in small grains.

In another investigation series, shown in Illustration No. 4, the pore count per grain and the mean pore size diameter were ascertained for each of the different screen sizes (Illustration No. 5). The pore count per grain and the mean pore diameter were ascertained because it was thought that the mean pore diameter is not only dependent on grain size, but is primarily dependent upon the degree of coalification and is, therefore, related to the softening capacity of the coals. In the smaller screen sizes of the best coking coals, the largest pore diameter is shown, and consequently, the smallest number of pores per grain. Therefore, pore size and pore count are not in direct relation to the volatile matter content of the initial coal. The pore size is probably dependent upon the gas volume split off in the plastic zone and the viscosity of the plasticized coal, and perhaps also the permeability of the coal when in a plastic state. If these assumptions are correct, then a low viscosity melt might have a poorer gas permeability than a coal with a high viscosity melt. However, the work has not progressed far enough to provide experimental data on these assumptions. If one were to consider not only the small screen sizes for each of the coals examined, but all screen sizes of an individual coal, it appears that in

coals with 37.1 percent volatile matter and 20.6 percent volatile matter, the mean pore diameter from the coarsest to the finest sizes decreases approximately one-half. In coals with 15.1 percent volatile matter, the pore diameter remains practically constant, only the pore count per grain is changed. On the other hand, in good coking coals, the mean pore diameter falls off only from one-sixth to one-tenth of the value of the coarsest screen size. An explanation of this phenomenon does not seem to be possible on the basis of a microscopic analysis. Therefore, a systematic physical-chemical investigation became necessary. However, it should be pointed out that it is conceivable that in good coking coals in which a relatively strong degassing occurs in the plastic zone, the ratio of the volume of released gas to that carried off by way of diffusion shifts more strongly than in coals which have low degassing in the plastic zone, and at the same time a proportionately higher viscosity of the plasticized coal.

In order to attempt to explain the occurrence of the undesirable sublimation phenomenon in the coking process, the idea of the strong shift of the ratio of released gas volume to the diffusion gas volume in good coking coal was tested by coking and determining the mean coal grain diameter before and after coking. For these experiments, only the screen sizes under 1 millimeter could be used, since only in these sizes were there a sufficient number of grains to allow a statistical evaluation of the resulting data. The results are shown on Illustration No. 6. It must be stated, however, that in the microscopic determination of the mean grain diameter, the values of diameter were always too small, since the coal grains were cut randomly and were not always cut in the plane of the largest grain diameter. However, the results are useful since the raw material and the end product were examined by exactly the same method. Screen analysis did not enter into the question, because the screened materials presented only small changes in the mean grain diameter, and the mechanical resistance of the swollen granular coked material was so low that it had to be measured without screening because of the induced breakage by screening. Illustration No. 6 shows the variation in grain diameter of the three screen sizes related to the stages of coalification. If one disregards the results of the sample with 32.5 percent volatile matter, it is obvious that for the grain sizes 1 to 0.5 millimeter, the mean grain diameter of the coke samples clearly increases up to the range of 20 percent volatile matter and then decreased again. In the finest screen sizes, it cannot be said that there is a clear increase of the mean grain diameter for the coke sample. This distinct behavior of the screen sizes of a coal has the same cause as the pore structure, that is, the ratio of gas volume released in a unit time to the gas volume diffused out is the reason for this phenomenon.

The different behavior of the sized grains (for example, the grain size between 1 and 0.5 millimeters) with an increasing stage of coalification, is explained in the following manner. In the various coalification stages, the swelling of the coal caused by the pore formation is compensated for by a shrinking phenomenon, following plastic state. As a rough simplification, it can be said that the shrinking property of a coal decreases with increasing stage of coalification. Strong swelling in conjunction with a low shrinkage, or after-shrinkage, leads to a distinct problem which can result in the difficult working of a coking oven. The decrease of bulk density associated with a larger grain size, which is often undesirable, affects the oven pressure less than has often been supposed. It is possible, by the addition of oil to the coal, to raise the initial value of bulk density of the coal. This is essentially the same as grinding the coal to a finer size, and will lower the oven pressure without the necessity of doing anything more to the coal.

It is possible that the lesser shrinkage of a coal with a greater stage of coalification can be explained by the changes in the microstructure of the coal. Through the investigations of Hirsch (8) it is known that in the course of the second phase of the coalification, the specific concentration and the degree of order of the condensed ring systems contained in the coal increases. This means that with increasing degree or stage of coalification, the distance of the aromatic lamella from each other becomes smaller. If the distance of the aromatic lamella from each other is made equal to the theoretical maximum shrinkage capacity, it is comprehensible that coals with 20 percent volatile matter will have less shrinkage than coals with 30 percent or more volatile components. In a coal with less than 20 percent volatile matter, the volume increase of the grains of the 1 to 0.5 millimeter size range decreases again in coking, so it can be said that these coals with a low swelling will offset the capacity of poor after-shrinkage.

The strong increase in the mean grain diameter of the screen size 1 to 0.5 millimeter of a coal with 32.2 percent volatile matter cannot be explained on the basis of the relationships heretofore discussed. In this screen size, the ratio of reactive to inert is 10 to 1, and is especially high. It does not appear possible to find an explanation of the high volume increase with the help of a maceral analysis. It can be surmised that in this type of coal the aromatic lamella are better arranged, and this should manifest itself in a normally higher reflectance anisotropy. This, however, could not be established, and there must be further research into why the otherwise ascertainable relationship between the degree of coalification on the one hand and the swelling on the other hand could not be determined by comparison of the same particle sizes.

In the second experimental series, coal samples with different stages of coalification were again coked in the experimental furnace of Ritter and Juranek. For this series, bulk density was held constant. Working on the constant bulk density basis, it was not possible to coke the individual screen sizes as separates, but rather a mixture of the following composition was established:

	<u>Millimeters</u>	<u>Percent</u>
Screen Size	- 5 to 3	- 20
"	- 3 to 1	- 30
"	- 1 to 0.5	- 30
"	- 0.5 to 0.2	- 10
"	- under 2	- 10

Since the coked sample could be sectioned as a whole, data became possible in this experimental series on the variable conditions of individual, different sized particles. The results of the first series were confirmed qualitatively in the second series. Quantitatively, a few noteworthy differences were determined. The greater tightness of packing causes the particles to cement together, since they tend to swell strongly during the formation of the coke. Owing to this cementing, the particles are limited in their swelling capacity.

This results in clearly lower mean pore diameters, especially in the finer particles, with a lower pore count per particle. This lower possibility of deformation can work out favorably in the relation of swelling to after-shrinkage. However, this does not imply that in all cases the coals known as "dangerous oven pressure producing coals" are related to a larger grain size consist because this series of tests showed that there is apparently no greater oven pressure related to an increase of the mean grain size particle diameter. Direct measurement of the oven pressure cannot be undertaken in the small experimental equipment.

In the third experimental series, an ultra-high tightness of packing (apparent bulk density about 1) was used. As before, the results of this series confirmed the results of the first series so far as the coal samples were examined. Quantitatively, the experimental results were again different from the results of the first experimental series because of the very high tightness of packing. The particles cemented together immediately at the start of softening. The pore formation set in generally only after this cementing. The cementing was again demonstrated to be more in the coarse particles than in the fine particles. However, the mean pore diameter, and also the pore count per particle, were clearly reduced in comparison to those of the first two experimental series, so that one could no longer properly speak of a normal coke structure, especially if coals of a very high or low stage of coalification were charged. This again is traced back to the fact that with an apparent bulk density as high as was used in this third series, the pore formation combined with an increase in volume of the particle is only possible if the whole coke button was deformed. Therefore, an essentially higher internal gas pressure is necessary for the deformation of the whole sample than for the deformation of a single particle, or for the deformation of particles in a relatively loose charge (an apparent bulk density of 0.5), in which, even after the cementing of the particles together, there still remains the possibility of swelling in the relatively large spatial volume.

In Illustration No. 7, three cokes from the three experimental series are compared. The illustration shows clearly the difference in mean pore diameter and the pore count per particle. Further, it is apparent that in the very low and the very high bulk density charges there is no normal coke structure formed.

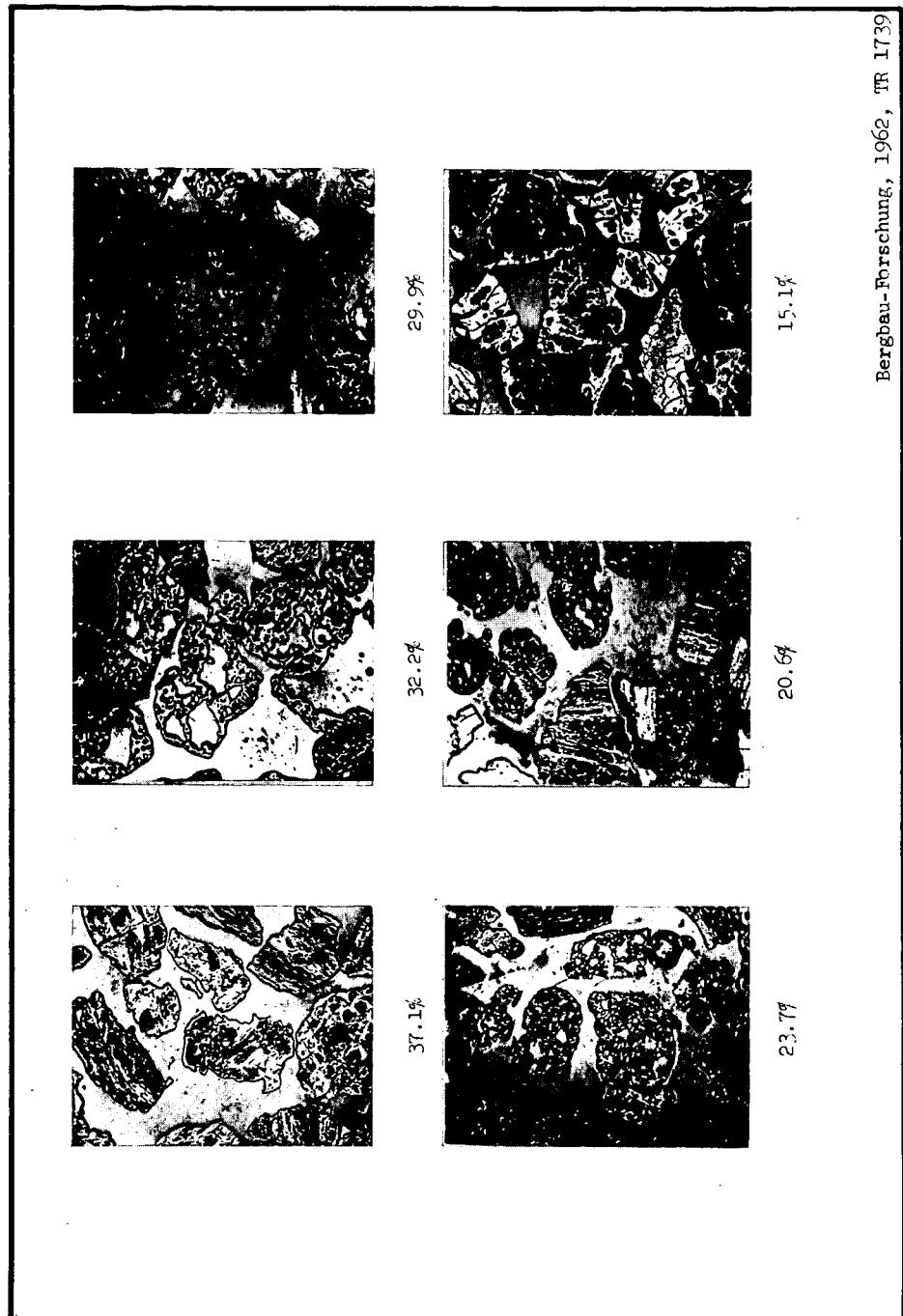
If conclusions usable in practice are to be drawn from these three experimental series, one conclusion is that crushing a coal too fine can lead to a lowering of coke quality. In good coking coal, particles under 0.2 millimeter are too fine, and with poor coking coals, particles under 0.5 millimeter appear to be too fine. At these sizes, the pore formation necessary for coke formation is greatly reduced and in many cases is completely absent. On the other hand, the results also show that too high a proportion of coarse particles, (particles between 2 and 3 millimeters) especially with a very good coking coal, lead to a very porous coke whose strength is not satisfactory. Further, it can be shown from the three experimental series that a high density packing (the high bulk density) does not positively lead to an increase in the strength of coke, since with a bulk density of about one, a good coke structure can no longer be formed.

Samples	1	2	3	4	5	6
Volatile Components of Raw Material in Weight %, Water and Ash Free	37.1	32.2	29.9	23.7	20.6	15.1
5 - 3 mm	6.1	3.0	2.8	3.2	2.1	3.8
3 - 1 mm	7.3	3.8	3.0	5.6	3.0	4.9
1 - 0.5 mm	6.7	10.1	6.7	4.9	5.2	5.3
0.5 - 0.2 mm	5.7	4.6	4.3	4.9	5.2	9.0
< 0.2 mm	3.2	3.3	3.0	3.8	4.3	6.1

Illustration No. 1. The Ratio R/I for the Coal Charge for Granular Coking, Distributed According to Screen Size

Volatile Components of Raw Material in Weight %, Water and Ash Free	37.1	32.2	29.9	23.7	20.6	15.1
5 - 3 mm	100	100	100	100	100	94
3 - 1 mm	98	100	100	100	100	95
1 - 0.5 mm	98	100	100	100	100	78
0.5 - 0.2 mm	62	94	95	88	89	23
< 0.2 mm	23	41	37	30	25	-

Illustration No. 2. Portion of Coked Screen Sizes in Particles With Degassing Pores (fusite and mineral-free coking material)



Bergbau-Forschung, 1962, TR 1739

Illustration No. 3 (x2). Granular Coking of a Coalification Series
(Volatile components in percent, water and ash free)
Screen Size: 5 - 3 mm

Volatile Components of Raw Material in Weight %, Water and Ash Free	37.1	32.2	29.9	23.7	20.6	15.1
5 - 3 mm	14	7	5	9	10	10
3 - 1 mm	7	7	3	3	3	4
1 - 0.5 mm	3	3	2	2	3	2
0.5 - 0.2 mm	2	2	1	1	1	1
< 0.2 mm	2	1	1	1	1	-

Illustration No. 4. Pore Frequency per Particle in
Particles With Degassing Pores

Volatile Components of Raw Material in Weight %, Water and Ash Free	37.1	32.2	29.9	23.7	20.6	15.1
5 - 3 mm	0.1	0.3	0.6	0.3	0.1	0.16
3 - 1 mm	0.09	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1
1 - 0.5 mm	0.05	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
0.5 - 0.2 mm	0.08	0.1	0.1	0.09	0.09	0.15
< 0.2 mm	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	-

Illustration No. 5. Mean Pore Diameter in mm

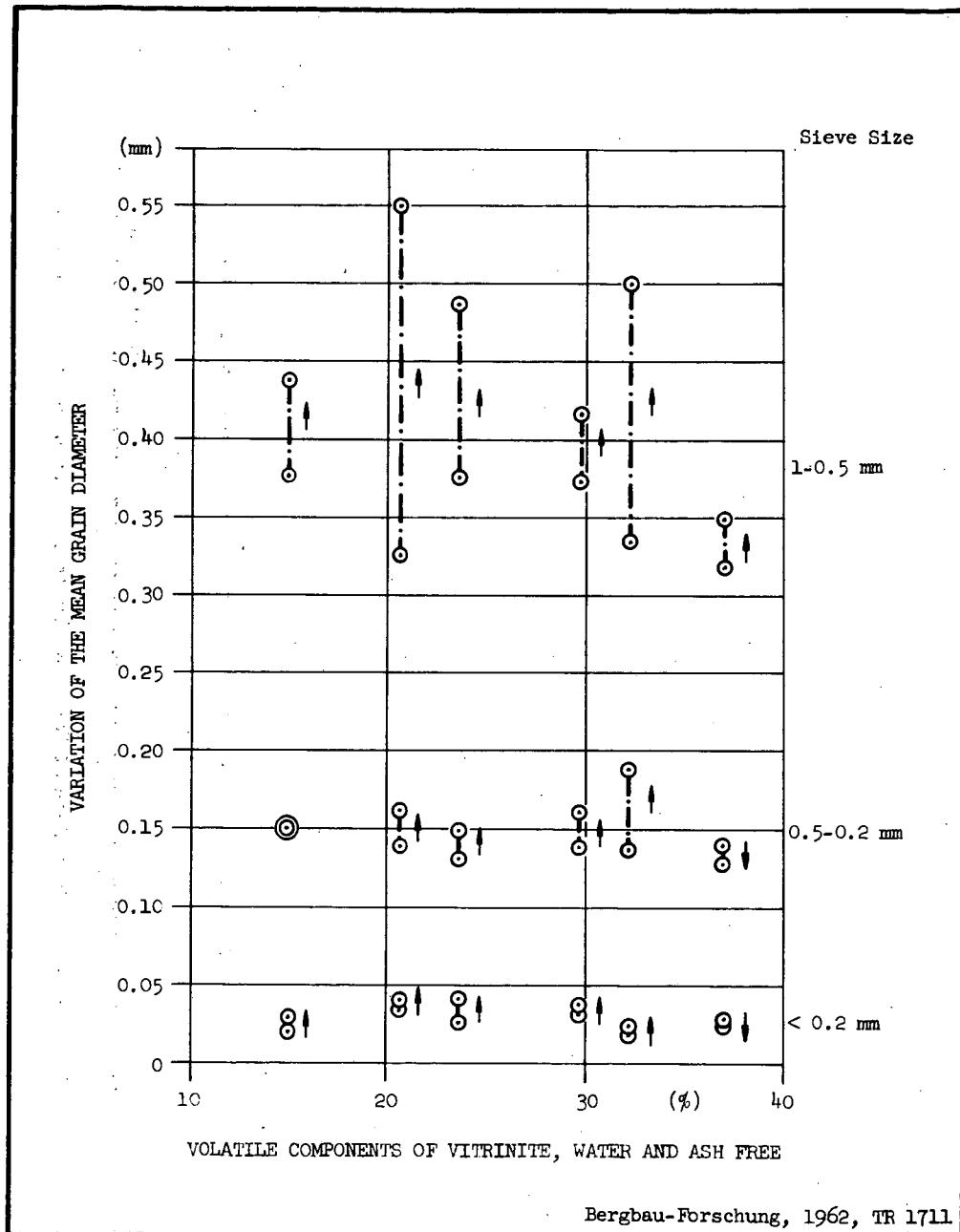


Illustration No. 6. Particle Diameter of the Granular Coking Material



Bulk Density: ca. 1 kg/1 wf ca. 0.5 kg/1 wf 0
Particle Size: < 1 mm 1 - 0.5 mm 1 - 0.5 mm
X220 011

Volatile Components of Raw Material: ca. 24.0 percent, water and ash free

Bergbau-Forschung, 1963, TR 1835

Illustration No. 7. Variation of Pore Size and Count in Relation to Bulk Density

Untersuchungen über den Einfluß von Korngröße und Schüttgewicht
auf die Koksbildung

Prof. Dr. M.-Th. Mackowsky, Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray

In den vergangenen 30 Jahren hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Bedeutung der Kohlenpetrographie für Verkokungsprobleme herauszustellen. Es sei hier nur an die Arbeiten von F. L. Kühlwein, E. Hoffmann, H. Hofmann, E. Bürklein, C. Abramski, D.W. van Krevelen u.v.a. erinnert (1, 3, 9, 10, 13). In diesen Arbeiten zeigt sich immer wieder, daß es sehr schwierig ist, die Vielfalt der Einflüsse insgesamt zu berücksichtigen und dennoch zu klar überschaubaren Ergebnissen zu kommen. Amosov, Eremin, Harrison, Schapiro, Gray und Eusner (2, 7, 16) haben nun den Versuch unternommen, ausgehend von der Maseralanalyse verschieden hoch inkohlter Flözkohlen das optimale Verhältnis von reaktiven zu inerten Bestandteilen im Inkohlungsbereich zwischen etwa 40-16 % Flüchtigen Bestandteilen experimentell zu ermitteln und anschließend Formeln aufzustellen, mit deren Hilfe auch bei Vorliegen von Kohlemischungen die Koksfestigkeit mit befriedigender Genauigkeit errechnet werden kann. Aufgrund dieser Arbeiten ist es möglich geworden, die rohstoffliche Zusammensetzung einer Kokskohle ohne Zusätze zu verbessern. Voraussetzung für derartige Berechnungen ist ein konstanter Körnungsaufbau der Kohle, ein konstantes Schüttgewicht und selbstverständlich konstante Verkokungsbedingungen, also gleichbleibende Heizzugstemperatur und damit gleichbleibender Verkokungsfortschritt, wenn in Koksofen gleicher Ausmessung, vor allem gleicher Kammerbreite verkokt wird.

Die von den russischen und amerikanischen Autoren aufgezeigte Möglichkeit hat in den Fällen große praktische Bedeutung, in denen die Möglichkeit besteht, die Zusammensetzung der Kokskohle durch Veränderung der prozentualen Beteiligung der an ihrem Aufbau beteiligten Flöze oder Mineralgruppen zu verändern. Diese Möglichkeit ist jedoch nicht in jedem Fall in ausreichendem Maße gegeben, besonders dann nicht, wenn, wie z... i... lautet,

zahlreiche Flöze mit recht verschiedenem Inkohlungsgrad auf einer Schachtanlage zugleich in Förderung sind. Ihr Förderanteil kann aus betriebstechnischen und rohstofflichen Gründen nicht in weiten Grenzen verändert werden, da dann, auf lange Sicht gesehen, eine gleichbleibende Koksqualität nicht zu garantieren ist. Bei einer derartigen Situation gewinnt die Frage, wie bei gegebener rohstofflicher Situation, also gegebener Mazeralanalyse und gegebener inkohlungsmäßiger Zusammensetzung der Kokskohle die Koksqualität durch Veränderung des Körnungsaufbaus und des Schüttgewichts beeinflußt werden kann. Ähnliche Ideen wurden auch schon von Marshall und Harrison geäußert (13). Aus diesem Grunde haben wir in den letzten Jahren in verstärktem Maße den Einfluß von Körnung und Schüttgewicht auf die Koksbildung untersucht. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Siebstufen oder auch verschiedene Körnungen von Flöz Kohlen in unterschiedlicher Packungsdichte bei annähernd gleichem Verkokungsfortschritt im Laboratoriumsmaßstab verkocht. Bei der sogenannten Granularverkokung wurde mit einem Schüttgewicht von 0 gearbeitet, da praktisch jedes Korn, ohne das andere zu berühren, allein verkocht wurde. In einer zweiten Versuchsserie wurde in dem von H. Ritter und G. Juranek (14) entwickelten kleinen Verkokungsofen bei einem Schüttgewicht von etwa 0,5 gearbeitet und in der dritten Versuchsreihe im Dilatometer mit hochverdichteten Kohlen, deren Schüttgewicht etwa bei 1 lag.

Im folgenden sollen nun kurz die Versuchsergebnisse besprochen werden, um zu zeigen, daß derartige Untersuchungen gegebenenfalls eine wertvolle Ergänzung der Arbeiten von Amosov und Eremin (2) einerseits und von Schapiro, Gray, Eusner (15, 16) und Harrison (7) andererseits darstellen können. Für die Granularverkokung wurden die Siebstufen 5-3, 3-1, 1-0,5, 0,5-0,2 und unter 0,2 mm aus Flözen zwischen 37-15 % Flüchtigen Bestandteilen untersucht. Aufgrund von Mazeralanalysen wurde der Quotient reaktive zu inertnen Bestandteilen errechnet, der für alle untersuchten Proben in Abb.-Nr. 1 zusammengestellt ist. Die Abb.-Nr. 1 zeigt, daß abgesehen von Probe 1 mit 37,1 % Flüchtigen Bestandteilen i. waf. der Quotient R/I in den Siebstufen 5-3 mm und unter 0,2 annähernd gleich oder im

Feinkorn sogar größer ist, so daß ein schlechteres Verkokungsvermögen im Feinkorn sicher nicht durch die Mazeratzusammensetzung bewirkt wird, sondern nur durch die Korngröße.

Die einzelnen Siebstufen der Flöze verschiedenen Inkohlungsgrades wurden nach der Granularverkokung unter verschiedensten Gesichtspunkten untersucht. Als 1. wurde der Anteil an poreneigenden Körnern quantitativ ermittelt. Aus der Abb.-Nr. 2 geht hervor, daß in der Siebstufe 5-3 mm alle Körner unabhängig vom Inkohlungsgrad Entgasungsporen aufweisen. Die Größe und Form dieser Entgasungsporen ist jedoch, wie Abb.-Nr. 3 zeigt, in den verschiedenen Inkohlungsbereichen verschieden. Mit zunehmender Kornfeinheit wird der Anteil an poreneigenden Körnern kleiner. Diese Abnahme ist besonders stark bei den schlechter kokenden Kohlen (Probe 1 und 5), während sie sich bei den gut verkockbaren Kohlen zwischen 30 und 20 % Flüchtigen Bestandteilen erst im Korn unter 0,5 mm deutlich bemerkbar macht. Der Grund für diese verminderte Porenbildung mit sinkender Korngröße ist darin zu sehen, daß eine Entgasungspore nur dann entstehen kann, wenn im Temperaturbereich der plastischen Zone die in der Zeiteinheit durch Zersetzung freiwerdende Gasmenge größer ist als die in der gleichen Zeit vom Korninnern durch Diffusion entweichende. Auf diese Weise kommt es zu einem Überdruck im Korninnern und zugleich zu einem Druckgefälle von innen nach außen. Da bei kleinen Körnern der Diffusionsweg und damit auch der Diffusionswiderstand kleiner ist, entstehen in kleinen Körnern weniger Entgasungsporen als in größeren. In weiteren Untersuchungsreihen wurde, wie die Abb.-Nr. 4 zeigt, die Porenzahl pro Korn und der mittlere Poredurchmesser in den verschiedenen Siebstufen ermittelt (Abb.-Nr. 5). Da vermutet wurde, daß vor allem der mittlere Poredurchmesser nicht nur Korngrößenabhängig ist, sondern vor allem abhängig vom Inkohlungsgrad und damit von dem Erweichungsvermögen der Kohle. Aus den Abbildungen ist zu ersieben, daß in den kleinen Siebstufen immer die am besten verkockbaren Kohlen die größten Poredurchmesser aufweisen und somit die kleinste Porenzahl je Korn. Porengröße und Porenzahl stehen also nicht in direkter Beziehung zum Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in der Ausgangskohle. Die Porengröße ist

aller Wahrscheinlichkeit nach in erster Linie von der in der plastischen Zone abgespaltenen Gasmenge, der Viskosität der erweichten Kohlen und vielleicht auch von der Permeabilität der Kohlen im plastischen Zustand abhängig. Sind diese Vermutungen richtig, dann müßte eine niedrig viskose Schmelze eine schlechtere Gasdurchlässigkeit haben als eine hochviskose. Hierfür liegen jedoch noch keine experimentellen Ergebnisse vor. Betrachtet man nun nicht nur die kleinen Siebstufen für alle untersuchten Flözkohlen sondern alle Siebstufen einer einzelnen Kohle, so zeigt sich, daß bei den Kohlen mit 37,1 und 20,6 % Flüchtigen Bestandteilen der mittlere Porendurchmesser von der größten zur feinsten Siebstufe auf etwa den halben Wert fällt. Bei der Kohle mit 15,1 % Flüchtigen Bestandteilen bleibt er praktisch konstant, Es ändert sich nur die Porenzahl je Korn. Bei den gut kokenden Kohlen sinkt der mittlere Porendurchmesser dagegen von 1/6 bis 1/10 des Wertes für die grobe Siebstufe. Eine Erklärung dieses Phänomens ist aufgrund der mikroskopischen Analyse nicht möglich. Hierfür sind systematische physikalisch-chemische Untersuchungen erforderlich. Es ist jedoch denkbar, daß bei den gut kokenden Kohlen, bei denen eine verhältnismäßig starke Entgasung in der plastischen Zone stattfindet, sich das Verhältnis von freiwerdender zu über Diffusion abtransportierter Gasmenge stärker verschiebt als bei den Kohlen mit geringer Entgasung in der plastischen Zone und zugleich verhältnismäßig hoher Viskosität der erweichten Kohle.

Als letztes wurde im Zusammenhang mit der Granularverkokung noch versucht, die Veränderung der mittleren Korndurchmesser durch die Verkokung zu ermitteln, um auf diese Weise eine Erklärung für das Auftreten von unerwünschten Freiberscheinungen bei dem Verkokungsprozeß zu geben. Für diese Untersuchungen konnten nur die Siebstufen unter 1 mm herangezogen werden, da nur bei ihnen eine ausreichende Anzahl von Körnern für die statistische Auswertung zur Verfügung stand. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind der Abb.-Nr. 6 zu entnehmen. Zu Ihrem Verständnis muß vorausgeschickt werden, daß bei der mikroskopischen Bestimmung der mittleren Korndurchmesser stets im Mittel zu kleine Werte ermittelt werden, da die Körner nur selten in der Ebene des größten Korndurchmessers geschnitten werden.

Dennoch sind die Ergebnisse brauchbar, da Ausgangsmaterial und Endprodukt mit der gleichen Methode untersucht wurden. Siebanalysen kamen nicht infrage, da einmal mit ihr kleine Verschiebungen im mittleren Korndurchmesser nicht erfaßt werden können, zum anderen war die mechanische Widerstandsfähigkeit des z.T. stark geblähten, granularverkokten Materials so gering, daß bei einer Siebung mit einer unkontrollierbaren Zerkleinerung gerechnet werden mußte. Die Abb.-Nr. 6 zeigt die Veränderungen der mittleren Korndurchmesser für 3 Siebstufen in Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad. Wenn von der Probe mit 32,5 % Flüchtigen Bestandteilen abgesehen wird, ist für das Korn 1-0,5 mm festzustellen, daß der mittlere Korndurchmesser der verkokten Proben mit steigendem Inkohlungsgrad bis in den Bereich um 20 % Flüchtige Bestandteile deutlich zunimmt, um dann wieder abzunehmen. Bei den beiden feineren Siebstufen kann von einer deutlichen Zunahme des mittleren Korndurchmessers für die verkokten Proben nicht mehr gesprochen werden. Dieses unterschiedliche Verhalten der Siebstufen einer Flözkohle hat die gleiche Ursache wie die Porenbildung. Es wirkt sich also auch hier das Verhältnis von in der Zeiteinheit freiwerdender zu abtransportierter Gasmenge aus. Das verschiedenartige Verhalten einer Körnung, z.B. der Körnung 1-0,5 mm bei steigendem Inkohlungsgrad, ist dadurch zu erklären, daß in den verschiedenen Inkohlungsbereichen das durch die Porenbildung bedingte Blähen der Kohle in unterschiedlichem Maße durch ein ebenfalls in der plastischen Zone einsetzendes Schwinden kompensiert wird. In grober Vereinfachung kann gesagt werden, daß das Schwindvermögen einer Kohle mit steigendem Inkohlungsgrad abnimmt. Starkes Blähen, verknüpft mit einem nur geringfügigen Schwinden, führt zu Freiberscheinungen, die einen schweren Ofengang bedingen können. Die Untersuchungsbefunde führen demnach zu dem Ergebnis, daß das Freiben einer Kohle durch Zerkleinerung aufgefangen werden kann. Die mit zunehmender Kornfeinheit stets verbundene Verminderung des Schüttgewichts, die vielfach unerwünscht ist, beeinflußt den Freibedruck weniger als vielfach angenommen wurde. Es ist möglich, durch Zugabe das Schüttgewicht einer Kohle, die zur Verminderung des Freibedrucks feiner aufgemahlen wurde, wieder auf den Ausgangswert anzuheben, ohne daß die Kohle wieder reibt.

Möglichlicherweise läßt sich das verminderte Schwinden einer Kohle mit steigendem Inkohlungsgrad durch die Veränderungen in der Feinstruktur in der Kohle erklären. Durch die Untersuchungen von Hirsch (2) ist bekannt, daß sich im Laufe der zweiten Phase der Inkohlung die spezifische Konzentration und auch der Ordnungsgrad der in der Kohle enthaltenen kondensierten Ringsysteme erhöht. Das bedeutet, daß mit steigendem Inkohlungsgrad der Abstand der Aromatlamellen voneinander kleiner wird. Wird nun der Abstand der Aromatlamellen voneinander dem theoretisch maximalen Schwindvermögen gleichgesetzt, so ist es verständlich, daß Kohlen mit 20 % Flüchtigen Bestandteilen schlechter schwinden als solche mit 30 % Flüchtigen Bestandteilen oder mehr. Daß bei Kohlen mit weniger als 20 % Flüchtigen Bestandteilen die Volumenzunahme der Körner der Siebstufe 1-0,5 mm bei der Granularverkokung wieder abnimmt, ist ohne weiteres so zu deuten, daß bei diesen Kohlen das schlechten Schwinden auch ein geringfügiges Blähnen gegenübersteht.

Die starke Vergrößerung des mittleren Korndurchmessers der Siebstufe 1-0,5 mm der Kohle mit 32,2 % Flüchtigen Bestandteilen läßt sich aufgrund der diskutierten Zusammenhänge nicht erklären. Da in dieser Siebstufe der Quotient R/I mit 10,1 besonders hoch liegt, scheint es nicht möglich zu sein, mit Hilfe der Mazeratzusammensetzung eine Erklärung für die starke Volumenzunahme zu finden. Die Vermutung, daß in dieser Kohle die Aromatlamellen besser als normal geordnet sind, müßte sich in einer normal hohen Reflexionsanisotropie äußern, die jedoch nicht festgestellt werden konnte. Es muß deshalb weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, warum der sonst feststellbare Zusammenhang zwischen dem Inkohlungsgrad einerseits und dem Blähnen andererseits, sofern gleiche Korngrößen miteinander verglichen werden, bei einigen Kohlen nicht festzustellen ist.

In der zweiten Versuchsserie wurden wiederum Flözkohlen verschiedenen Inkohlungsgrades mit einem Schüttgewicht von 0,5 in dem Versuchsverkokungsöfen von Ritter und Juranek verkocht. Für diese Versuchsserie war die Einhaltung eines konstanten Schüttgewichtes erforderlich. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, die einzelnen Sieb-

stufen getrennt zu verkoken. Es wurde vielmehr eine Mischung nachstehender Zusammensetzung eingesetzt:

Siebstufe	5 - 3 mm	20 %
"	3 - 1 mm	30 %
"	1 - 0,5 mm	30 %
"	0,5 - 0,2 mm	10 %
"	unter 0,2 mm	10 %
		<hr/>
		100 %

Da die verkockte Probe als Ganzes angeschliffen werden kann, werden auch in dieser Versuchsserie Angaben über das unterschiedliche Verhalten der einzelnen, verschieden großen Körner möglich.

Qualitativ wurden in dieser Versuchsserie die Ergebnisse aus der Granularverkokung bestätigt. Quantitativ lassen sich jedoch einige bemerkenswerte Unterschiede feststellen. Durch die deutlich größere Packungsdichte der Körner verkitten diese miteinander, da während der Fornbildung die Körner aufblühen. Durch die Verkittung sind die Körner in ihrer Ausdehnungsmöglichkeit behindert. Die Folge sind deutlich verminderter mittlere Porendurchmesser und vor allem bei den feineren Körnern auch eine verminderter Porenzahl je Korn. Diese verminderte Deformationsmöglichkeit kann sich für das Verhältnis von Blähen zu Schwinden günstig auswirken, führt aber keineswegs zu der Konsequenz, daß die bei der Granularverkokung wegen der starken Vergrößerung des mittleren Körndurchmessers in den großen Siebstufen als treibgefährlich erkannte Kohlen nun keinen freibdruck mehr aufweisen. Direkte Messungen der freibkraft bzw. des freibdrucks konnten allerdings in der kleinen Versuchsausrüstung nicht vorgenommen werden.

In der dritten Versuchsserie wurde nun mit einer extrem hohen Packungsdichte (Schüttgewicht etwa 1) gearbeitet. Auch in dieser Versuchsserie bestätigten sich, sofern Flöz Kohlen untersucht wurden, qualitativ die Ergebnisse der Granularverkokung. Quantitativ waren die Untersuchungsergebnisse noch unterschiedlicher zu den Ergebnissen der ersten Versuchsserie als zu denen der Kleinverkokung. Durch die

sehr hohe Packungsdichte der Körner verkitten diese miteinander unmittelbar nach dem Erweichungsbeginn. Die Porenbildung setzt in der Regel erst nach der Verkittung ein. Sie war wiederum in den groben Körnern stärker als in den kleinen. Der mittlere Porendurchmesser und auch die Porenzahl je Korn waren jedoch im Vergleich zu denen der ersten beiden Versuchsserien deutlich reduziert, so daß eigentlich nicht mehr von einem normalen Koksgefüge gesprochen werden konnte, insbesondere dann, wenn Kohlen geringen oder hohen Inkohlungsgrades eingesetzt wurden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei einer so hohen Schüttdichte die mit einer Volumenvergrößerung verbundene Porenbildung in den Körnern nur dann möglich ist, wenn der ganze Kokskuchen deformiert wird. Dafür ist ein wesentlich höherer Gasinnendruck erforderlich als für die Deformation eines einzelnen Kernes (Granularverkokung) oder für die Deformation der Körner in relativ loser Schüttung (Kleinverkokungsofen, Schüttgewicht 0,5), bei der selbst nach dem Verkitten der Körner untereinander die Möglichkeit einer Deformation in das verhältnismäßig große Lückenvolumen verbleibt. In der Abb.-Nr. 7 sind 3 Kokse aus 3 Versuchsserien einander gegenübergestellt. Die Abbildung zeigt deutlich die Unterschiede im mittleren Porendurchmesser und der Porenzahl je Korn. Man sieht weiter, daß bei zu loser Schüttung und zu hoher Schüttung sich kein normales Koksgefüge ausbildet.

Werden nun aus den drei Versuchsserien für die Praxis verwertbare Schlußfolgerungen gezogen, so kommt man zu dem Ergebnis, daß eine zu feine Aufmahlung der Kokskohle zu einer Verminderung der Koksqualität führt, da bei gut kokenden Kohlen im Korn unter 0,2 mm, bei schlechter kokenden Kohlen schon im Korn unter 0,5 mm die zur Koksbildung unbedingt erforderliche Porenbildung stark vermindert, wenn nicht sogar unmöglich geworden ist. Zum anderen zeigten vor allem die Ergebnisse der Granularverkokung, daß ein zu hoher Anteil an großem Korn (Korn über 5-2 mm) vor allem bei sehr gut kokenden Kohlen zu einem sehr schaumigen Koks führt, dessen Festigkeit nicht befriedigt. Auf der anderen Seite kann aus den drei Versuchsserien abgeleitet werden, daß eine hohe Packungsdichte nicht zwangsläufig

zu einer Festigkeitssteigerung der Kokse führen muß, da bei einem Schüttgewicht von etwa 1 sich wegen der zu dichten Lagerung der Körner kein gutes Koksgefüge mehr ausbilden kann.

Interessanterweise wurden ganz unabhängig von diesen Versuchsreihen von Echterhoff und Simonis (5) aufgrund von halbtechnischen Versuchsverkokungen mit Kokskohlenmischungen verschiedener Körnung und verschiedenem Schüttgewicht, als auch aufgrund theoretischer Überlegungen die gleichen Feststellungen gemacht. Hierdurch dürfte bewiesen sein, daß diese an Flözkohlen im Laboratorium erarbeiteten Ergebnisse sich für die Praxis nutzbar machen lassen und daß sie nicht nur für Flözkohlen sondern auch für Mischungen verschiedener Kohlearten miteinander verwendbar sind.

Die Ausführungen sollten zeigen, daß durch Veränderung der Kokskohlenkörnung und Veränderung der Packungsdichte Verbesserungen der Koksqualität bei gleichbleibendem rohstofflichem Verhältnis möglich sind, so daß die Meinung vertreten wird, daß diese Untersuchungsergebnisse eine wertvolle Ergänzung der Arbeiten von Amosov und Fremin (2, 6) einerseits, und Schapiro, Gray, Eusner (16) und Garrison (7) andererseits darstellt.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, meinen Mitarbeitern, speziell Fräulein E.-M. Wolff, für ihre Mitarbeit zu danken. Desgleichen gilt mein Dank einigen Kollegen der Abteilung Physikalisch-Chemische Verfahrenstechnik der Bergbau-Forschung für ihre Unterstützung bei den vorliegenden Arbeiten.

SCHRIFTTUM

- 1.) Abramski, C.: Die Anwendung der selektiven und petrographischen Aufbereitung zur Verbreiterung der Kokskohlengrundlage und zur Verbesserung der Koksbeschaffenheit., Glueckauf 91 (1955) S. 25/26, 714/28
- 2.) Amosov, I. L., I. V. Eremin, S. J. Sukhenko und L. S. Oshurkova: Calculation of Coking Charges on the Basis of Petrographic Characteristics of Coke., Koks u. Khimiya, 12 (1957) S. 9/12
- 3.) Buerstlein, E.: La preparation selective et petrographique des charbons en vue de leur cokefaction., Chal. et Ind. 35 (1954) S. 351/70
36 (1955) S. 14/28
- 4.) Echterhoff, H. und M.-Th. Mackowsky: Untersuchungen ueber die Vorgaenge im Koksofen., Glueckauf 96 (1960) S. 618/26
- 5.) Echterhoff, H. und W. Simonis: Der Einfluss des Koernungsaufbaues und der Fuellungsgewichte der Kokskohle auf die Kokseigenschaften., Im Druck 1963
- 6.) Eremin, J. V.: The Petrographic Characteristics of Coals in Relation to their use in Coking Industry., Trans. Fossil Fuel Inst. Vol. VIII. Acad. Sci. USSR (1959) S. 14/20
- 7.) Harrison, J. A.: Coal Petrography applied to Coking Problems., Proc. Ill. Mining Inst., 69th year (1961), S. 17/43
- 8.) Hirsch, P. B.: X-Ray scattering from coals., Proc. Roy. Soc. 226 (1954) S. 143/69
- 9.) Hoffmann, E. und A. Jenkner: Die Inkohlung und irhr Erkennung im Mikrobild., Glueckauf 98 (1932) S. 81/88
- 10.) Hoffmann, H. und F. L. Kuehlwein: Rohstoffliche und verkokungstechnische Untersuchungen an Saarkohlen., Glueckauf 71 (1935) S. 625/39, S. 657/65
- 11.) Mackowsky, M.-Th.: Methode d'etude des pates a coke et nouveaux resultats de recherches sur les problemes de la cokefaction., Ann. des Mines de Belgique (1962)
- 12.) Mackowsky, M.-Th.: Mikroskopische Untersuchungen zum Verkokungsvermoegen., Erdöl und Kohle 15 (1962) S. 441/45
- 13.) Marshall, C. E. und J. A. Harrison: Influence of "Fusain" Blends upon Coke Character of Illinois Coals., Illinois Geol. Survey, Reprinted Series 1962 Q
- 14.) Ritter, H. und G. Juraneck: Eine neue Methode zur Untersuchung und Beschreibung des Erweichungsverhaltens von Kohlen., Brennstoff-Chemie 41 (1960) S. 170/76

- 15.) Schapiro, N. und R. J. Gray: Petrographic Classification Applicable to Coals of all Ranks., Proc. Ill. Mining Inst., 68th year (1960) S. 83/97
- 16.) Schapiro, N., R. J. Gray und G. R. Eusner: Recent Developement in Coal Petrography: Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials., A.I.M.E. Proc. Vol. 20 (1961)
- 17.) Spackman, W.: The Maceral Concept and the Study of Modern Environments as a Means of Understanding the Nature of Coal., New York Acad. Sci., Ser. II, Vol. 20, No. 5, March (1958) S. 411/23
- 18.) van Krevelen, D. W., H. N. M. Dormans und F. J. Huntjens: Chemical Structure and Properties of Coal. XXII. Behaviour of Individual Macerals and Blends in the Andibert-Arnu Dilatometer., Fuel 38 (1959) S. 165/82

Proben	1	2	3	4	5	6
Flücht. Best. d. Einsatzkohle i. Gew.-% waf	37,1	32,2	29,9	23,7	20,6	15,1
5 - 3 mm	6,1	3,0	2,8	3,2	2,1	3,8
3 - 1 mm	7,3	3,8	3,0	5,6	3,0	4,9
1 - 0,5 mm	6,7	10,1	6,7	4,9	5,2	5,3
0,5 - 0,2 mm	5,7	4,6	4,3	4,9	5,2	9,0
0,2 mm	3,2	3,3	3,0	3,8	4,3	6,1

Abbildung-Nr. 1: Das Verhältnis R/I für die Einsatzkohlen zur Granularverkokung, aufgeteilt nach Siebstufen.