

**Термомеханохимическая  
оценка качества кокса**

*@Д. В. Мирошниченко, канд. техн. наук  
М.Л. Улановский (УХИН), канд. техн. наук  
Д. Г. Трегубов (Академия гражданской  
защиты Украины)*

Повышение требований металлургов к качеству кокса и стремление к снижению его расхода в производстве чугуна стимулируют разработку новых методов оценки физико-химических и термомеханических свойств кокса. Один из таких методов, разработанный в УХИНе, описан ранее [1, 2].

При осуществлении этого метода на испытываемую пробу кокса одновременно воздействуют тепловая энергия, механические нагрузки и окислительная газовая среда. В его основу положен принцип прямого электронагрева пробы кокса в режиме объемного микродугового разряда.

Разработчики предложили испытывать кокс как в среде диоксида углерода [3], так и в среде воздуха [4]. Для последнего варианта предложены следующие условия проведения эксперимента: навеска 200 г; крупность 6—10 мм; объемный расход окислителя 20-25 дм<sup>3</sup>/мин; температура испытания (изотермической газификации) 923 К. Кокс нагревают до режимной температуры со скоростью 490—510 К/мин с одновременной подачей воздуха. В процессе проведения термической обработки кокса в окислительной среде его подвергают механическому воздействию в барабане, вращающемся с частотой 30 мин<sup>-1</sup> в течение 45 мин. После испытания кокс рассеивают на сите 1 мм. Показатели качества кокса рассчитывают по формулам:

степень газификации, %

$$\Gamma = \frac{M_3 - M_2 - M_1}{M_3} \cdot 100; \quad (1)$$

термомеханическая прочность, %

$$\Pi = \frac{M_1}{M_3} \cdot 100; \quad (2)$$

средняя скорость истирания, мг/(г·мин)

$$\omega = \frac{M_3 - M_2 - M_1}{M_3} \cdot 100; \quad (3)$$

Здесь  $M_1, M_2$  — масса кокса крупностью соответ-

ственно  $>1$  и  $<1$  мм, г;  $M_3$  - исходная масса кокса, г;  $t$  – продолжительность испытания (вращения барабана), мин.

В процессе апробации метода было выявлено влияние ряда неучтенных ранее факторов, снижающих сходимость результатов. С целью более глубокой интерпретации данных и совершенствования методики изучены следующие ее аспекты [5,6]:

оптимальное количество испытываемой пробы;

температура проведения испытания промышленных и лабораторных коксов, а также выбор момента подачи окислительного агента;

рациональный режим выхода на температуру газификации;

обоснование продолжительности испытания;

природа лимитирующей стадии процесса газификации и механизм разрушения кокса при его испытании.

Для исследования были приготовлены усредненные пробы промышленного (I) и лабораторного (II) коксов:

	I	II
Технический анализ, %		
$A''$	11,3	12,2
$K$	1,11	1,86
$y_{Na}^G$	0,93	1,89
УЭС, Ом·см	0,079	0,142
$\epsilon'_{30}$ , Г/см <sup>3</sup>	1,973	1,867
г/см <sup>3</sup>	1,053	0,985
Пористость, %	46,6	46,2
Горючесть, с	120,0	75,0
Твердость, мг	102,5	84,3
Структурная прочность, %	92,6	89,2
$K_{30}$ , см <sup>3</sup> /(г·с)	0,23	0,27
Реакционная способность и термомеханическая прочность (по методу УХИНа):		
$\Gamma$ , %	24,1	27,5
$\Pi$ , %	68,3	64,3
мг/(г·мин)	0,706	1,902

Как видно, различие в качестве исходных шихт и условиях коксования обусловило более

или менее заметное отличие многих показателей состава и свойств испытанных коксов, а именно: повышенные зольность, сернистость, выход летучих веществ, удельное электросопротивление (УЭС), реакционная способность (по методу УХИНа и по ГОСТ 10089-89), средняя скорость истирания, горючесть, а также более низкие значения действительной и кажущейся плотности, структурная, абразивная и термомеханическая прочность лабораторного кокса в сравнении с промышленным.

#### *Обоснование оптимального количества испытываемой пробы*

Отбор пробы для испытания по массе или по объему - проблема, возникающая при исследовании зернистых и кусковых материалов. Ее решение определяется характером воздействия различных факторов на испытываемый материал.

В использованной методике значительное влияние на результаты испытания оказывает степень заполнения барабана коксом. Именно этот параметр в условиях распределенной подачи газообразного реагента по сечению барабана обуславливает режим газификации кокса, а следовательно, и интенсивность его истирания.

При испытании коксов (по массе), различающихся кажущейся плотностью, изменяется величина хорды осыпания, а следовательно, и величина механической работы разрушения. При испытании проб одинакового объема, но различной кажущейся плотности, массы проб коксов не равны, однако на результат эксперимента это существенного влияния не оказывает, поскольку скорость реакции газификации определяется не столько массой, сколько общей поверхностью частиц кокса, контактирующих с газом. Кроме того, равенство начального объема и крупности кокса обеспечивает сопоставимость условий протекания реакций, инициированных разрядами микродуг (плотность распределения разрядов в реакторе зависит от поверхности испытываемого материала). Различие же кажущихся плотностей промышленных и лабораторных коксов при равенстве исходных масс практически исключает сопоставимость результатов из-за изменения степени заполнения барабана: увеличение последней адекватно росту поверхности газифицируемого кокса, однако приводит к резкому ограничению возможности взаимного перемещения кусочков, т.е. к снижению эффекта механического воздействия.

Кроме того, большая степень заполнения барабана способствует снижению интенсивности конвективного теплообмена. При этом в объеме пробы формируются две основные температурные зоны: периферийная, в которой

частицы постоянно перемешиваются и интенсивно отдают тепло во внешнюю среду (и, следовательно, имеют более низкую температуру), и центральная, в которой перемешивания практически не происходит, а тепло аккумулируется. Поскольку термопара фиксирует температуру именно центральной зоны, ее показания близки к заданной температуре опыта, а усредненная по всему объему температура оказывается заниженной. При объеме пробы, близком к объему барабана, реализуются малоинтенсивные режимы газификации и механической обработки кокса. При степени заполнения барабана на 50—60% происходит интенсивное перемешивание и истирание кусочков кокса во всем объеме, что обуславливает более равномерное распределение температуры, но поскольку измерение производится в недостаточно плотном слое, термопара в большей степени отражает температуру не твердой, а газовой, т.е. более нагретой фазы.

С учетом изложенных соображений и результатов прямых экспериментов обоснован переход от испытания пробы постоянной массы (200 г) к испытанию пробы кокса постоянного объема (380 см<sup>3</sup>), соответствующего заполнению в свободной засыпи -70% объема барабана. Это обеспечивает стабильность испытания при достаточно широком диапазоне кажущейся плотности кокса.

#### *Выбор температуры испытания промышленных и лабораторных коксов и момента подачи окислительного агента*

По описанной в [4] методике подачу воздуха и нагрев начинают одновременно. Однако в условиях прямого электронагрева необходимое для достижения режимной температуры время зависит от степени упорядоченности молекулярной и надмолекулярной структуры кокса, а потому существенно различается: производственный кокс с более структурированным углеродным каркасом нагревается быстрее и дольше находится в требуемом изотермическом режиме, чем лабораторный (разница во времени составляет до 10 мин, т.е. до 20% от продолжительности испытания).

Экспериментально установлено, что значения многих показателей качества кокса отражают меньшую степень термической превращенности лабораторных коксов в сравнении с промышленными. Это относится к показателям УЭС, K<sub>T</sub> и др., что послужило основанием для специального изучения зависимости показателей РС и ТМП кокса от температуры.

Представленные на рис. 1 и 2 графики иллю-

стрируют близкую к линейной зависимость этих показателей в интервале 913—943 К.

Установлено, что значения РС промышленных и лабораторных коксов, измеренные при температуре соответственно 913 и 863 К при одинаковой продолжительности опыта 45 мин соотносятся примерно так же, как значения  $K_T$  этих же коксов, измеренные стандартизованным методом.

С учетом изложенного для оценки РС и ТМП промышленных и лабораторных коксов приняты значения температуры соответственно 913 и 863 К, с момента достижения которых начинали подачу воздуха в барабан и вели отсчет продолжительности опыта.

### Рациональный режим выхода на температуру газификации

В известном способе испытания [1,3] предусматривался нагрев кокса до достижения заданной температуры со скоростью 490—510 К/мин.

Экспериментально установлено, что в условиях прямого электронагрева обеспечить такой темп подъема температуры, а иногда и вообще нагреть кокс не удастся, если испытывать его образцы с повышенным электросопротивлением, например лабораторный кокс, полученный в 5-кг печи УХИНа.

Для расширения круга исследуемых объектов был разработан унифицированный режим нагрева кокса: поддержание постоянным (40 В) напряжения на токоподводах в период выхода на заданную температуру. При этом скорость нагрева оказывается переменной величиной, однако поскольку подачу воздуха начинают только с момента выхода на постоянную температуру, темп ее достижения практически не влияет на результаты испытания.

### Обоснование продолжительности испытания и определяемые показатели

Для выбора оптимальной продолжительности испытания были поставлены опыты с варьированием времени газификации от 30 до 60 мин. Анализ графика (рис. 3) приводит к заключению, что при 30 мин степень газификации кокса невелика (~10%), а при 60 мин – высока (30—40%), если за критерий оптимальности принять величину 20 – 25%, соответствующую степени газификации кокса в доменной печи [7]. При продолжительности опыта 45 мин и установленных температурах испытания промышленного и лабораторного коксов можно достичь примерно такой степени газификации.

При разработке и освоении метода УХИНа определяли показатели  $\Gamma$ ,  $\Pi$  и  $\omega$ , рассчитываемые по уравнениям (1) - (3).

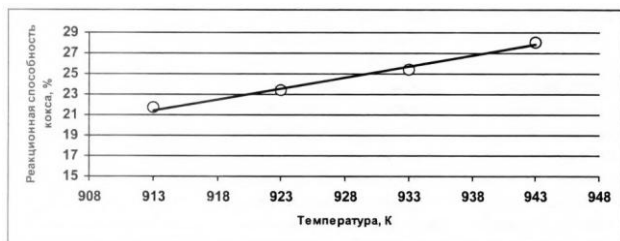


Рис. 1. График зависимости реакционной способности кокса от температуры опыта

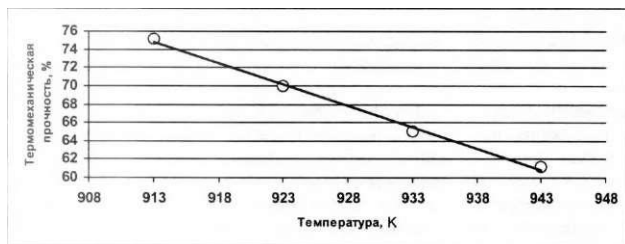


Рис. 2. График зависимости термомеханической прочности кокса от температуры опыта

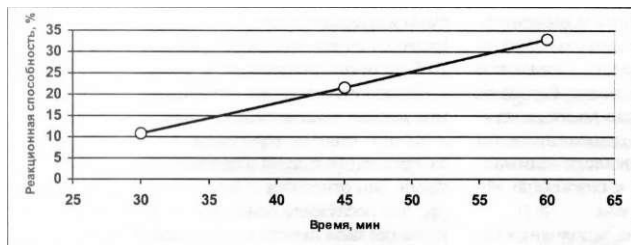


Рис.3. График зависимости реакционной способности кокса от продолжительности опыта

По аналогии с распространенным в мировой практике способом испытания кокса по методу фирмы «Ниппон Стил» целесообразно показателю степени газификации ( $\Gamma$ ) использовать как эквивалент реакционной способности кокса с соответствующим обозначением РС, а показатель прочности (П) – как эквивалент термомеханической прочности ТМП, при этом способ расчета величин РС и ТМП остается прежним.

Что касается показателя средней скорости истирания ( $i$ ), то для единообразия обозначений и размерностей, а также с учетом унифицированной продолжительности испытания ( $t = \text{const}$ ) целесообразно обозначать его русской буквой И (истираемость) и рассчитывать в процентах по формуле:

$$И = \frac{M_2}{M_3} \cdot 100, \quad (3a)$$

сохраняя принятые в (3) обозначения.

В работе [5] приведены сопоставительная оценка точностных характеристик известных методов определения реакционной способности кокса по ГОСТ 10089-89 (показатель  $K_r$ ), по проекту стандарта ISO/DIS 18894 (показатель  $CRI$ ) и по методу УХИНа (показатель РС).

*Природа лимитирующей стадии процесса газификации и механизм разрушения кокса при его испытании*

Скорость гетерогенного процесса в целом могут лимитировать внешняя диффузия, внутренняя диффузия или собственно химическая реакция [8]. В первых двух случаях результаты не содержат информации о механизме и кинетике реакции взаимодействия углерода с окислителем, однако характеризуют не менее важные

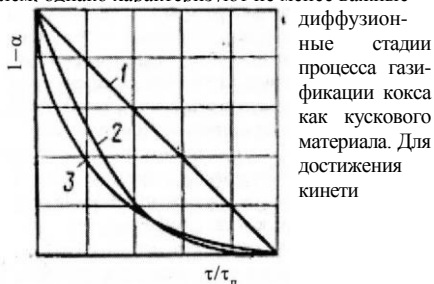


Рис.4. Теоретическая зависимость доли превращенного твердого реагента от продолжительности газификации при лимитировании процесса скоростью: 1 - внешней диффузии; 2 - химической реакции; 3 - внутренней диффузии [13]

ческого режима протекания процесса необходимо обеспечить настолько высокие скорости физических процессов диффузии и массопереноса, чтобы они многократно превосходили скорость собственно химического акта взаимодействия реагентов.

В технической литературе [9-12] и учебных пособиях [13, 14] описаны экспериментальные приемы ускорения физических процессов – такие, как уменьшение размера частиц и величины навески, увеличение скорости газа-окислителя и др.

В экспериментальной работе использовали доменный кокс, который в виде кусочков крупностью 6-10 мм газифицировали при 913 К воздухом (25л/мин) в течение  $\tau = 15, 30$  и 45 мин.

Степень превращения твердого реагента за время  $\tau$  определяли по убыли исходной массы кокса и по известным формулам рассчитывали время полного превращения  $\tau_n$  для каждого из возможных режимов газификации [13]:

$$\tau_n = \tau / \alpha(\tau); \quad (4)$$

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - 3(1 - \alpha(\tau))^{2/3} + 2(1 - \alpha(\tau))}; \quad (5)$$

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - (1 - \alpha(\tau))^{1/3}}; \quad (6)$$

Уравнения (4)–(6) описывают процесс газификации в режимах соответственно внешней диффузии, внутренней диффузии и в кинетическом режиме.

На рис. 4 представлены графики теоретической зависимости  $1 - \alpha = f(t)$ , соответствующие уравнениям (4), (5) и (6).

Один из способов определения природы лимитирующей стадии состоит в сравнении теоретической зависимости с экспериментальной – степени превращения исходного твердого реагента от продолжительности газификации.

В табл. 1 представлены полученные экспериментальные данные, а на рис.5 приведен график, соответствующий их описанию по уравнению (4).

Значения  $\tau_n$  рассчитанные по уравнению (4) для  $\tau$  исследованного интервала 15-45 мин, отклоняются от средней величины (309,7) меньше,

**Таблица 1**

Продолжительность опыта $\tau$ , мин	a, %	$\tau_n$ (мин) при расчете по уравнениям		
		(4)	1 (5) 1	(6)
15	4,80	312,5	19111,7	922,3
	4,85	309,3	18715,4	909,1
30	9,70	309,3	9147,1	896,0
	9,60	312,5	9343,1	909,1
45	14,75	305,1	5789,3	868,7
	14,55	309,3	5955,5	881,3

чем результаты параллельных измерений при одном и том же  $\tau$ , т.е. статистически величина  $\tau_n$  остается постоянной, тогда как рассчитанные по уравнениям (5) и (6) ее значения снижаются с увеличением  $\tau$ .

Построенный по средним для каждого  $\tau$  значениям  $1 - \alpha$  график (см. рис. 5) аппроксимируется отрезком прямой, т.е. соответствует теоретическому описанию степени превращения вещества при внешнедиффузионном режиме. Дополнительным подтверждением именно такого режима газификации можно считать результаты опытов с варьированием скорости газового потока и крупности кокса.

При одинаковых значениях крупности кокса (6–10 мм), продолжительности (45 мин) и температуры газификации (913 К) снижение расхода (15 вместо 25 л/мин) и соответственно – скорости воздуха обусловило снижение степени превращения кокса с 14,65 до 12,08%. Следует отметить, что этот эффект получен в условиях пересыпающегося слоя кокса, поэтому влияние снижения скорости проявилось в меньшей степени, чем могло бы быть при обтекании газом неподвижного слоя твердого реагента.

В опыте с использованием кусочков кокса крупностью 5–7 вместо 6–10 мм при прочих равных условиях степень превращения кокса увеличилась незначительно (на 3,3%, отн. при снижении среднего размера кокса на 25%, отн.), т.е. скорость газификации лимитируется не столько скоростью диффузии газа в объем, сколько к поверхности кусочков кокса, т.е. внешней диффузией.

В отличие от кинетического режима газифи-

кации, при котором константа скорости химической реакции экспоненциально возрастает с повышением температуры (в 2–4 раза на каждые  $10^\circ$ ), для диффузионного режима наблюдается более слабая зависимость скорости от температуры (пропорционально примерно  $T^{1/2}$ ) [13].

Для значений температуры 893; 903; 913; 923 и 933 К по результатам опытов с  $\tau=15$ ; 30 и 45 мин рассчитывали значения константы скорости по уравнению реакции 1-го порядка:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \left( \frac{a}{a - \alpha} \right). \quad (7)$$

Здесь  $a$  – количество вещества в начале процесса.

Соответственно указанным значениям температуры, значения константы составили ( $\text{мин}^{-1}$ ): (3,020; 3,654; 3,360; 4,510 и 4,810)· $10^{-3}$ .

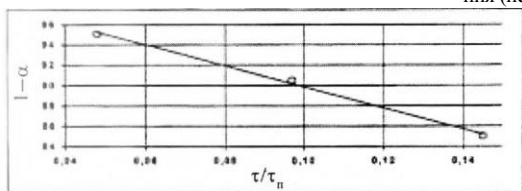
График рис.6 иллюстрирует близкую к линейной зависимость  $k=f(T^{1/2})$ . Это подтверждает диффузионную природу лимитирующей стадии газификации кокса в условиях эксперимента, а значения константы в уравнении (7) при этом приобретают смысл коэффициента диффузии.

С целью изучения механизма разрушения кокса анализировали гранулометрический состав остатка кокса в барабане и мелкого класса крупности в сборнике подрешетного продукта. Установлено, что после газификации кокса в барабане остается >80% кусочков крупнее 6 мм и >90% – крупнее 3 мм, а в составе мелочи (< 1 мм) 90% класса крупности <0,5 мм, в том числе 65% частиц <0,25 мм.

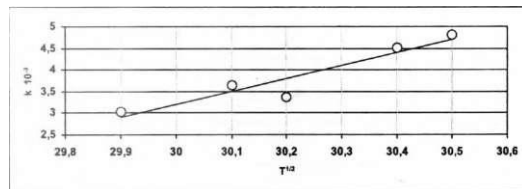
Очевидно, что механизм разрушения кокса преимущественно носит характер диспергирования (истирания) поверхностного слоя, модифицированного воздействием окислителя. Более глубокие слои при газификации кокса в режиме внешнедиффузионного торможения в меньшей степени подвержены химическому воздействию, что подтверждается характером изменения зольности исходного и газифицированного коксов (табл. 2).

Данные этой таблицы согласуются с представлениями о преимущественно внешнедиффузионном режиме газификации кокса: наибольшему озолению подвергается поверхностный слой, тогда как скорость диффузии молекул окислителя в более глубокие слои кусочков кокса значительно меньше.

В работе [15] при испытании кокса по методу «Ниппон Стал» также была ус-



Р и с. 5. График зависимости степени превращения от продолжительности испытания кокса



Р и с. 6. График зависимости коэффициента диффузии от температуры

Таблица 2

Класс крупности, мм	A%, %	Коэффициент озолоения
6-10 (исх)	11,1	-
>6 (обработанный)	13,7	1,23
<1	24,6	2,22

тановлена диффузионная природа лимитирующей стадии газификации кокса крупностью 19-22,4 мм диоксидом углерода при 1373 К.

Что же касается механизма разрушения при испытании кокса в барабане после реакции с CO<sub>2</sub>, то и в этом методе, как и в методе УХИНа, происходит диспергирование газифицированного поверхностного слоя кокса. Об этом, как нами установлено, свидетельствует содержание в составе подрешетного продукта (<10 мм) после испытания кокса в барабане преимущественно мелких и пылевидных частиц (<0,5 и <0,25 мм соответственно 75 и 53%). При этом при зольности кокса до испытания 11,2% после газификации и механической обработки в барабане зольность кокса крупностью <1 мм составила 21,4%, а >10 мм 13,4%.

Установлена взаимосвязь измеренных по методу УХИНа показателей РС и ТМП кокса со степенью молекулярной упорядоченности его структуры: кокс из трамбованной шихты, имеющий более упорядоченную структуру, чем кокс из насыпной шихты, характеризуется меньшей реакционной способностью и большей термомеханической прочностью [16, 17].

В работе [17] показатели качества кокса, включая его характеристику по методу УХИНа, сопоставлены с показателями работы доменной печи.

Установлено, что в ряду значений РС 27,70; 18,34; 16,75 и значений ТМП 62,42; 77,67; 80,96 кокса соответствуют величины производительности доменной печи по чугуну 1311; 1414 и 1480 т/сут и удельного расхода кокса 806; 730 и 712 кг/т чугуна. Поскольку в доменных плавках [17] использовали коксы, полученные из трамбованной и насыпной шихт, представляется целесообразным проведение опытных доменных плавков с участием коксов только из насыпных шихт разных составов, свойств, условий подготовки и коксования и выявление влияния качества кокса по показателям РС и ТМП, определенным термомеханохимическим методом УХИНа.

#### Выводы

1. Установлено, что при определении показателей реакционной способности и термомеханической прочности кокса по методу УХИНа газификация кокса протекает в диффузионном

режиме, т.е. скорость ее лимитируется скоростью диффузии молекул окислителя к поверхности и в объеме кусочков кокса; механизм разрушения состоит преимущественно в диспергировании поверхностных слоев кусочков кокса, подвергающихся наиболее сильно химическому воздействию газа-окислителя.

2. Научный и практический интерес представляет наработка и испытание опытными доменными плавками кокса, полученного из насыпных шихт в различных условиях и в силу этого имеющего различное качество при оценке термомеханохимическим методом.

#### Список литературы.

1. Склад М.Г., Слободской С.А. Электротермический метод комплексной оценки свойств доменного кокса // Кокс и химия. 1996. № 11. С. 18, 19.
2. Склад М.Г., Данг В.Х. Методы комплексной оценки свойств кокса как доменного топлива // Кокс и химия. 1990. № 6. С. 48-51.
3. А.с. 1651546 СССР. Способ определения прочности кокса и устройство для его осуществления / С.А.Слободской. М.Г.Склад // БИ. 1991. № 19. С. 223.
4. Разработка и внедрение методики определения дополнительных показателей металлургических свойств кокса / С.А.Слободской, М.С.Шенцовицкий // Гос. пат. № 01910052324. - Харьков, 1991. - 19 с.
5. Мирошченко Д.В., Треубое Д.Г., Улановский М.Л. и др. Некоторые аспекты определения реакционной способности и термомеханических свойств кокса // Углекимический журнал (Украина). 2004. № 1-2. С.28-34.
6. Улановский М.Л., Мирошченко Д.В., Сербин О.И. Кинетика газификации и механизм разрушения кокса при его испытании по методу УХИНа // Там же. 2004. № 3-4. С. 61-64.
7. Arendt P., Rohde W., Waimann R. Ironmak. Conf. Proceed. 1985. V. 44. P. 207-216.
8. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - М.: Наука, 1967. - 492 с.
9. Аероскин А.А., Святей И.Е. Пористая структура кокса и его реакционная способность // Кокс и химия. 1967. № 2. С. 13-19.
10. Еркин Л.И., Зоткин В.П. Теоретические основы разработки способов определения реакционной способности и термомеханической устойчивости кокса (Обзор) // Кокс и химия. 1991. № 7. С. 17-21.
11. Улановский М.Л. О методе проведения и анализе результатов кинетических исследований пиролиза угля // Кокс и химия. 1995. № 3. С. 2-6.
12. Бодырев В. В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. — Изд. Томского университета. 1958. - 322 с.
13. Кутепов А.М., Бондарева Т.Н., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология: Учеб. для техн. вуз. - М.: Высшая школа, 1985. — 448 с.
14. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии: Учеб. пос. для хим.-технол. спец. вузов. 6-е изд., перераб. и доп. — М.: Высшая школа, 1991.- 527 с.
15. Афанасьев А.С., Коновалова Ю.В., Тагарин Г. и др. Оценка качества доменного кокса // ХТТ. 2003. № 3. С. 47-58.
16. Васильев Ю.С., Кузиченко В.М., Лобов А.А. и др. Десять лет технологии коксования трамбованных шихт... // Углекимический журнал. 2004. № 1-2. С. 19-22.
17. Чуб В.Е., Кривонос В.В., Дзекунос С.Н. и др. Успешная работа коксовой батареи при использовании технологии коксования... // Кокс и химия. 2000. № 12. С. 14-18.