

тографических исследований, подтверждают сделанные ранее выводы о появлении значительных структурных изменений в твердых продуктах пиролиза угля только в интервале температур 300-600 °С. До температуры 300 °С эффективная энергия активации изменяется в пределах 71,1-86,5 кДж/моль, что свидетельствует об однонаправленности протекания процесса термодеструкции в этом температурном интервале.

После 300 °С происходит интенсивное разложение твердого остатка, его спекание в полукок и при температуре 600 °С и выше энергия активации сначала снижается у проб, отобранных при температурах 620-800 °С, а затем постепенно возрастает, достигая при термодеструкции кокса такой же величины, как и у исходной шихты.

Библиографический список

1. Власов Г.А., Чуищев В.М., Барский В.Д., Рудницкий А.Г. Изменение структуры и свойств твердой фазы в процессе коксования. 1. По данным технического и элементного анализов // УглеХимический журнал. - 2004. - №1-2 - С.21-25.
2. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. - М.: Недра, 1975. -158 с.

3. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. - Киев: Наукова думка, 1988. -192 с.

4. Ларина Н.К., Миесерова О.К., Скрипченко Г.Б. Применение ИК-спектроскопии для расчета структурных параметров бурых углей и продуктов их термообработки // Химия твердого топлива. - 1978. - № 2. - С. 42-50.

5. Дехант П., Дац Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. - М: Химия, 1976. -472 с.

6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. -590 с.

7. Прикладная инфракрасная спектроскопия / Под ред. Д. Кендала -М.: Мир, 1970. -376 с.

8. Скляр М.Г., Тютюнников Ю.Б. Химия твердых горючих ископаемых. Лабораторный практикум. - Киев: Вища школа, 1985. -247 с.

9. Барский В.Д., Рубчевский В.Н. Элементы теории процесса коксования. 2. Математическая модель взаимодействия угольной частицы с потоком теплоты // Кокс и химия. -1999. -№2. -С. 8-15.

10. Веселовский В.С., Виноградова Л.Н., Орлеанская Л.Л., Теропозосова Е.А. Физические основы самовозгорания угля и руд. —М.: Наука, 1972. -160 с.

Рукопись поступила в редакцию 07.11.2003

УДК 543.878

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОКСА

© 2004 Мирошниченко Д.В.,
Трегубов Д.Г., к.т.н., Улановский М.Л., к.т.н.,
Макаренко О.Б. (УХИИ)

Модифицирована методика определения реакционной способности и термомеханических свойств кокса в условиях одновременного термического, механического и химического воздействия. По усовершенствованной методике для испытания используют пробу кокса крупностью 6-10 мм, объемом 380 см³; газифицирующий агент – кислород воздуха, объемный расход воздуха 20-25 дм³/мин. Нагрев до режимной температуры производится при постоянном напряжении 40 В: начало подачи воздуха – в момент достижения температуры 590 и 640 °С при испытании, соответственно, лабораторных и промышленных коксов; продолжительность газификации 45 мин.

The procedure of determination of coke reactivity and thermomechanical properties was modified using both thermal, mechanical and chemical actions. According to the modified procedure coke of 6-10 mm and a volume of 380 cm³ is tested with a gasifying agent (air) at a rate of 20-25 dm³/min supplied at 590 °С and 640 °С when testing laboratory and industrial cokes. Heating to a rated temperature is made at a constant voltage (40 V).

Ключевые слова: кокс, реакционная способность, термомеханические свойства.

Известно, что эффективность работы доменных печей во многом определяется качеством кокса. Одними из основных требований к металлургическому коксу являются низкая реакционная способность (РС) и высокая термомеханическая прочность (ТМП) [1,2].

Известно много способов определения высокотемпературных свойств кокса. В работе [3] рассмотрены сходство и различия этих способов и их аппаратного оформления. Среди них выделяется разработанный в УХИНе электротермический способ, достоинства которого были отмечены в работах [4-6].

Согласно этому способу на испытуемую пробу кокса одновременно воздействуют высокая температура, окислительная газовая среда и механические нагрузки. В его основу положен принцип прямого электронагрева пробы кокса в режиме объемного микродугового разряда. Кокс испытывают в среде диоксида углерода [7] или воздуха [8]. В последнем варианте предложены следующие условия проведения опыта: навеска 200 г, крупность 6-10 мм, объемный расход окислителя 20-25 $\text{дм}^3/\text{мин}$, температура испытания (изотермическая газификация) 650 °С. При этом кокс нагревают до режимной температуры 650 °С со скоростью 220-240 °С/мин и одновременно подают воздух. В процессе термической обработки кокса в окислительной среде его подвергают механическим воздействиям в барабане, вращающемся с частотой 30 мин^{-1} в течение 45 мин. После испытания кокс рассеивают на сите с размером отверстий 1 мм. Показатели качества кокса рассчитывают по формулам:

степень газификации:

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

термомеханическая прочность, %

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

средняя скорость истирания, мг/(г·мин)

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

где M_1 - масса кокса крупностью >1 мм, г;

M_2 - масса кокса крупностью <1 мм, г;

M_3 - масса исходной пробы кокса, г;

t - продолжительность испытания (вращения барабана), мин.

По мнению авторов метода, достигается 20-25 % степень газификации кокса со средней величиной реакционной способности как в доменной печи [9].

Данная работа направлена на совершенствование методики выполнения измерений (МВИ) с целью ее упрощения, повышения точности, достоверности и сходимости результатов.

Изучали следующие аспекты методики:

1. Способ подготовки пробы и ее оптимальное количество.
2. Выбор кислорода воздуха в качестве газифицирующего агента.
3. Температура проведения испытания для промышленных и лабораторных коксов. Выбор момента подачи окислительного агента.
4. Рациональный режим выхода на заданную температуру газификации.
5. Начальная температура камеры: «холодный» или «горячий» режимы.
6. Продолжительность испытания.

Для исследования были приготовлены усредненные пробы промышленного и лабораторного коксов", (табл. 1.)

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что различие качества исходных шихт и условий коксования обусловили 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 действительная и кажущаяся плотность, структурная, абразивная и термомеханическая прочность лабораторного кокса, по сравнению с промышленным.

Способ подготовки пробы и ее оптимальное количество

Отбор проб для испытания по массе или по объему - проблема, возникающая при исследовании зернистых материалов и по-разному решаемая в рамках различных методик. Выбор определяется для каждой (МВИ) отдельно и базируется на характере влияния на материал различных факторов в процессе испытания.

В нашем случае кокс подвергается воздействию термических и механических нагрузок в процессе взаимодействия с газообразным реагентом. Разрушение кокса в ходе газификации, в основном, носит характер диспергирования поверхностного слоя его зерен. Об этом свидетельствует содержание в подрешетном продукте после испытания до 90 % частиц крупностью менее 0,5 мм.

Значительное влияние на результаты испытания оказывает степень заполнения барабана коксом. Именно этот параметр в условиях распределенной подачи газообразного реагента по сечению барабана определяет степень газификации и, следовательно, интенсив-

* Лабораторный кокс получали в 5-кг печи УХИНа по методике, описанной в [10]

ность истирания кокса которая зависит от длины пути, пройденного им по хорде осыпания за время опыта.

При испытании коксов, взятых по массе, но различающихся кажущейся плотностью, длина хорды осыпания различна и, следовательно, величина механической работы разрушения также различна.

При испытании проб одинакового объема, но разной кажущейся плотности, массы коксов не равны, однако на результат эксперимента это не оказывает существенного влияния, поскольку скорость газификации определяется не столько массой, сколько общей поверхностью частиц кокса, контактирующих с газом. При этом диапазон масс кусочков кокса незначительно влияет на величину механических усилий, возникающих при их пересыпании. Кроме того, единый начальный объем кокса обеспечивает одинаковые условия протекания реакций, инициированных разрядами микродуг (плотность распределения разрядов в реакторе зависит от площади поверхности испытуемого материала).

С другой стороны, широкий диапазон кажущихся плотностей промышленных и лабораторных коксов при испытании равных по массе проб практически исключает сопоставимость результатов, поскольку степень

загрузки барабана варьируется от 55 до 80 %. В последнем случае увеличивается площадь поверхности реагирующих кусочков кокса за счет увеличения их числа, но резко ограничивается возможность их взаимного перемещения, т.е. ограничивается механическое воздействие.

Кроме уменьшения пути пересыпания частиц засыпки, большая степень заполнения барабана снижает интенсивность теплообмена в объеме пробы. При этом формируются две зоны теплообмена: периферийная, в которой частички постоянно перемешиваются и интенсивно отдают тепло во внешнюю среду (следовательно, имеют более низкую температуру), и центральная, в которой перемешивание практически не происходит, а тепло аккумулируется. Термопара, предусмотренная МВИ, фиксирует температуру именно центральной зоны, и когда ее показания близки к заданной температуре опыта, усредненная по всему объему температура оказывается заниженной. При объеме пробы, близком к объему барабана, происходят малоинтенсивные режимы газификации и механической обработки кокса.

Таблица 1

Характеристика исследованных коксов

Вид кокса	Результаты технического анализа, %			УЭС, Ом·см	$d_{н.}, \text{г/см}^3$	$d_{к.}, \text{г/см}^3$	Пористость, %	Горючесть, с	Твердость, мг	Структурная прочность, %	Км, см ³ /г·с (ГОСТ 10089-89)	Термомеханические свойства (по методу УХИНа)		
	A ^d	S ^d _t	V ^{daf}									РС, %	ТМП, %	W _г , мг/г·мин
Промышленный	11,3	1,11	0,93	0,079	1,973	1,053	4,6	120	102,5	92,6	0,23	24,1	68,3	0,706
Лабораторный	12,2	1,86	1,89	0,142	1,867	0,985	4,7	75	84,3	89,2	0,27	27,5	64,3	1,902

При степени заполнения барабана на 50-60 % происходит интенсивное перемешивание и истирание кокса. что обуславливает более равномерное распределение температуры, но поскольку измерение производится в недостаточно плотном слое, фактическая температура среды оказывается завышенной. В этих условиях по мере разрушения кокса термопара во все возрастающей степени фиксирует температуру скорее газовой, а не твердой фазы.

С учетом изложенного и результатов экспериментов для проведения испытания был принят объем пробы кокса, равный 380 см³, соответствующий полностью примерно 70 % объема барабана в свободной засыпке, что обеспечивает стабильное поддержание заданных условий проведения испытания при достаточно широком диапазоне показателей качества коксов и, прежде всего, его кажущейся плотности.

Выбор кислорода воздуха в качестве газифицирующего агента

Авторы [7] для оценки свойств кокса рекомендовали использовать диоксид углерода в качестве газифицирующего агента. Это вызывает необходимость транспортировать и обслуживать баллоны высокого давления и соответствующие редуцирующие устройства, а также поддерживать температуру опыта на уровне 1000 °С. Удобнее оценивать качество кокса, реагирующего с кислородом воздуха, что упрощает аппаратное оформление и позволяет проводить испытания при температуре 600-650 °С. Результаты испытаний промышленных коксов по соответствующим методикам описаны ранее [5]. Однако реакции углерода кокса с CO₂ и O₂ имеют свои особенности: различные энергии активации, тепловые эффекты. Минеральные компо

ненты оказывают различное влияние на скорость газификации кокса под действием CO_2 и O_2 .

Экспериментально установлено, что в кислородной среде возрастает степень газификации углерода в объеме кусков кокса, тогда как в среде CO_2 реакция протекает, в основном, на их поверхности [11].

Тем не менее, по данным [12] константа скорости реакции кокса с кислородом воздуха при температуре 640°C имеет примерно такое же значение, как и при реакции с диоксидом углерода при 1000°C , что позволяет сопоставить результаты опытов, проведенных с разными окислителями.

Учитывая вышеизложенное, предпочтительнее вести испытание кокса в воздушной среде.

Температура проведения испытания промышленных и лабораторных коксов. Выбор момента подачи окислительного агента

Температура проведения испытания и момент подачи окислительного агента являются факторами, влияющими на степень газификации кокса в процессе анализа. По описанной в [8] методике подачу воздуха и нагрев начинали одновременно, не учитывая, что необходимое для достижения режимной температуры время для коксов с разной степенью упорядоченности молекулярной и надмолекулярной структур существенно различается: промышленный кокс с более структурированным углеродным каркасом нагревается быстрее и дольше находится в требуемом изотермическом режиме, чем лабораторный (разница во времени доходит до 10 мин).

Для большей сопоставимости результатов испытаний отсчет продолжительности опыта стали вести с момента достижения коксом режимной температуры и с этого же момента начинали подачу воздуха для газификации кокса.

Экспериментально установлено, что величины многих показателей качества кокса отражают меньшую степень термической превращенности лабораторных коксов в сравнении с промышленными. Это относится к действительной плотности, УЭС, реакционной способности (по ГОСТ 10089).

Вместе с тем при определенном соотношении температур газификации величины РС производственного кокса оказывались выше, чем лабораторного, что противоречило результатам других методов анализа и послужило основанием для специального изучения зависимости показателей РС и ТМП кокса от температуры.

Представленные на рис. 1-3 графики иллюстрируют близкую к линейной зависимость этих показателей в интервале температур 640 - 670°C .

Установлено, что РС промышленных и лабораторных коксов, измеренные при температурах, 640 и 590°C и одинаковой продолжительности опыта (45 мин), соотносятся примерно так же, как РС этих же коксов, измеренные стандартным методом (табл. 1).

С учетом вышеизложенного для оценки РС промышленных и лабораторных коксов по методу УХИНа приняты температуры соответственно 640 и 590°C .

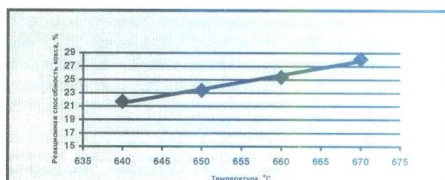


Рис.1. График зависимости реакционной способности кокса от температуры опыта

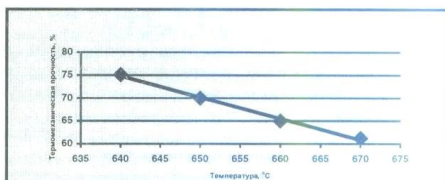


Рис.2. График зависимости термомеханической прочности кокса от температуры опыта

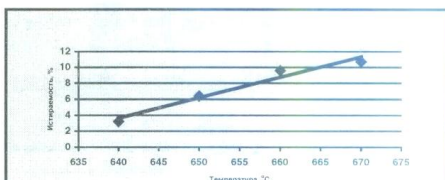


Рис.3. График зависимости истираемости кокса от температуры опыта

Рациональный режим выхода на заданную температуру газификации

В описанном ранее способе испытания предусматривался нагрев кокса до заданной температуры со скоростью 220 - $240^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Экспериментально установлено, что в условиях прямого электронагрева обеспечить такую скорость подъема температуры не удастся, если испытывать образцы с повышенным электросопротивлением, например, кокс, полученный в 5-кг печи УХИНа и имеющий менее упорядоченную молекулярную структуру.

Чтобы повысить информативность результатов испытаний и расширить круг исследуемых объектов, был разработан унифицированный режим нагрева кокса с различным УЭС, сущность которого состоит в поддержании постоянного напряжения ($U = 40$ В) в период выхода на заданную температуру. При этом скорость нагрева оказывается переменной величиной, однако, поскольку подачу воздуха для газификации начинают только с момента достижения постоянной температуры (изотермический режим), скорость ее достижения практически не влияет на результаты испытания.

Начальная температура камеры: «холодный» или «горячий» режим

Анализ результатов испытания коксов по методу УХИНа привел к заключению о систематических расхождениях между величинами показателей, определяемых в первом («холодном») и последующих («горячих») опыта. Имеется в виду начальная температура реакционной камеры перед загрузкой, равная, соответственно, примерно 20 и 150 °С (табл. 2, 3).

Скорее всего, тепло, аккумулированное в ходе первого опыта, оказывало влияние на распределение температур в объеме кокса, испытываемого в последующих опытах.

Таблица 2

Промышленные коксы

Опыт	РС, %		ТМП, %	
	Холодный режим (а)	Горячий режим (б)	Холодный режим (а)	Горячий режим (б)
1	20,5	21,3	76,4	75,5
2	20,2	21,2	76,6	75,5
3	20,9	22,2	75,9	74,5
4	20,0	21,4	77,1	75,6
5	20,1	21,7	76,8	75,1
Среднее	20,3	21,6	76,6	75,2
Коэффициент пересчета от (б) к (а)	1,06		0,98	

Таблица 3

Лабораторные коксы

Опыт	РС, %		ТМП, %	
	Холодный режим (а)	Горячий режим (б)	Холодный режим (а)	Горячий режим (б)
1	27,8	30,4	62,1	59,2
2	27,5	29,3	62,6	60,5
3	28,1	29,8	61,5	59,5
4	27,6	29,2	62,3	60,4
5	28,7	29,5	60,4	59,3
Среднее	27,9	29,6	61,8	59,8
Коэффициент пересчета от (б) к (а)	1,06		0,97	

Как видно из табл. 2 и 3, различие величин показателей РС и ТМП не очень значительно и может быть устранено пересчетом на одинаковые условия («холодные»). Тем не менее, рекомендуется охлаждать реактор перед началом последующего опыта до температуры ниже 100 °С, что нивелирует различие результатов измерений в двух последовательных опытах и позволяет выполнять измерения с погрешностью, не превышающей допустимую для двух измерений в «холодных» режимах.

Продолжительность испытания

Для выбора оптимальной продолжительности испытания были поставлены опыты с варьированием времени газификации от 30 до 60 мин (рис.4). Анализ зависимости РС от продолжительности испытания приводит к заключению, что при 30 мин степень газификации кокса весьма ограничена (около 10 %), а при 60 - весьма высока (30-40 %), если за критерий оптимальности принять величину 20-25 %, соответствующую степени газификации кокса в доменной печи. Такая величина РС достигается при продолжительности опыта 45 мин при установленных в МВИ температурах испытания промышленного и лабораторного коксов.

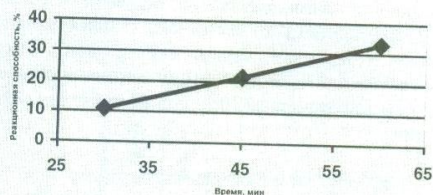


Рис.4. График зависимости реакционной способности кокса от продолжительности опыта

Определяемые показатели и оценка погрешности измерений

При разработке и освоении способа предлагалось определять показатели степени газификации Г, термомеханической прочности П и средней скорости истирания W, по ур. (1)-(3).

По аналогии с распространенным в мировой практике способом испытания кокса по методу фирмы «Ниппон Стиль» целесообразно показателем степени газификации Г использовать как эквивалент реакционной способности кокса с обозначением РС, а показатель прочности П — как эквивалент термомеханической прочности ТМП, причем способ расчета величин РС и ТМП остается прежним.

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

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

Для оценки погрешности определения показателей качества кокса по разработанной методике было проведено 10 параллельных испытаний промышленного и 5 параллельных испытаний лабораторного коксов.

Полученные результаты представлены в табл.4, где в табл. 4 \bar{X} - среднеарифметическое значение результатов измерения в серии из n испытаний;

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} - \text{выборочное среднеквадратиче}$$

ское отклонение результатов измерений;

$d = 2,77 \cdot S$ - допустимые расхождения между результатами двух параллельных измерений. Для вероятной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 4

Испытания промышленных и лабораторных коксов

Опыт	РС, %	ТМП, %	И, %
1	21,3/30,4*	74,7/59,2	4,0/10,8
2	21,2/29,3	75,6/60,5	3,2/10,2
3	22,2/29,8	74,5/59,5	3,3/11,1
4	21,4/29,2	75,6/60,4	3,0/10,7
5	21,7/29,5	75,1/59,3	3,2/10,6
6	21,1/-	76,0/-	2,9/-
7	21,9/-	75,1/-	3,0/-
8	21,8/-	74,9/-	3,3/-
9	22,1/-	74,0/-	3,9/-
10	22,0/-	74,0/-	4,0/-
Точностные характеристики			
\bar{X}	21,7/29,6	75,0/59,8	3,3/10,7
S	0,40/0,48	0,67/0,62	0,1/0,3
d	1,1/1,3	1,9/1,7	0,4/0,3

* В числителе – значение показателей для промышленных, в знаменателе – для лабораторных коксов.

Целесообразно сопоставить величины допустимых расхождений результатов параллельных измерений d (повторяемость) по уточненной методике УХИНа и по двум наиболее распространенным в Украине методам определения РС и ТМП кокса, а именно: K_m (ГОСТ 10089-89) и CRI и CSR (проект ISO/DIS 18894). В табл. 5 представлены абсолютные и относительные величины допустимых значений повторяемости параллельных измерений.

Данные табл.5 свидетельствуют, о том, что комплексная методика определения реакционной способности и термомеханической прочности кокса, разработанная и усовершенствованная в УХИНе, обеспечивает лучшую сходимость получаемых результатов, чем другие известные методы, используемые для этой цели.

Таблица 5

Допустимое расхождение	Допустимые погрешности измерений		
	Метод		
	УХИНа	ГОСТ 10089-89	ISO/DIS 18894
Абсолютное*	1,1 %/1,9 %	0,02 мл/г,с /-	3,0 %/3,0
Относительное**	% 4,4 %/2,7 %	6,7 %/	8,6 %/5,5 V,

*В числителе величина показателей реакционной способности, в знаменателе – термомеханической прочности;

** Относительные величины введены из-за несопоставимости абсолютных средних значений величин показателей качества кокса, принятых равными: РС 25 %; ТМП 70 %*; K_m 0,3 мл/г-с; CRI 35 %; CSR 55 %.

Выводы

1. Разработанная в УХИНе методика определения реакционной способности и термомеханической прочности кокса при одновременном термическом, механическом и химическом воздействии усовершенствована на основе экспериментального и научного обоснования следующих условий испытания: объем пробы кокса крупностью 6-10 мм - 380 см³; газифицирующий агент – кислород воздуха при объемном расходе 20-25 дм³/мин; нагрев до режимной температуры – при постоянном напряжении 40 В; начало подачи воздуха - в момент достижения температуры 590 и 640°C (соответственно для лабораторных и промышленных коксов); продолжительность газификации - 45 мин.

2. Использование усовершенствованной методики обеспечивает меньшее значение повторяемости параллельных измерений, чем у известной стандартной методики (ГОСТ 10089-89) и разработанной фирмой «Ниппон Стиль» (проект стандарта ISO/DIS 18894).

3. Усовершенствованная методика и аппаратура разработанной МВИ прошли метрологическую аттестацию и внесены в Регистр методик УХИНа.

Библиографический список

1. *Gudenu H.W., Meier L., Schemmm V. Coke quality requirements for modern blast furnace operation // Cokemaking International. - 1998. - V.10. No./- P.36-40.*
2. *Требования европейских доменщиков к качеству кокса / Реф. Ухмыловой Г.С. // Кокс и химия, - 2001- №4. - С.24-26.*
3. *Мирошниченко Д.В., Улановский М.Л. Реакционная способность: способы измерения и факторы влияния // Кокс и химия-2004. - В печати.*
4. *Скляр М.Г., Слободской С.А. Электротермический метод комплексной оценки свойств доменного кокса//Кокс и химия. - 1996.-№11.- С.18-19.*
5. *Скляр М.Г., Данг В.Х. Методы комплексной оцѐйкиKU свойств кокса как доменного топлива // Кокс и химия. - 1990.-№6.- С.48-51.*
6. *Мирошниченко Д.В., Улановский М.Л., Дроздник И.Д., Трегубов Д.Г. Влияние спекаемости на условия прогрева уделѐй, реакционную способность и термомеханические свойства кокса // Углекимический журнал. - 2003. - № 3-4. - С. 29-32.*