

УДК 662.749.2:620.1

И.В. Золотарёв (ЧАО «Макеевкокс»), **М.А. Ильяшов** (ПрАО «Донецксталь-металлургический завод»), **Т.Г. Шендрик**, **В.А. Тамко**, **Л.Н. Исаева** (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины), **Е.И. Збыковский**, канд. хим. наук., доцент, **И.И. Швец** (Донецкий национальный технический университет)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА УГОЛЬНЫХ ШИХТ И ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ КОКСА НА ЕГО МИКРОСТРУКТУРУ

Получена математическая модель петрографических показателей коксов в зависимости от различного содержания марки „К” в исходной шихте и послепечной его обработки неорганическими веществами. Увеличение количества угля марки „К” в шихте ведет к уменьшению пористости кокса. Дополнительная обработка кокса раствором бурсы в основном приводит к дополнительному снижению пористости.

Ключевые слова: микроструктура кокса, полнофакторный эксперимент, прочность кокса, обработка кокса, бораты, пористость

Ранее выполненные исследования микроструктуры кокса из донецких углей [1] показали, что кривые распределения пор по размерам занимают различное положение в зависимости от стадии метаморфизма и свойств исходных углей. Следует указать, что в реальных условиях коксования ряд факторов сказывается на явлениях порообразования. Ранее было замечено, что повышенное содержание неспекающихся и минеральных компонентов (особенно недостаточно тонкого дробления) может привести к изменению характера системы пор в коксе, утолщению (и в то же время ослаблению) стенок пор [2, 3].

С целью определения технологических решений по рациональному использованию угля ш/у «Покровское» и влияния неорганической добавки на качество кокса нами был проведен полнофакторный эксперимент (таблица 1), выполненный в производственных условиях на ЧАО «Макеевкокс» методом ящичного коксования. Процесс коксования опытных шихт протекает при этом в условиях, соответствующих реальным условиям промышленных коксовых печей. Для эксперимента были составлены опытные шихты для коксования с содержанием марки К (ш/у «Покровское»): 30, 50 и 70%. Содержание марки К в шихте выбиралось так, чтобы отличия в концентрациях марки К в шихте составляли по крайним показателям более чем в 2 раза и гарантировала штатное протекание процесса коксования.

Таблица 1. План эксперимента

Номер опыта	Кодированные переменные		Натуральные переменные	
	X1	X2	Доля марки К, %	Обработка кокса, кг неорганического вещества/т кокса
1	-1	-1	30	0
2	+1	-1	70	0
3	-1	+1	30	4,8
4	+1	+1	70	4,8
5	-1	0	70	2,4
6	0	+1	50	4,8
7	-1	0	30	2,4
8	0	-1	50	0
9	0	0	50	2,4
10	0	0	50	2,4
11	0	0	50	2,4

Базовая шихта без участия марки К была составлена из украинских углей других марок (Г, Ж и ОС). Обработка кокса проводилась в лабораторных условиях путем равномерного распыления раствора неорганических веществ на поверхность кокса из расчета 2,2; 4,8 кг сухого вещества на 1 т кокса. После обработки кокс подсушивался до аналитической влажности.

В таблице 2 приведены данные технического анализа и рассев опытных шихт.

В результате коксования опытных шихт получены коксы, технический анализ и гранулометрический состав которых представлен в таблице 3. Для этих коксов определялись значения показателей качества CRI (реакционная способность кокса в горячем состоянии) и CSR (прочность кокса после реакции в атмосфере CO₂) в соответствии со стандартом ASTM-D5341-99, разработанным японской фирмой Nippon Steel corp.

Таблица 2. Технический анализ шихт

Шихта, уголь	Технический анализ, %					Рассев, %		
	W ^r	A ^d	S _t ^d	V ^d	V ^{daf}	+ 6 мм	6-3 мм	3-0 мм
Базовая	9,9	7,8	1,34	31,2	33,8	14,3	14,6	71,1
1 (Б 70%, К 30%)	9,1	8,0	1,16	29,9	32,5	21,5	16,3	62,2
2 (Б 50%, К 50 %)	9,2	8,1	1,1	29,1	31,7	21,5	14,3	64,2
3 (Б 30%, К 70%)	8,9	8,2	0,98	28,1	30,5	22,0	14,8	63,2
марка К (ш/у «Покровское»)	8,2	7,9	0,75	27,1	29,5	—	—	—

Таблица 3. Технический анализ и гранулометрический состав полученных коксов

Кокс	Технический анализ, %				Гранулометрический состав, %				
	W ^r	A ^d	S _t ^d	V ^d	+80 мм	80–60 мм	60–40 мм	40–25 мм	25–0 мм
1 (Б 70%, К 30%)	4,7	10,1	0,9	0,5	34,2	37,6	17,3	5,6	5,3
2 (Б 50%, К 50%)	0,44	11,0	0,81	0,6	39,7	31,3	17,8	5,9	5,3
3 (Б 30%, К 70%)	8,0	11,3	0,75	0,6	43,2	33,2	14,2	4,7	4,7

Показатели оптической структуры исследованных в данной работе коксов приведены в таблице 4. Как видно из таблицы, распределение пор и стенок на группы по размерам зависит от состава шихты. При увеличении содержания в шихте угля марки К наблюдается уменьшение количества тонких стенок ячеек (<0,2 мм), среднего диаметра и объема пор, увеличение доли более крупных стенок ячеек, компактности. Полученные характеристики структуры коксов показывают, что коксы из чрезвычайно пористых (1) становятся относительно плотными (4,7).

Из полученных данных также видно, что при обработке боратами (2,4 кг/т) кокса из шихты с содержанием угля марки К 30 и 50% наблюдается увеличение количества крупных пор (>0,5 мм) и стенок (>0,2 мм), среднего диаметра и объема пор, уменьшение компактности, т.е. коксы получают более пористыми (табл. 4, рис. 1 и 2). В коксах с 70% угля марки К наоборот увеличивается количество мелких пор и стенок ячеек.

При обработке кокса 4,8 кг/т боратов увеличивается количество крупных пор, их средний диаметр, пористость уменьшается, а толщина стенок ячеек продолжает увеличиваться, что может свидетельствовать об уплотнении структуры полученных коксов. [4]

Известно, что кокс может быть оптически изотропным или анизотропным в поляризованном свете [1]. Изотропные коксы отличаются более высокой реакционной способностью. Анизотропные коксы менее реакционноспособны, но зато легче графитизируются.

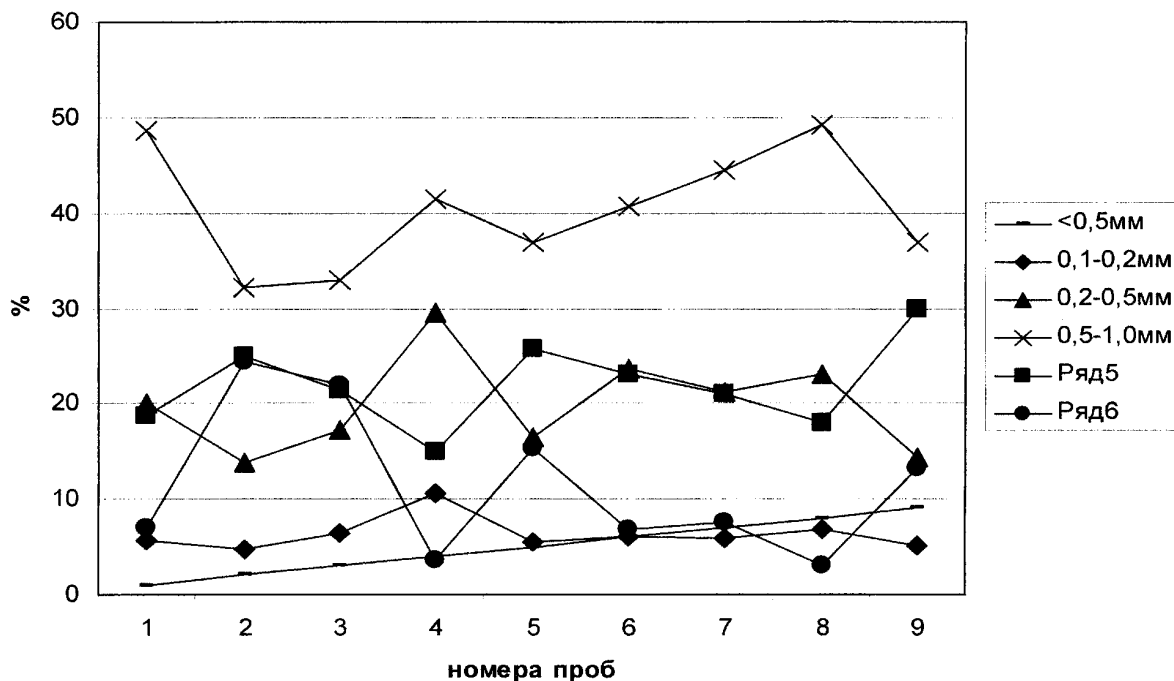


Рис. 1. Пористость с размерами пор. $D_{пор}$, мм

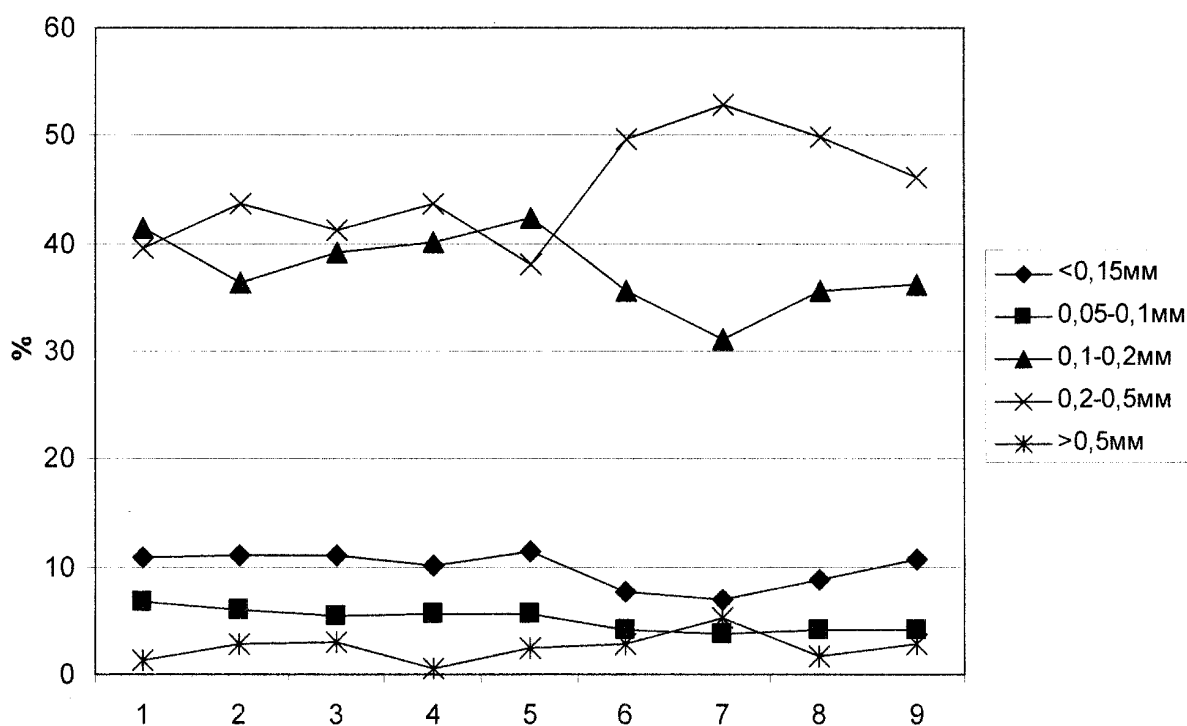


Рис. 2. Доля стенок ячеек Z толщиной, мм

Таблица 4. Количественные показатели микроструктуры коксов

№	Образец	Пористость, % с размерами, мм					Средний диаметр пор, мм	Доля (%) стенок ячеек толщиной, мм					Средняя толщина стенок ячеек, мм	P, %	Z, %	C, %
		<0,1	0,1-0,2	0,2-0,5	0,5-1,0	>1,0		<0,05	0,05-0,1	0,1-0,2	0,2-0,5	>0,5				
1	30,70	5,6	20,0	48,6	18,8	7,0	0,42	10,8	6,7	41,5	39,6	1,4	0,12	67,7	32,3	0,48
2	30,7-0,2,4	4,7	13,8	32,2	24,9	24,4	0,88	11,1	6,0	36,3	43,7	2,9	0,14	71,3	28,7	0,40
3	30,7-0,4,8	6,5	17,2	33,0	21,4	21,9	0,64	11,0	5,5	39,2	41,3	3,0	0,17	69,1	30,9	0,45
4	50,50	10,6	29,5	41,4	14,9	3,6	0,46	10,1	5,6	40,1	43,6	0,6	0,11	58,6	41,4	0,71
5	50,5-0,2,4	5,5	16,4	37,0	25,8	15,3	0,54	11,5	5,6	42,4	38,0	2,5	0,11	69,7	30,3	0,43
6	50,5-0,4,8	6,0	23,6	40,6	23,0	6,8	0,46	7,6	4,2	35,7	49,6	2,9	0,12	62,4	37,6	0,60
7	70,30	5,8	21,0	44,5	21,2	7,5	0,32	7,0	3,7	31,2	52,8	5,3	0,14	59,4	40,6	0,68
8	70,3-0,2,4	6,9	23,0	49,2	17,9	3,0	0,31	8,8	4,1	35,6	49,8	1,7	0,11	61,7	38,3	0,62
9	70,3-0,4,8	5,1	14,8	37,0	29,9	13,2	0,21	10,6	4,2	36,2	46,1	2,9	0,15	69,3	30,7	0,44

P – объем пор, Z – толщина стенок ячеек, C – компактность

Исследуемые коксы имеют как изотропные, так и анизотропными зоны различных размеров. На рис. 3 и 4 представлены микрофотографии оптической текстуры полученных коксов. Она преимущественно текучая и представлена следующими типами текстуры: мозаичная (рис. 3а), среднетекучая (рис. 3б), глубокотекучая (рис. 3в), текучая доменная (рис. 3г), игольчатая (рис. 3д).

Под микроскопом наблюдаются поры разной формы и величины (рис.4). Следует отметить, что самые крупные поры находятся в изотропных зонах коксов. С увеличением содержания в шихте угля марки К и боратов, площадь анизотропных участков растет, что как известно приводит к уменьшению реакционной способности коксов.

Таким образом, добавление в шихту угля марки К и обработка боратами существенно влияет на микроструктуру и реакционную способность получаемых коксов. С увеличением содержания в шихте угля марки К и боратов образуются относительно плотные коксы с малой реакционной способностью. [4].

Проведенные расчеты математической зависимости между параметрами микроструктуры кокса и количеством угля марки «К», а также внепечной обработки показали их нелинейный характер, в связи с чем проведены расчеты по уравнениям второго порядка. Полученные результаты свидетельствуют о наличии связи между составом шихты, внепечной обработкой и микроструктурой кокса. В качестве показателей микроструктуры приняты:

- пористость кокса – P, %;
- толщина стенок ячеек - Z, %;
- компактность - C, доля единицы;
- средний диаметр пор - $D_{пор}$, мм;
- сумма P и Z составляет 100%.

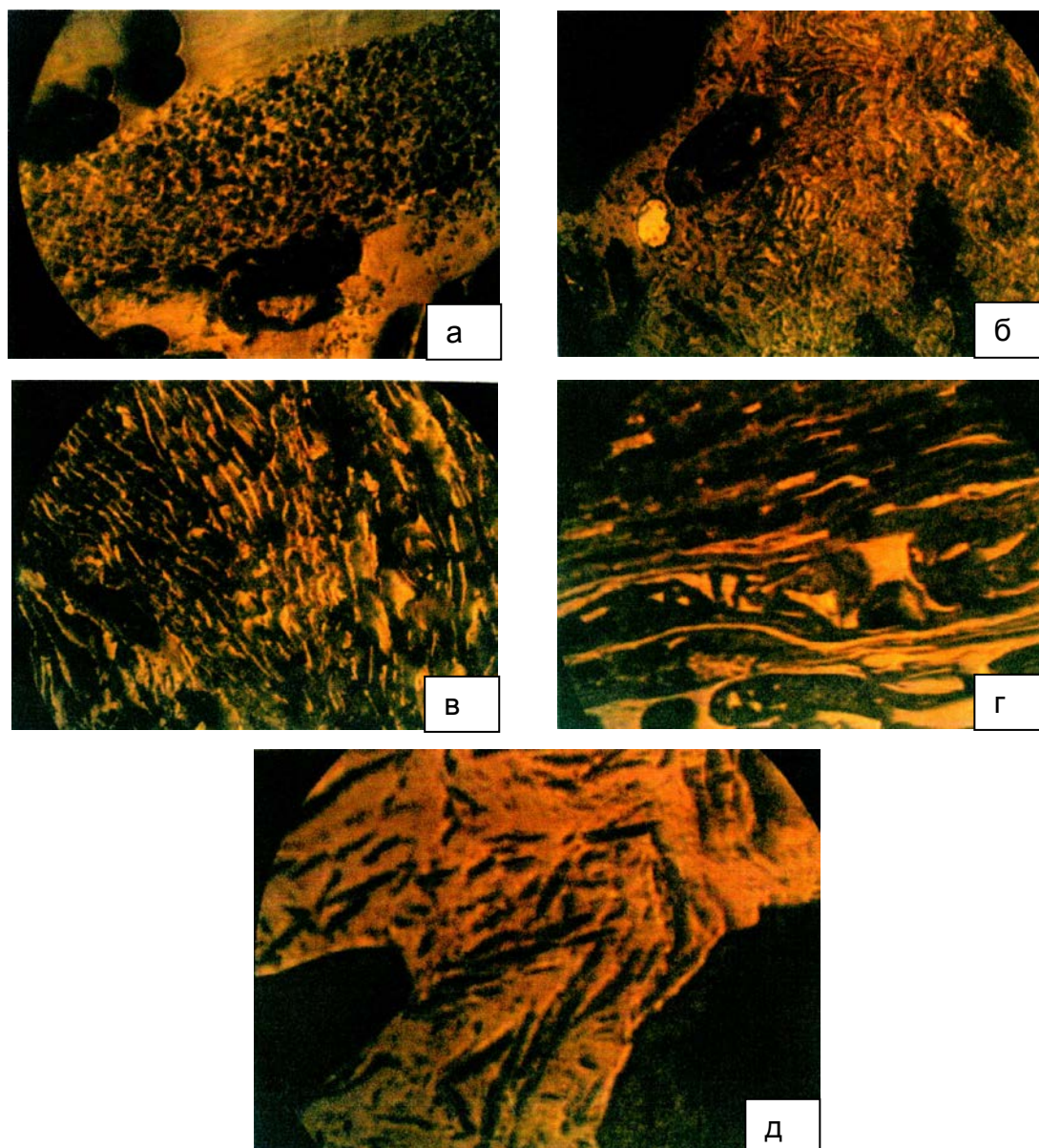


Рис.3. Микрофотографии оптической текстуры коксов: а – мозаичная структура; б – среднетекучая структура; в – губчатая структура; г – текучая доменная структура; д – игольчатая структура

Анализ зависимостей структурных параметров от состава шихты и внепечной обработки кокса проведен по уравнениям регрессии второго порядка, полученным в натуральном виде. Следует отметить коэффициент регрессии всех уравнений несколько ниже ($R^2=75-88\%$), чем при анализе взаимосвязи состава кокса и степени обработки с механическими свойствами кокса, охарактеризованными показателями CRI и CSR. Это можно объяснить более широким спектром структурных особенностей на микроскопическом уровне.

Как видно из таблицы 5 и рис. 1 и 2 максимальное количество пор имеет диаметр $D_{\text{пор}}=0,2-0,5$ мм, количество которых изменяется от 32,2 до 49,2, а минимальным является количество самых мелких (менее 0,1 мм) – от 4,7 до 10,6%.

Уравнение регрессии второго порядка в натуральных величинах, описывающее влияние воздействия на качество кокса и позволяющее определить величину пор $D_{\text{пор}}$ имеет следующий вид:

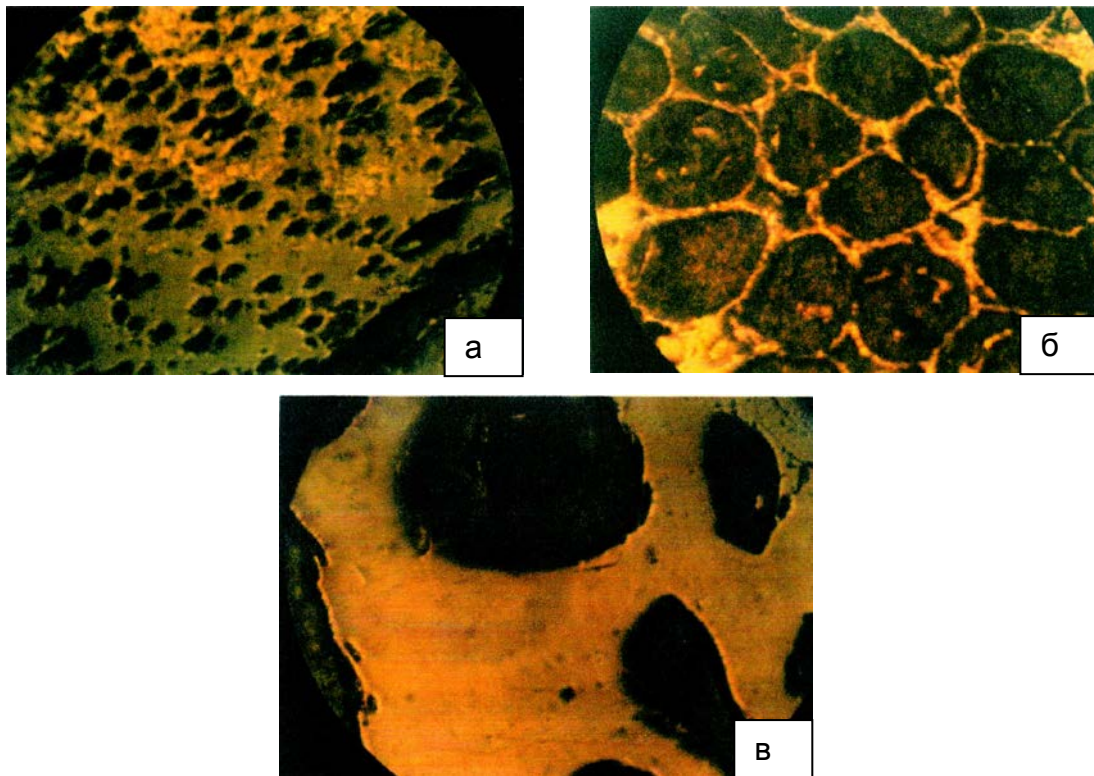


Рис.4. Микрофотографии пористой структуры коксов: а – мелкопористая структура; б – среднепористая структура; в - крупнопористая структура

$$D_{\text{пор}} = 0,522 + 0,00079 \cdot K + 0,226 \cdot B - 0,000058 \cdot K^2 - 0,0017 \cdot K \cdot B - 0,027 \cdot B^2$$

Коэффициент регрессии для данного уравнения $R^2 = 88,09\%$.

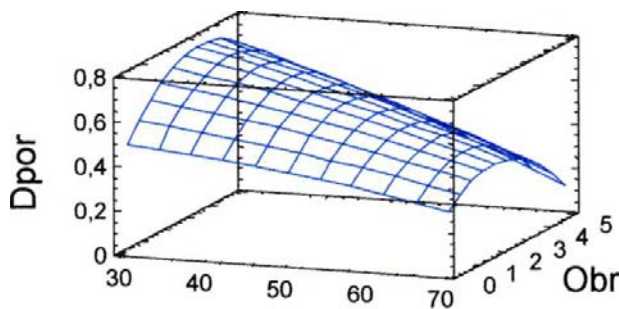


Рис. 5. Поверхности $D_{\text{пор}}$ (а) и ее контур (б) по уравнению второго порядка в натуральных величинах

Следует отметить, что члены уравнения первого порядка имеют положительное значение, что характеризует их влияние, как приводящее к росту $D_{\text{пор}}$, в то время как члены уравнения второго с отрицательными знаками снижают средний диаметр пор, о чем свидетельствует вид поверхности и ее контура, представленного на рис. 5.

Таблица 5. Расчетные размеры $D_{\text{пор}}$ в контрольных точках по уравнению регрессии второго порядка в натуральных величинах (мм)

Доля марки К, %	Обработка кокса, кг неорганического вещества/ т кокса		
	0	2,4 кг/т	4,8 кг/т
30%	0,493	0,753	0,700
50%	0,416	0,594	0,454
70%	0,291	0,386	0,329

Как видно из полученных данных, влияние, влияние состава шихты и обработки бурой неоднозначно (табл. 5). Во всех случаях увеличение содержания в шихте угля марки К ш/у «Покровское» ведет к снижению среднего размера, то есть при содержании в шихте угля марки К 30% средний расчетный $D_{пор}$ является максимальным (0,493–0,753 мм), а при 70% – минимальным (0,291–0,329 мм). Закономерность влияния обработки кокса бурой на средний размер $D_{пор}$ нелинейная. После обработки кокса 2,4 кг/т буры величина $D_{пор}$ во всех случаях становится максимальной, а после обработки 4,8 кг/т буры несколько снижается, но всегда выше, чем у необработанного кокса. Следует отметить, что в уравнениях первого порядка в натуральных величинах и в кодированных коэффициент при К находится со знаком минус, т.е. с ростом содержания угля марки К величина $D_{пор}$ уменьшается, однако в уравнениях первого порядка коэффициент регрессии равен только $R^2=63,59\%$. Уравнение первого порядка в натуральных величинах имеет вид:

$$D_{пор}=0,911 - 0,0092 \cdot K + 0,0076 \cdot B$$

из чего следует, что степень воздействия изменения содержания кокса более существенна и ведет к снижению $D_{пор}$ с ростом содержания угля марки К в шихте. Кроме того в уравнении второго порядка в кодированном виде все коэффициенты входят со знаком минус.

Зависимость между пористостью Р и степенью воздействия на шихту и кокс описывается уравнением второго порядка в натуральных величинах

$$P=90,5 - 0,966 \cdot K + 1,46 \cdot B + 0,007 \cdot K^2 + 0,044 \cdot K \cdot B - 0,547 \cdot B^2$$

с коэффициентом регрессии $R^2=75,04\%$.

Поверхность Р и ее контур, представленные на рисунке 6, имеют седловидную форму.

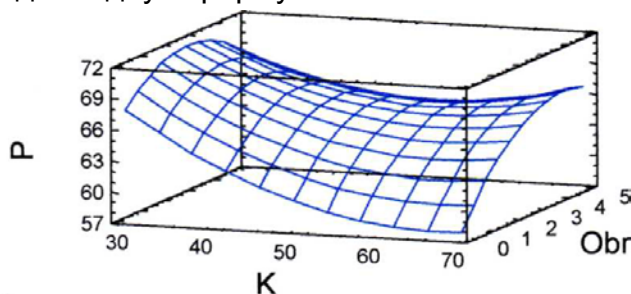


Рис. 6. Поверхность (а) и ее контур (б) по уравнению второго порядка в натуральных величинах

Увеличение количества угля марки К в шихте ведет к уменьшению пористости кокса с 67,8% до 57,2 (табл. 3). Обработка кокса бурой сначала при подаче 2,4 кг/т буры приводит к росту пористости на 4-7%, а при обработке 4,8 кг/т буры приводит к ее снижению в двух случаях из трех и к небольшому росту (1,5%) при 70% угля марки К в шихте.

Таблица 6. Расчетные размеры Р и Z в контрольных точках по уравнению регрессии второго порядка в натуральных величинах (%)

Доля марки К, %	Обработка кокса, кг неорганического вещества/ т кокса		
	0	2,4 кг/т	4,8 кг/т
Р			
30%	76,8	71,3	48,6
50%	50,7	65,3	53,5
70%	57,2	64,9	66,4
Z			
30%	32,2	28,7	51,4
50%	40,3	34,7	46,5
70%	42,8	35,1	33,6

О неоднозначности влияния исследуемых факторов на структуру кокса свидетельствует наличие разных знаков у членов уравнения второго порядка в натуральных величинах, а также в уравнении первого порядка в натуральных величинах:

$$P = 70,325 - 0,1475 \cdot K + 1,049 \cdot B$$

имеющего коэффициент регрессии $R^2=46,90\%$.

Изменение доли стенок Z происходит по следующей зависимости:

$$Z = 9,5 + 0,966 \cdot K - 1,46 \cdot B - 0,007 \cdot K^2 - 0,44 \cdot K \cdot B + 0,547 \cdot B^2$$

с коэффициентом регрессии $R^2=75,04\%$.

Поверхность величины Z и ее контур (рис. 7) по виду практически одинаковы с таковыми величины P , которые по своей сути должны в любой точке в сумме составлять 100% (см. табл. 3).

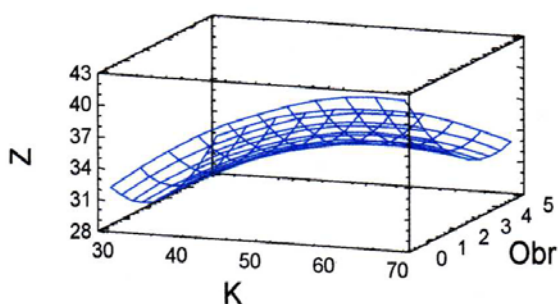


Рис. 7. Поверхность Z (а) и ее контур (б) по уравнению второго порядка в натуральных величинах

Все коэффициенты у членов, входящих в уравнение, имеют одинаковое значение пористости (P), но противоположные знаки. Оба уравнения имеют одинаковый коэффициент регрессии $R = 75,04\%$.

Воздействие обоих факторов приводит к изменению доли стенок от 28,7 до 51,4%, причем максимальная доля стенок у пробы, содержащей 30% угля марки K и обработанной 4,8 кг/т буры, а минимальная у той же пробы, обработанной 2,4 кг/т буры.

Компактность C по исследованным проб также описывается уравнениями второго порядка как в кодированном виде

$$C = 0,529 + 0,068 \cdot K - 0,063 \cdot B - 0,068 \cdot K^2 - 0,052 \cdot K \cdot B + 0,077 \cdot B^2$$

так и в натуральных величинах

$$C = -0,06 + 0,023 \cdot K - 0,036 \cdot B - 0,00017 \cdot K^2 - 0,001 \cdot K \cdot B + 0,013 \cdot B^2$$

с коэффициентом регрессии $R = 75,44\%$.

Квадратное уравнение регрессии в натуральных величинах является единственным уравнением, в котором свободный член имеет отрицательный знак.

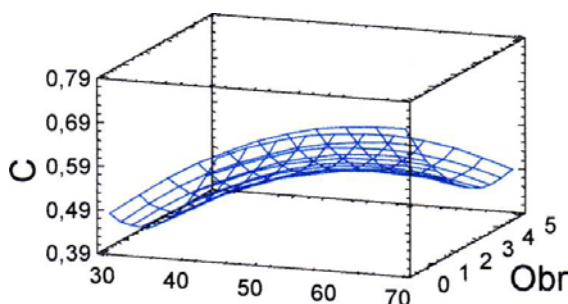


Рис. 8. Поверхность C (а) и ее контур (б) по уравнению второго порядка в натуральных величинах

Поверхность C и ее контур (рис. 8) ассиметричны и влияние обработки бурой зависит от содержания в шихте угля марки K шахты ш/у «Покровское».

Компактность C при увеличении содержания угля марки K возрастает с 0,48 до 0,72 (табл. 4). При обработке кокса бурой в количестве 2,4 кг/т

компактність змінюється від 0,38 до 0,68 з ростом вмісту вугля марки К, а при обробці бурой в кількості 4,8 кг/т кокса - від 0,46 до 0,59.

Таблиця 7. Расчетные значения компактности С в контрольных точках по уравнению регрессии второго порядка в натуральных величинах (доли)

Доля марки К, %	Обработка кокса, кг неорганического вещества / т кокса		
	0	2,4 кг/т	4,8 кг/т
30%	0,48	0,38	0,46
50%	0,66	0,39	0,54
70%	0,72	0,68	0,59

При обработке кокса из шихты с содержанием угля марки К 30 и 50% компактность кокса снижается до минимума (0,38), а затем снова возрастает при обработке кокса в количестве 4,8 кг/т. Обработка кокса бурой при содержании в шихте угля марки К 70% ведет к снижению компактности кокса с 0,72 до 0,59. Об аналогичных изменениях структуры кокса во всех исследованиях свидетельствуют характер изменения других структурных параметров, определенных в данной работе.

Выводы

Распределение пор и стенок по крупности в коксе зависит от состава угольной шихты и технологических факторов ее подготовки.

Степень и характер воздействия обработки кокса бурой на структуру кокса зависит от свойств необработанного кокса и количества буры, используемой для обработки кокса.

Список используемой литературы

1. Тайц Е.М. Новые методы подготовки и коксование углей / Е.М. Тайц, В.К. Летов, Р.С. Баруздина. — М.: Наука, 1964. — С. 169–182.
2. Тайц Е.М. Формирование пористой структуры кокса / Е.М. Тайц // Кокс и химия. — 1978. — № 12. — С. 18–21.
3. Шмалько В.М. Оценка неоднородной поверхности коксов с разной реакционной способностью / В.М. Шмалько, М.Б. Головкин, М.В. Токмачов // Углекимический журнал. — 2007. — № 3–4. — С. 32–33.
4. Улучшение качества кокса за счет неорганических веществ / И.В. Золотарев, М.А. Ильяшов, В.И. Саранчук [и др.] // Материалы V Международной научно-проектной конференции «Экономические проблемы индустриальных мегаполисов» Авдеевка-Донецк, 2008. — С. 79–81.

Надійшла до редколегії 18.05.2014.

І.В. Золотарьов, М.О. Ільяшов, Т.Г. Шендрік, В.О. Тамко, Л.М. Ісаєва, Є.І. Збиковський, І.І. Швець ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ І ПОЗАПІЧНОЇ ОБРОБКИ КОКСУ НА ЙОГО МІКРОСТРУКТУРУ

Отримано математичну модель петрографічних показників коксів в залежності від різного вмісту марки "К" у вихідній шихті і позапичної його обробки неорганічними речовинами. Збільшення кількості вугілля марки "К" в шихті веде до зменшення пористості коксу. Додаткова обробка коксу розчином бури в основному призводить до додаткового зниження пористості.

Ключові слова: мікроструктура коксу, повнофакторний експеримент, міцність коксу, обробка коксу, борати, пористість

I.V.Zolotarev, M.A. Ilyashov, T.G.Shendrik, V.A.Tamko, L.N.Isaeva, E.I.Zbykovskiy, I.I.Shvets ANALYSIS OF INFLUENCE OF COAL CHARGES CONTENT AND “OUT-OF-FURNACE” COKE TREATMENT ON COKE MICROSTRUCTURE

In this work full factorial experiment was carried out to identify technology solutions for the rational use of coal of mine office «Pokrovsky» and the influence of inorganic additives on the quality of the coke. The experiment was performed in a production environment at the private limited company «Makeevkoks» by box-coking. Coking process for the experimental charges proceeds under conditions corresponding to the actual conditions of industrial coke furnaces. Several experimental charges with the brand “K” (mine governance «Pokrovsky») consisting 30, 50 and 70% of coke were prepared for experimental coking. Basic charge without coal of the brand “K” was composed of Ukrainian coal of the other brands (D, F and OS). Processing of the coke was carried out in the chemical laboratory by uniformly spraying the solution of inorganic substances onto the surface of the coke in based on 2.2, 4.8 kg of dry compound per 1 ton of coke. The microstructure of cokes was evaluated with an optical microscope type company MIM-8M LOMO in reflected light in the air (x280) in the ore-polished section. For the quantitative determination of the structure of cokes pore diameters and wall thickness of the cells were measured using ocular micromeries line method with 500 intersections of the particles of the samples.

Mathematical model of petrographical coke index in dependence on different content of grade «K» in initial charge and it’s “after furnace” treatment by inorganic agents was obtained.

While content of grade «K» in coal charge was increasing, the reduction of quantity of thin walls in cells (<0,2 mm), mean diameter and volume of voids simultaneously with rising of coarse walls in cells and compactness were observed.

Adding of coal grade «K» in charge and it’s treatment by borates considerably effects on microstructure and reactivity of obtained cokes. Relatively compact cokes with low reactivity were formed when the content of coal grade «K» and borates was increased.

Dependences between parameters of coal microstructure, content of coal grade «K» and «out-of-furnace» treating were shown nonlinear character. Degree and character of coke treatment by tinalconite depends on properties of untreated coke, amount of used tinalconite. Treating of coke by tinalconite (2,4 kg per ton of tinalconite) leads to porosity growth by 4-7 %, treatment by 4,8 kg per ton of tinalconite leads to porosity reduction.

Keywords: coke microstructure, multifactor experiment, coke strength, coke treatment, borates, porosity

Золотарев Иван Васильевич – канд. техн. наук, технический директор ЧАО «Макеевкок», Макеевка, Украина

Ильяшов Михаил Александрович – докт. техн. наук, зам председателя правления ПрАО «Донецксталь» – металлургический завод», Донецк, Украина

Шендрик Татьяна Георгиевна – докт. хим. наук, зав. отделом химии угля, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина

Тамко Василий Александрович – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. отдела химии угля института физико-органической химии и углехимии НАН Украины им. Л.М. Литвиненко

Исаева Людмила Николаевна – канд. хим. наук, отдел химии угля, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина

Збыковский Евгений Иванович – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: xtt@feht.dgtu.donetsk.ua

Швец Игорь Иванович – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии топлива, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: sigors@i.ua