

---

**ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА  
ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ  
ДОМЕННОГО КОКСА (ОБЗОР)**

---

© 2009 Рыщенко А.И. (ИСД),  
Шульга И.В., к.т.н. (УХИИ)

*Основными показателями, определяющими комплекс потребительских свойств доменного кокса, являются его вещественный состав, механические характеристики и реакционная способность. В свою очередь, эти свойства формируются под влиянием характеристик угольного сырья (вещественного состава, спекаемости, петрографических характеристик) и режима коксования. Актуальным является проведение исследований по разработке и реализации в промышленности параметров подготовки и коксования угольных шихт с различным составом и свойствами, обеспечивающих получение кокса в соответствии с современными требованиями основного потребителя - доменного производства*

*Basic indexes, that determine the complex of consumer properties of blast-furnace coke, are its substance composition, mechanical characteristics and coke reactivity. These properties are formed under influencing of coal raw material characteristics: (substance composition, caking power, petrography descriptions) and coking process regime. Researches on parameters development and realization in industry concerning preparation and coal blend coking with different composition and properties, providing the coke production in accordance with the modern requirements blast-furnace production as a basic user are actual.*

Ключевые слова: угольная шихта, технология коксования, доменный кокс, механическая прочность, зольность, сернистость, реакционная способность.

.....

**К**окс в доменном процессе является источником тепла, восстановителем железных руд и разрыхлителем шихтовых материалов [1]. При выплавке чугуна потребляется более 80 % всего выпускаемого кокса, поэтому технология его получения в первую очередь ориентирована на требования доменщиков.

Технология выплавки чугуна непрерывно совершенствуется, что в свою очередь обуславливает изменение (в первую очередь – ужесточение) требований к доменному топливу – коксу. Современные доменные печи работают с применением пылеугольного топлива, природного газа и кислорода, повышенным давлением газа под колошником, высокими температурами дутья и другими новыми технологическими приемами, направленными на интенсификацию производства. Это приводит к значительному снижению расхода кокса (от 475-650 до 250-350 кг/т чугуна). Одновременно с этим значительно повышаются требования к свойствам кокса, характеризуемым рядом показателей, объединяемых в несколько групп.

Химический состав вещества кокса определяется его элементарным составом (содержанием углерода, водорода, серы, кислорода, азота, фосфора), выходом летучих веществ, содержанием балласта (влаги и минеральных компонентов, характеризуемых зольностью). Зольность и сернистость кокса определяются как количеством и свойствами серосодержащих и минеральных компонентов в исходном угле, так и термохимическими превращениями этих веществ при нагреве без доступа воздуха, то есть режимом коксования. Содержание в коксе основных химических элементов и выход летучих веществ в первую очередь определяются глубиной протекания термохимических превращений, характеризуемой режимом коксования – его конечной температурой, скоростью прогрева коксуемой запыли, длительностью процесса. Влажность кокса определяется в основном способом и технологическими параметрами режима его тушения.

Физические свойства кокса взаимосвязаны со структурой его вещества. Это – параметры надмолекулярного и макромолекулярного строения, плотность, пористость, удельное электросопротивление, структурная прочность, абразивная твердость, теплопроводная способность, теплоемкость и теплопроводность. Как и в предыдущем случае, формирование этой группы свойств происходит под влиянием как характеристик исходного сырья, так и параметров его переработки. В частности, для получения кокса с требуемыми физическими свойствами сырье для его получения должно обладать определенной спекаемостью – способностью смеси угольных зерен образовывать при нагревании без доступа воздуха спекшийся или сплавленный твердый остаток [2]. Количественно спекаемость в отечественной производственной и научной практике чаще всего характеризуют толщиной пластического

слоя У, мм. Углубление термохимических превращений угольного вещества также приводит к улучшению структуры получаемого кокса.

Физико-механические свойства кокса характеризуют в первую очередь его механическую прочность и гранулометрический состав. Здесь также проявляется уже отмеченная закономерность – на формирование этой группы свойств оказывают влияние как свойства исходного сырья, так и технология его переработки.

К физико-химическим свойствам кокса относятся такие его характеристики, которые определяют способность кускового материала к гетерогенным (многофазным) химическим взаимодействиям [3]. Среди них наибольшее значение имеет реакционная способность, то есть способность к взаимодействию углерода кокса с компонентами дутья с образованием восстановительных газов для непрямого восстановления железа – основного процесса доменной плавки.

В современных условиях (наличие комбинированного дутья) количество газифицируемого кокса возрастает. В шахте доменной печи при определенных температурах начинает развиваться нежелательный процесс прямого восстановления оксидов железа.

Чем меньше реакционная способность кокса, тем ниже его расход на прямое восстановление и тем большее его количество сжигается у фурм с образованием затем восстановительных газов.

Однако при общей тенденции в отношении требований к доменному коксу по снижению реакционной способности она не должна опускаться ниже определенного предела. Кокс все-таки должен обладать определенной минимально необходимой реакционной способностью при высоких температурах, при которой углекислый газ и водяные пары в горне полностью регенерируются.

Таким образом, основными показателями, определяющими комплекс потребительских свойств доменного кокса, являются его механическая прочность, вещественный состав (прежде всего зольность и сернистость) и реакционная способность.

*Механическая прочность.* Как уже отмечалось, на качество доменного кокса оказывают влияние два комплекса факторов: первый из них связан со свойствами перерабатываемого сырья (углей и шихт), а второй – с режимом коксования и послепечной обработки кокса (тушения и сортировки).

Большинство исследователей среди свойств углей и шихт, в наибольшей степени влияющих на качество получаемого кокса, выделяют выход летучих веществ, спекаемость шихты, петрографическую характеристику, зольность, сернистость, а также технологический режим углеподготовки [4, 5].

Показатель выхода летучих веществ – одна из основных характеристик, применяемая как при поставке углей для коксования, так и при разработке составов угольных шихт. Многочисленными исследованиями показана взаимосвязь этого показателя

с выходом кокса и химических продуктов [6-10]. В то же время выход летучих веществ может быть близким или даже одинаковым у углей и их смесей, имеющих весьма различные технологические свойства.

Важным для характеристики свойств углей и шихт является также показатель средней отражательной способности витринита по данным петрографического анализа. Имеется определенная взаимосвязь этого показателя с выходом летучих веществ. Однако отражательная способность углей и шихт более тесно связана с прочностью получаемого из них кокса, так как петрографические показатели по своей сути характеризуют природу угля с точки зрения как характеристик исходного углеобразующего материала, так и глубины протекания геологических процессов. В частности, наиболее прочный кокс получается, как правило, из углей Донбасса и шихт на их основе с величиной отражательной способности около 1-1,2 %.

Спекаемость угля в странах СНГ характеризуют в основном по данным пластометрического анализа, прежде всего по толщине пластического слоя У, мм. Известно [11], что индивидуальные угли марок Ж и К, имеющие наибольшую толщину пластического слоя, дают наиболее прочный кокс. Аналогично и шихты с более высоким показателем толщины пластического слоя дают, как правило, также более прочный кокс.

Таким образом, основными показателями, характеризующими свойства шихты, являются толщина пластического слоя и средний показатель отражения витринита.

Известно, что уровень измельчения угольной шихты заметно влияет на ее технологические свойства [12, 13]. Наиболее ценными с этой точки зрения в углях Донбасса являются классы крупности 3-0,5 мм. Более крупные зерна обладают меньшей величиной удельной поверхности, что не позволяет им принимать активное участие в поверхностном взаимодействии с другими элементами угольной засыпки на стадиях спекания и коксообразования. Наоборот, переизмельчение угольных зерен приводит к так называемому явлению «самоотощения», в результате чего затрудняется реализация присущего углям и шихтам потенциала спекаемости. Угли других бассейнов имеют еще более сложную и неоднозначную зависимость технологических свойств от степени измельчения, которая требует проведения специальных исследований в каждом конкретном случае.

Кроме того, переизмельчение углей приводит к увеличению количества твердых частичек, выносимых газами загрузки из камеры коксования в газосборник, в результате этого увеличивается выход фусов и ухудшается качество смолы по показателям плотности и содержания нерастворимых веществ. При недостаточной степени измельчения шихты также происходит ухудшение условий эксплуатации коксовых печей: затрудняется равномерный прогрев угольной засыпки, происходит увеличение усилия выдачи коксового пирога, ухудшается качество кокса.

Наконец, чрезмерное переизмельчение углей приводит к непроизводительному расходу электроэнергии.

Коксохимические предприятия используют угли разных марок, поступающие от довольно большого количества поставщиков. Эти угли имеют различную механическую прочность и, следовательно, дробимость, а также различную исходную крупность, что не позволяет добиться их оптимального измельчения при одинаковом режиме углеподготовки различных компонентов шихты, даже принадлежащих к одной марке.

Основными факторами технологии коксования и внепечной обработки, влияющими на свойства кокса, являются: период коксования, уровень температур в контрольных вертикалах, равномерность прогрева коксуемой засыпки по всему объему, прежде всего по высоте, а также по длине в зонах напротив головочных вертикалов, конечная температура коксового пирога, режимы тушения и сортировки кокса [14].

При правильной эксплуатации изменение периода коксования влечет за собой соответствующее изменение (снижение при удлинении и повышение при уменьшении) уровня заданных температур в контрольных вертикалах. Рациональная расстановка регулировочных средств в отопительной системе коксовых батарей и использование окон рециркуляции продуктов горения позволяют обеспечить удовлетворительную равномерность прогрева коксуемой засыпки по высоте. Равномерность прогрева по длине в зоне напротив среднего загрузочного люка обеспечивается некоторым (на 5-15 °С) повышенным температурой в вертикалах этой зоны [15-17]. Равномерность прогрева в зоне напротив головочных вертикалов достигается при использовании специальных устройств для подвода воздуха и бедного отопительного газа в крайние и предкрайние отопительные каналы коксовых печей (например, [18]). Все эти мероприятия позволяют при любом периоде коксования обеспечивать среднюю конечную температуру по всему объему коксового пирога в рекомендуемом ПТЭ интервале 1000-1100 °С.

Режимы тушения кокса на предприятиях, как правило, выдерживаются постоянными (расход воды на тушение, продолжительность ее подачи, время отстоя кокса в вагоне под башней, длительность выдерживания кокса на рампе). Также постоянным является и технологический режим сортировки кокса. Для стабилизации свойств кокса применяется ряд технических решений - ударные плиты для механической обработки кокса в потоке, дробилки, устройство для снижения замусоренности доменного кокса [19-21]. Таким образом, основным показателем, характеризующим условия коксования, является продолжительность периода коксования.

На зольность получаемого кокса влияют следующие основные факторы: зольность исходных углей; термохимические превращения различных минеральных веществ при коксовании; выход кокса из шихты; конечная температура коксования (готовность

кокса); условия выдачи и внепечной обработки кокса; внешние источники минеральных веществ, вносимых в шихту и кокс.

Уровень зольности исходных углей является главным фактором, определяющим при прочих равных условиях зольность кокса. Однако зависимость между зольностью углей и кокса не является прямо пропорциональной. Отклонения от пропорциональности обусловлены воздействием остальных вышеперечисленных факторов.

С точки зрения влияния на зольность термохимических превращений минеральных веществ угля при коксовании прежде всего представляют интерес реакции, протекающие в интервале температур от 825 до 1130 °С, то есть при температурах выше температуры озоления углей при их техническом анализе, но ниже максимально возможной температуры в пристеночных слоях камеры в конце периода коксования. Также на коэффициент озоления могут оказывать влияние реакции, протекающие и при более низких температурах, но с невысокой скоростью, то есть те, которые не реализуются полностью при озолении углей из-за недостатка времени, но успевают произойти в течение периода коксования в камере.

Такие реакции могут приводить как к увеличению массы минеральных веществ и, следовательно, росту зольности кокса, так и к уменьшению массы минеральных веществ и, следовательно, снижению зольности. К увеличению массы минеральных веществ приводит, например, реакция медленного окисления оксида железа (II) в оксид железа (III) при взаимодействии с активным (атомарным) кислородом, выделяющимся при термической деструкции углей.

Уменьшение массы минеральных веществ происходит, в частности, при термическом разложении сульфатов некоторых металлов – алюминия, железа и магния при температурах выше 770, 800 и 1127 °С соответственно [22].

Выделяющийся серный ангидрид  $SO_3$  постепенно восстанавливается до газообразных соединений серы либо до элементарной серы, способной к образованию химических связей с органической массой кокса.

Таким образом, конечный уровень зольности кокса зависит от состава минеральных веществ исходного угля. Угли проявляют заметные отличия в химическом составе золы. Высокосернистые донецкие угли (ЦОФ «Комсомольская», «Краснолиманская», «Киевская», «Пролетарская», «Колосниковская») среднего карбона имеют большее содержание в золе соединений железа в пересчете на  $Fe_2O_3$ . Фактически эти соединения представлены в виде  $FeO$ , и  $Fe_2O_3$ . Часть этих соединений ( $FeO$ ) склонна к окислению, что позволяет ожидать увеличения массы минеральных веществ в получаемом коксе, а, следовательно, его зольности.

Наоборот, угли нижнего карбона (донбасская шахта «Красноармейская-Западная № 1», а также угли Кузнецкого бассейна), имеют гораздо меньшее содержание в золе оксидов железа, что позволяет

ожидать некоторого снижения зольности в коксе по сравнению с коксом из углей среднего карбона.

Выполненные исследования компонентов угольной сырьевой базы КХП ОАО «МК «Азовсталь» показали, что для типичных углей Донбасса (средний карбон) масса минеральных веществ при коксовании увеличивается в среднем на 5 % (отн.), для углей нижнего карбона шахты «Красноармейская-Западная № 1» – на 2 % (отн.), для углей Кузнецкого и Печорского бассейна масса минеральных веществ при коксовании остается практически неизменной.

Заметное влияние на зольность кокса оказывает выход кокса из шихты. Зольность определяют как процентное отношение массы минеральных веществ, полученных при озолении, к массе навески шихты или кокса. Отношение зольности кокса  $A^d_k$  к зольности шихты, из которой он получен  $A^d_{ш}$ , представляет собой коэффициент озоления. По своей сути он связан с выходом валового кокса от шихты и изменением массы минеральных веществ угля в результате термохимических превращений при коксовании.

Влияние на зольность полученного кокса конечной температуры коксования обусловлено тем, что рост конечной температуры на 100 °С приводит к снижению выхода кокса на 0,2-0,7 % [23]. Это, в свою очередь, приводит к увеличению коэффициента озоления и зольности кокса. Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют, что при повышении конечной температуры коксования на 200 °С (от 900 до 1100 °С) зольность кокса увеличивается на 0,4 %.

При выдаче и послепечной обработке в течение определенного времени происходит контакт раскаленного кокса с кислородом воздуха (снятие дверей с печи перед выдачей, прием кокса в тушльный вагон и транспортирование его к башне тушения). Это приводит к угару части кокса, уменьшению его массы и повышению зольности. При соблюдении требований ПТЭ (время простоя печей со снятыми перед выдачей дверями не более 5 мин, время приема кокса из одной камеры в тушльный вагон не более 40 с, равномерная укладка кокса в вагон, время движения вагона с раскаленным коксом к тушльной башне не более 45 с) дополнительный рост зольности не превышает 0,1-0,2 %.

Внешним источником минеральных веществ, вносимых в шихту и кокс, являются отработанные растворы цехов сероочистки, особенно мышьяково-содовой. Этот раствор, содержащий соли натрия (роданид  $NaCNS$ , тиосульфат  $Na_2S_2O_3$ , сульфат  $Na_2SO_4$ ), обезвреживается путем подачи в отстойник башен тушения и в шихту.

При обезвреживании раствора его компоненты претерпевают термохимические превращения, конечными продуктами которых являются карбонат и сульфат натрия. Кроме того, сульфат натрия содержится и в исходном растворе. Это приводит к росту зольности кокса за счет дополнительного количества вносимых в него соединений натрия.

Обезвреживание всего образующегося раствора мышьяково-содовой сероочистки путем подачи в отстойник башни тушения либо в шихту приводит к росту зольности кокса на 0,4-1,1 %. Различная величина роста зольности обусловлена не только неодинаковым механизмом термохимических превращений компонентов раствора в шихте и на раскаленном коксе, но и разными объемами переработки шихты и выпуска кокса на различных батареях. При вакуум-карбонатном способе очистки газа от сероводорода количество образующихся балластных солей значительно меньше, и их можно обезвреживать в составе шихты для коксования без существенного повышения зольности кокса [24].

На *сернистость* получаемого кокса влияют следующие основные факторы: сернистость исходных углей; термохимические превращения серосодержащих веществ угля при коксовании; выход кокса из шихты; конечная температура коксования (готовность кокса); условия выдачи и внепечной обработки кокса; внешние источники серосодержащих веществ, вносимых в шихту и кокс.

В настоящее время коксохимические предприятия работают на углях различных бассейнов, имеющих неодинаковый уровень сернистости. Наиболее высокую сернистость имеют концентраты типичных углей Донецкого бассейна – 1,73-3,50 %. Кроме того, среди углей Донецкого бассейна выделяются по своим специфическим свойствам, в том числе и более низкой сернистостью, угли Западного Донбасса и особенно шахты «Красноармейская – Западная № 1». Концентрат угля данной шахты имеет сернистость на уровне 1,0-1,3 %. Примерно на том же уровне (около 1,0 %) сернистость углей ЦОФ «Печорская». Минимальный уровень сернистости имеют угли Кузнецкого и Карагандинского бассейнов – 0,45-0,60 %, а также Южно-Якутского бассейна – 0,10-0,30 %.

Как уже отмечалось, различные виды сернистых соединений в угле и их термохимические превращения являются одним из важнейших факторов, влияющих на уровень сернистости кокса и коэффициент обессеривания. Как известно, сера в углях может находиться в трех основных видах – пиритная, сульфатная и органическая [25].

Пиритная сера при коксовании переходит в кокс и паргазовые продукты примерно в равном соотношении. Пирит в восстановительной среде реагирует с водородом, в результате чего один атом серы образует сульфид, а другой – сероводород.

Сульфатная сера обусловлена в основном наличием в минеральной части угля сульфатов различных металлов с общей формулой  $Me_x(SO_4)_y$ . Эти сульфаты, как правило, термически устойчивы, и поэтому при коксовании сульфатная сера практически не претерпевает термохимических превращений, и полностью переходит в кокс.

Термохимические превращения органической серы зависят от расположения атомов серы в макромолекуле угольного вещества. Если атом серы расположен в

боковой цепи, то, как правило, при разрушении этой цепи в процессе термохимической деструкции угля сера переходит в низкомолекулярные паргазовые продукты. Если же атом серы расположен внутри гетероароматической структуры, то, как правило, вместе с этой структурой он образует высокомолекулярный твердофазный продукт деструкции. Большая часть атомов серы входит в состав гетероароматических структур, поэтому органическая сера в основной своей массе переходит именно в кокс.

Внутри каждого угольного бассейна большинство углей, за некоторым исключением, имеют примерно одинаковое соотношение серы различных видов. Поэтому для каждого угольного бассейна возможно определить коэффициент перехода серосодержащих веществ из угля в кокс, применимый в большинстве случаев. Но между бассейнами соотношение между различными типами серы в углях, как и общий уровень сернистости, существенно отличаются.

Выход кокса из шихты оказывает заметное влияние не только на зольность, но и на сернистость кокса. Сернистость определяют как процентное отношение массы серы в составе серосодержащих веществ, полученных при анализе аналитической пробы, к массе навески шихты или кокса. В большинстве случаев сернистость кокса ниже, чем сернистость шихты (коэффициент перехода серосодержащих веществ из шихты в кокс, как правило, ниже, чем выход кокса). Однако при большем выходе кокса из шихты сернистость кокса по отношению к сернистости шихты снижается в большей степени, чем при меньшем выходе кокса, когда сернистость кокса по отношению к сернистости шихты снижается в меньшей степени. Отношение сернистости кокса к сернистости шихты, из которой он получен, представляет собой коэффициент обессеривания.

По своей сути коэффициент обессеривания связан с выходом валового кокса от шихты и коэффициентом перехода серосодержащих веществ угля в кокс в результате их термохимических превращений при коксовании. По результатам исследования углей – компонентов сырьевой базы КХП ОАО «МК «Азовсталь», этот коэффициент составляет: для типичных углей Донбасса (нижний карбон) 0,63, для углей среднего карбона (шахта «Красноармейская-Западная № 1», углей Кузнецкого и Печорского бассейнов) – 0,7.

Влияние на сернистость полученного кокса конечной температуры коксования незначительно, так как происходящее при росте конечной температуры снижение выхода кокса практически компенсируется дополнительным переходом серы в паргазовые продукты в результате реакций поликонденсации. При выдаче и послепечной обработке в течение определенного времени происходит угар части кокса и уменьшение его массы. Однако это, как и в предыдущем случае, не приводит к заметному изменению сернистости, так как при этом

одновременно сгорают и соединения сульфидной и пиритной серы, составляющие большую часть серосодержащих соединений кокса.

Дополнительными внешними источниками серы, вносимой в угли и кокс, являются производственные отходы, добавляемые в шихту для коксования (среди наиболее сернистых отходов следует отметить автоклавную грязь и некондиционную серу газовую, которые образуются в цехе мышьяково-содовой сероочистки), а также отработанные растворы из цеха сероочистки.

Увеличение сернистости кокса при условии равномерного распределения добавочной серы, вносимой производственными отходами, не превышает ошибок определения данного показателя.

Как уже отмечалось, конечным продуктом термохимических превращений компонентов отработанного раствора цехов сероочистки является сульфат натрия, который также содержится и в исходном растворе. Это приводит к росту сернистости кокса за счет дополнительных количества вносимого в него сульфата натрия.

Обезвреживание отработанного раствора мышьяково-содовой сероочистки путем подачи в отстойник башни тушения приводит к росту сернистости кокса на 0,27-0,50 %. При обезвреживании раствора в шихте сернистость кокса возрастает на 0,15-0,28 %. Как уже отмечалось, при вакуум-карбонатном способе очистки газа от сероводорода количество образующихся балластных солей значительно меньше, и их можно обезвреживать в составе шихты для коксования без существенного повышения сернистости кокса [24].

Как и при росте зольности, различная величина прироста сернистости на разных батареях обусловлена не только неодинаковым механизмом термохимических превращений компонентов раствора в шихте и на раскаленном коксе, но и разными объемами переработки шихты и выпуска кокса на различных батареях завода.

Следует отметить, что кардинально решить проблему внешних источников минеральных и серосодержащих веществ, вносимых в шихту и кокс, возможно лишь путем технического перевооружения цехов сероочистки с применением современных технологий.

Таким образом, основными факторами, влияющими на формирование зольности и сернистости кокса, являются: серосодержащие и минеральные вещества исходных углей, их термохимические превращения, технология коксования угля и послепечной обработки кокса, а также внешние источники минеральных и серосодержащих веществ.

*Реакционная способность.* В результате выполненных в течение многих лет исследовательских работ [26-28] установлено, что на металлургические свойства, характеризующие реакционной способностью и термомеханической прочностью кокса, влияют следующие основные факторы: комплекс свойств угольной шихты (зольность и состав минеральной

части, выход летучих веществ, толщина пластического слоя, средний показатель отражения и распределение витринита по отражательной способности, коэффициент технологической ценности шихты, технология углеподготовки) и технологического режима коксования (период коксования, температуры в контрольных вертикалах, равномерность прогрева засыпи по высоте и длине, конечная температура по оси коксового пирога, готовность кокса). Хороший металлургический кокс должен иметь оптимальную величину реакционной способности (не очень высокую и не очень низкую) и высокую термомеханическую прочность.

Кокс из более зольной шихты имеет более высокую реакционную способность и меньшую термомеханическую прочность. Обусловлено это каталитическим влиянием на процессы газификации оксидов ряда металлов (натрия, калия, кальция, магния, железа и др.) и сульфатов, содержащихся в золе. Но минеральная часть угля и кокса может содержать и оксиды элементов, ингибирующих реакции газификации (например, алюминий, кремний, титан). При повышенном их содержании в минеральной части при прочих равных условиях реакционная способность кокса может снижаться, а термомеханическая прочность – возрастать. Таким образом, на эти показатели существенное влияние оказывает не только зольность кокса, но и химический состав его золы [29]. В связи с этим дополнительное негативное влияние также оказывают внешние источники соединений натрия, вносимые в кокс, в частности при утилизации отработанных растворов цехов сероочисток.

Зависимость металлургических свойств кокса от выхода летучих веществ и среднего показателя отражения витринита имеет вид кривой с экстремумом, соответствующим наилучшему сочетанию технологических свойств кокса как доменного топлива в области показателей, соответствующих хорошо спекающимся углям марок Ж и К. Повышение толщины пластического слоя, коэффициента технологической ценности шихты, оптимизация распределения витринита по стадиям отражения, технология углеподготовки, способствующая повышению степени усреднения углей и шихт и достижению оптимальной степени измельчения шихты в целом и отдельных ее компонентов, приводят к снижению до оптимальных значений реакционной способности и повышению термомеханической прочности.

При правильно установленном режиме период коксования определяет значения всех остальных вышеперечисленных технологических показателей коксования. С увеличением периода, повышением уровня температур и готовности кокса растет его термомеханическая прочность и снижается реакционная способность. Следует отметить, что при увеличении периода коксования сверх оптимального (25 ч и более) структурированность кокса чрезмерно увеличивается, что приводит к снижению реакционной способности кокса ниже оптимальных значений.

Для оценки устойчивости кокса к термомеханическим и окислительным воздействиям используют ряд методик, характеризующих реакционную способность и термомеханическую прочность кокса.

1. ГОСТ 10089 [30] определяет реакционную способность кокса по константе скорости его взаимодействия с углекислым газом. Испытанию подвергают 1 г кокса крупностью 1-3 мм. Оптимальные значения показателя – 0,2-0,3, приемлемые – до 0,4 см<sup>3</sup>/(г·с). Преимущества метода: оперативность, легкость подготовки пробы. Недостатки: метод не дает возможности оценивать термомеханическую прочность; крупность испытуемого кокса, влияющая на скорость гетерогенного взаимодействия, не соответствует реальной крупности доменного кокса.

2. Методика ИЧМ и Национальной металлургической академии Украины (бывший ДМетИ, г. Днепропетровск) [31] предусматривает определение реакционной способности (по степени потери массы) и прочности кокса после реакции с CO<sub>2</sub> в пробе фактической крупности массой 10-20 кг. Преимущества метода: получение данных для кокса фактической крупности. Недостатки: трудоемкость испытания, прочность кокса оценивается после реакции, то есть механическое воздействие происходит одновременно с химическим и термическим.

3. Методика УХИНа [32] оценивает показатели свойств кокса в пробе крупностью 6-10 мм массой 600 г при одновременном термическом, механическом и химическом воздействии в специальной установке, представляющей собой вращающийся барабан с нагревом кокса электродуговым способом и окислением его в потоке воздуха. Определяются реакционная способность (по степени потери массы), термомеханическая прочность (остаток кокса крупнее 6 мм после испытания), средняя скорость истирания (скорость образования мелких классов при испытании). Преимущество метода: оценка показателей кокса при одновременном химическом, термическом и механическом воздействии, как это в реальности имеет место в доменной печи. Недостатки: отличие крупности испытуемого кокса от реальной и условий испытания от фактических в доменной печи. Так, испытание производится при 600 °С в потоке воздуха, а в промышленных условиях доменной печи имеют место гораздо более высокие температуры и основным газифицирующим агентом является углекислый газ. Кокс хорошего качества при испытании характеризуется потерей массы в пределах 20-30 %, имеет термомеханическую прочность не менее 80 % и среднюю скорость истирания не более 1,0 мг/(г·с).

4. Методика Nippon Steel (Япония) предусматривает газификацию кокса крупностью 19-22,4 мм (приготовленную из исходного кокса крупностью более 25 мм) в специальной установке в течение 2 ч и определение реакционной способности CRI (по степени потери массы) и прочности кокса CSR после реакции с CO<sub>2</sub> (по выходу класса более 9,5 мм после обработки в

течение 30 мин со скоростью вращения 20 об/мин в специальном барабане длиной 700 и диаметром 130 мм) Преимущество метода: широкое использование в мировой практике для контроля качества кокса при его производстве, продажах и применении. Недостатки: трудоемкость подготовки пробы с узкими пределами по крупности; длительность определения, прочность кокса оценивается после реакции, то есть механическое воздействие происходит одновременно с химическим и термическим; отличие крупности испытуемого кокса от фактической. В Украине в качестве ДСТУ 4703-2006 для определения показателей по этой методике применяется модифицированный международный стандарт ISO 18894-2006 [33]. В Украине работает восемь установок для определения показателей CRI и CSR у ведущих производителей и потребителей кокса, а также в исследовательских организациях.

В соответствии с данными зарубежных исследователей, кокс хорошего качества должен иметь показатели: CRI <30 %, CSR >70 %. В то же время исследования кокса украинских предприятий показали, что большинство выпускаемого кокса имеет, как правило, значение CRI на уровне 30-35 % и CSR – 45-50 %. При этом показатели реакционной способности CRI и послереакционной прочности CSR соответственно на 97,3 и 91,8 % детерминируются показателем выхода летучих веществ из шихты (характеризуем, в данном случае, в первую очередь соотношением в шихте углей различной степени метаморфизма) и индексом основности золы шихты – отношением содержания в ней основных (FeO<sub>x</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) и кислотных (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) оксидов.

Получение кокса с показателями CRI <30 % и CSR >50 % возможно из шихт с величиной индекса основности золы I<sub>o</sub> ≤ 0,15 и выходом летучих веществ (на горючую массу) не более 29 %, что соответствует среднему показателю отражения витринита шихты не менее 1,05 % [34]. Анализ ресурсов украинских коксующихся углей показывает, что максимальный объем выпуска кокса, соответствующего приведенным выше требованиям, ограничен 5-6 млн т в год. Это соответствует потребности в высококачественном коксе для создаваемых сейчас ведущими производителями чугуна Украины установок для вдувания в доменные печи пылеугольного топлива. В перспективе, при расширении объемов использования пылеугольного топлива, необходим импорт углей с требуемыми характеристиками, в первую очередь по химическому составу золы.

При этом актуальной является дифференциация имеющихся угольных сырьевых ресурсов с целью производства на разных коксовых батареях с учетом их конструкций, срока эксплуатации и технического состояния кокса с различными свойствами (повышенной механической прочности, низкой реакционной способности, пониженной сернистости и т.д.) для использования при выплавке чугуна различного назначения в доменных печах разного объема. Такой подход позволит повысить технико-

экономическую эффективность производства как при выпуске кокса, так и при его использовании.

Следует отметить, что ни одна из существующих методик определения реакционной способности не позволяет дать всестороннюю оценку качества кокса как доменного топлива. Поэтому характеризовать реакционную способность кокса в современных условиях необходимо, по нашему мнению, одновременно с помощью нескольких методик. Это не исключает, а наоборот, делает актуальным совершенствование имеющихся и разработку новых методик оценки реакционной способности кокса в направлении разработки способа, позволяющего наиболее объективно, с приемлемыми затратами материальных и трудовых ресурсов, а также времени оценить свойства доменного топлива.

#### Выводы

Основными показателями, определяющими комплекс потребительских свойств доменного кокса, являются его вещественный состав, механические характеристики и реакционная способность. В свою очередь, эти свойства формируются под влиянием характеристик угольного сырья (вещественного состава, спекаемости, петрографических характеристик) и режима коксования, для которого определяющей величиной является длительность периода коксования, при правильной эксплуатации коксовых печей определяющая практически все значимые технологические параметры. Актуальным является проведение исследований по разработке и реализации в промышленности параметров подготовки и коксования угольных шихт с различным составом и свойствами, обеспечивающих получение кокса в соответствии с современными требованиями основного потребителя – доменного производства. При этом одним из возможных направлений работ является дифференциация имеющихся угольных сырьевых ресурсов с целью производства на разных коксовых батареях (с учетом их конструкций, срока эксплуатации и технического состояния) кокса с заданными свойствами (повышенная механическая прочность, низкая реакционная способность, пониженная сернистость и т.д.) для использования при выплавке чугуна различного назначения в доменных печах разного объема. Такой подход позволит повысить технико-экономическую эффективность производства как при выпуске кокса, так и при его использовании.

#### Библиографический список

1. Доменное производство. Справочное издание. В 2-х т. Т.1. Подготовка руд и доменный процесс. – М.: Металлургия, 1989. – 402 с.
2. Мирошниченко А.М., Панченко С.И., Штромберг Б.И. и др. Справочник коксохимика. Т. 1. М.: Металлургия, 1964. – 492 с.
3. Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства. – М.: Металлургия, 1982. – 360 с.
4. Мениович Б.И., Пинчук С.И., Дюканов А.Г. Повышение эффективности процесса слоевого коксования. – К.: Техніка, 1985. – 229 с.
5. Гагарин С.Г. Моделирование комплекса свойств угольных шихт для коксования // Кокс и химия. – 2000. – № 10. – С. 4-10.
6. Телешев Ю.В. Исследование и разработка способов управления выходом и качеством продуктов коксохимического производства. Дисс. ... канд. техн. наук. – Харьков: УХИН, 1998. – 150 с.
7. Телешев Ю.В., Кауфман С.И., Шептовичкий М.С. и др. Составление материального баланса процесса коксования // Кокс и химия. – 1997. – № 1. – С. 19-25.
8. Телешев Ю.В., Бондарчук П.Н., Албулов А.Н. и др. Опыт определения выхода кокса в промышленных условиях // Кокс и химия. – 1997. – № 3. – С. 16-19.
9. Телешев Ю.В., Обертенев В.Н., Олейников В.В. и др. Разработка и реализация технико-экономической модели выхода продуктов коксования // Кокс и химия. – 1997. – № 7. – С. 36-39.
10. Вирозуб А.И., Лейбович Р.Е. Расчеты коксовых печей и процессов коксования. – К.: Вища школа, 1970. – 270 с.
11. Нестеренко Л.Л., Бирюков Ю.В., Лебедев В.А. Основы физики и химии горючих ископаемых. – К.: Вища школа, 1986. – 282 с.
12. Заичквара В.Г. Подготовка углей к коксованию. – М.: Металлургия, 1967. – 339 с.
13. Грязнов Н.С. Основы теории коксования. – М.: Металлургия, 1976. – 304 с.
14. Вольфовский Г.М., Мироненко Л.И., Кауфман А.А. Газовик коксовых печей. – М.: Металлургия, 1989. – 190 с.
15. Лобов А.А., Михню В.П., Сытенко И.В., Ховалкин С.И. Особенности технологического и теплотехнического режимов работы крайних отопительных каналов на печах системы ПВР // Кокс и химия. – 1982. – № 5. – С. 13-19.
16. Шептовичкий М.С., Вольфовский А.Г., Шульга И.В. и др. Теплотехнический режим крайних и массовых отопительных каналов коксовой батареи № 1-бис Мариупольского коксохимического завода // Кокс и химия. – 1992. – № 6. – С. 19-22.
17. Лобов А.А., Фоменко В.И. Эффективность распределения тепла в массовых и крайних отопительных каналах // Кокс и химия. – 1992. – № 8. – С. 8-11.
18. Патент України № 41935. Пристрій для подачі повітря і бідного опалювального газу в опалювальні канали коксової печі // Гостев Ю.О., Бондарчук П.М., Олейников В.В. та ін. Кл. С 10 В 5/04, 21/10. Заявл. 13.02.96. Опубл. 30.06.2002 // Бюлетень. Промислова власність. – 2002. – № 4.
19. Патент 19366 Україна. Пристрій для механічної обробки коксу / Шульга І.В., Шептовичкий



- М.С., Вольфовський А.Г. та ін. Кл. С 01 В 45/00. Заявл. 31.08.93. № 93007369. Пріорітет 02.07.91 за заявою № 5007308/SU. Опубл. 25.12.97. // Бюлетень. Промислова власність. – 1997. – № 6.*
- 20. Мучник Д.А.** Формирование свойств доменного кокса. – М.: Металлургия, 1983. – 182 с.
- 21. Патент 10953** Україна. Спосіб виділення доменного коксу та установка для його здійснення / *Бабанський М.І., Бурлаченко В.В., Кочнев С.Г. та ін. Кл. В 07 В 1/00, В 07 В 9/00. Заявл. 02.07.93. № 94041019. Опубл. 25.12.96. // Бюлетень. Промислова власність. – 1996. – № 4.*
- 22. Рабинович В.А., Хавин З.Я.** Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
- 23. Чистяков А.Н.** Технология коксохимического производства в вопросах и ответах. – М.: Металлургия, 1983. – 296 с.
- 24. Соболев С.Я., Кузнецов В.Я., Татаринцев Ю.Н. и др.** Утилизация отработанного раствора вакуум-карбонатной сероочистки // *Кокс и химия. – 1991. – № 9. – С. 23-27.*
- 25. Гофман М.В.** Прикладная химия твердого топлива. – М.: Металлургия, 1968. – 597 с.
- 26. Сысков К.И.** Теоретические основы оценки и улучшения качества доменного кокса. – М.: Металлургия, 1984. – 184 с.
- 27. Скляр М.Г.** Интенсификация коксования и качество кокса. – М.: Металлургия, 1976. – 256 с.
- 28. Пинчук С.И.** Контролируемая технология коксования. – К.: Техніка, 1994. – 170 с.
- 29. Васильев Ю.С., Улановский М.Л., Цебрый Л.С. и др.** Об одном из источников щелочных металлов в доменном коксе // *Кокс и химия. – 1990. – № 10. – С. 12-15.*
- 30. Скляр М.Г., Тютюнников Ю.Б.** Химия твердых горючих ископаемых. Лабораторный практикум. – К.: Вища школа, 1985. – 248 с.
- 31. Пинчук С.И., Брук А.С., Джигота А.Д. и др.** Промышленная установка для определения физико-химических свойств доменного кокса // *Бюл. НТИ / Черная металлургия. – М.: Металлургия, 1977. – № 23. – С. 41-43.*
- 32. Скляр М.Г., Данг В.Х.** Методы комплексной оценки свойств кокса как доменного топлива // *Кокс и химия. – 1990. – № 6. – С. 48-51.*
- 33. Гапопченко М.П., Кузніченко А.Ф., Орехова Л.Г., Шмалько В.М.** Кокс. Метод визначення індексу реакційної здатності коксу (CRI) і міцності залишку коксу після реакції (CSR). – ДСТУ 4703-2006 (ISO 18894-2006, MOD). – К.: Держспоживстандарт України, 2008. – 23 с.
- 34. Кафтан Ю.С., Дроздник И.Д., Мирошниченко Д.В. и др.** Взаимосвязь органической и минеральной частей угольной шихты с «холодной» и «горячей» плотностью кокса // *УглеХимический журнал. – 2007. – № 3-4. – С. 3-13.*

Рукопись поступила в редакцію 24.02.2009