

**МОДИФІКАЦІЯ ВУГІЛЛЯ І ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ ДЛЯ
ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ КОКСУ ЯК ДОМЕННОГО
ПАЛИВА**

**MODIFICATION OF COAL AND COAL BLENDS FOR
IMPROVING THE QUALITY OF COKE AS FUEL FOR
BLAST FURNACES**

© 2013 Малий Є.І., к.т.н.,
Старовойт М.А. (НМетАУ)

Malyj E.I., PhD in technical sciences,
Starovoit M.A. (NMetAU)

В статті проаналізовано різні способи коксування вугілля і шихт із застосуванням як модифікатору слабкоспівливого вугілля. Встановлено позитивний вплив модифікатора на фізико-хімічні показники лабораторного коксу.

Different ways of coking of coals and coal blends with application as the modifier of weakly caking coal were analysed in the article. Positive influence of modifier on the physical and chemical indexes of laboratory coke was determined.

Ключові слова: модифікація, слабкоспівливе вугілля, газопроникнення, трамбування, водень, ароматичні вуглеводні, часткова гідрогенізація.

Keywords: modification, poor caking coal, gas penetration, stamping, hydrogen, aromatic hydrocarbons, partial hydrogenation.

Розвиток доменного процесу з використанням в зростаючій кількості замінювачів коксу – пиловугільне паливо (ПВП), мазут, відпрацьована пластмаса – істотним чином впливають на вимоги металургів щодо якості коксу. При зниженні витрати до 300-350 кг на тонну чавуну кокс, як і раніше, повинен виконувати функції опорного каркасу – дренажу, що забезпечує газопроникнення стовпа шихтових матеріалів, а в нижній частині печі – рівномірне стікання чавуну та шлаку.

З урахуванням цих чинників зарубіжні металурги сформулювали вимоги до підвищення механічної міцності «холодного» коксу і його «гарячої» міцності (після взаємодії з CO₂ при високій температурі), а також до зниження реакційної здатності. Останнє повинно забезпечити надходження достатньої кількості коксу в зону фурм доменної печі при різкому (у 1,8-2,0 рази) зниженні його загальної кількості внаслідок використання ПВП і (або) інших відновників [1, 2].

Разом з цим відомо, що існує достатньо жорстка залежність класичної технології шарового коксування від сировинної бази, яка використовується в цьому процесі. Вплив властивостей вугільної сировини на реакційну здатність коксу достатньо повно вивчено. Вугілля, яке займає крайні положення у ряді метаморфізму – «ДГ», «Г» та «СС», «ПС» – дає при коксуванні вуглецевий твердий залишок із переважно ізотропною структурою [3, 4]. Проте сировинна база коксування змінюється, що полягає у тенденції до збільшення в шихтах частки слабкоспівливого вугілля. Ця тенденція досить чітко проявляється в останні роки на всіх коксохімічних заводах України [5].

Отже останнім часом стало актуальним аналізувати іноземні технології отримання коксу – наприклад, заводи без уловлювання хімічних продуктів, які крім вироблення коксу можуть забезпечувати себе електроенергією в достатній кількості. До таких заводів можна віднести підприємства компаній «Indiana Harbor Coke Company LTD»; «Illawarra Coke Company PTY LTD»; «Sesa Kembla Coke Company LTD»; «PENNSYLVANIA COKE TECHNOLOGY, INC & Thyssen Krupp Encoke\Koch Transporttechnik GmbH»; «Shanxi Sinochem Wonder Industries Company LTD» [6-10].

Існуючі технології втілюють різноманітні технічні рішення щодо особливостей процесу коксування, конструкцій коксових печей та їх завантаження, обслуговуючого обладнання і машин, які об'єднуються в єдиний виробничий комплекс. Тому при розробці комплексних прийомів модифікації окремих марок вугілля або шихти необхідно намагатися брати до уваги всі можливі тенденції розвитку коксохімічного виробництва – як вітчизняного, так і зарубіжного, у тому числі і технологічне оформлення головного процесу. Відповідно до поставленої мети та обраного напрямку необхідно було дослідити ряд методів модифікації як вугільних концентратів (табл. 1), так і шихт на їх основі. У якості модифікатора використовували слабо-співливе вугілля низького ступеню метаморфізму (табл. 2). Оскільки, було встановлено, що органічна маса вугілля марки ДГ має меншу термічну стійкість (близько 320 °С), ніж вугілля марки Г (близько 350 °С), то останнє через свою хімічну зрілість ще до переходу в передпластичний стан вже може піддаватися дії водню [11].

Згідно цьому припущенню, був розроблений спосіб модифікації, який ґрунтувався на використуванні вільного водню малометаморфізованого слабкоспівливого вугілля [12-13].

Висока спорідненість фрагментів первинної структури органічної маси газового вугілля і летких продуктів піролізу вугілля марки «ДГ» створює умови для їх активної взаємодії. Ця взаємодія розвивається на основі протікання реакцій заміщення, рекомбінації проміжних олігомерних структур. Від цього залежить в'язкість вугільної пластичної маси і тривалість перебування вугілля у в'язкопластичному стані. Наявність у вугіллі і в продуктах піролізу вугілля марки «ДГ» різних функціональних груп (заступників) активно впливає на швидкість термохімічних перетворень і приводить до зміни міжмолекулярних взаємодій, що дестабілізує структуру органічної маси газового вугілля і проявляється в зміні його термічної стійкості і реакційної здатності в процесі термічного нагріву. Тому продукти піролізу вугілля марки «ДГ» можуть бути донорами як водню, так і ароматичних вуглеводнів, сприяючи зростанню вмісту в пластичній масі газового вугілля кластерних упаковок, що може супроводжуватися зміною реакційної здатності і питомого електроопору.

Таблиця 1

Характеристика вугільних концентратів

| № | Постачальник | Марка | Технічний аналіз, % | | | Пласто-метричні показники, мм | | Петрографічний склад, % | | | | | Середній показник відбиття вітриніту, % | Стадії метаморфізму вітриніту, % | | | | | |
|----|-----------------------|-------|--|----------------|------------------|-------------------------------|----|-------------------------|----|----|----|-----|---|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | | A ^d | S ^d | V ^{daf} | x | y | Vt | Sv | I | L | ΣOK | | R0 | 0,50-0,64 | 0,65-0,89 | 0,90-1,19 | 1,20-1,39 | 1,40-1,69 |
| | | | Марки вугілля, умовно відповідає стадіям метаморфізму вітриніту: | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ДГ | Г | Ж | К | ПС | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | Розріз «Чернігівець» | СС | 8,9 | 0,29 | 22,5 | 33 | 5 | 33 | 3 | 63 | 1 | 65 | 1,15 | - | 7 | 50 | 30 | 13 | |
| 2 | Шахта «Ювілейна» | Г | 6,0 | 1,38 | 41,8 | 37 | 10 | 57 | - | 32 | 11 | 32 | 0,72 | 8 | 88 | 4 | - | - | |
| 3 | ЦЗФ ім. Сковчинського | Ж | 7,5 | 0,85 | 31,3 | 29 | 15 | 86 | - | 11 | 3 | 11 | 1,02 | - | 15 | 77 | 8 | - | |
| 4 | Ш/у «Покровське» | К | 7,0 | 0,6 | 28,3 | 19 | 12 | 84 | - | 14 | 2 | 14 | 1,13 | - | - | 84 | 16 | - | |

У зв'язку з цим важливо було вивчити вплив продуктів піролізу вугілля марки «ДГ» на індивідуальні марки концентратів (табл. 3) і вугільні суміші (табл. 4). Дослідженням піддавали класичний спосіб коксування, технологію термоокислювального коксування без

уловлювання летких продуктів, а також з варіантом трамбування шихти.

Зовнішній вигляд отриманих лабораторних коксів наведено на рис. 1-5, а їх властивості надано в табл. 5-8.

Властивості лабораторних зразків, одержаних за класичним способом, свідчать, що в таких умовах

продукти піролізу вугілля марки «ДГ» позитивно шихти. впливають як на індивідуальні концентрати, так і на

Таблиця 2

Характеристика властивостей малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля

| Постачальник | Марка | Технічний аналіз, % | | | Пласто-метричні показники, мм | | Петрографічний склад, % | | | | | Середній показник відбиття вітриніту, % | Стадії метаморфізму вітриніту, % | | | | | |
|--------------------|-------|---------------------|-----------------------------|------------------|-------------------------------|---|-------------------------|----------------|----|----|-----|---|----------------------------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | A ^d | S ^d _t | V ^{daf} | x | y | V _t | S _v | F | L | ΣOK | | R ₀ | <0,50 | 0,50–0,64 | 0,65–0,89 | 0,90–1,19 | 1,20–1,39 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Д | ДГ | Г | Ж | К | | | | | | | | | | | | |
| Шахта ім. Сташкова | ДГ | 9,8 | 1,02 | 44,2 | 63 | 6 | 57 | - | 27 | 16 | 27 | 0,53 | 31 | 67 | 2 | - | - | |

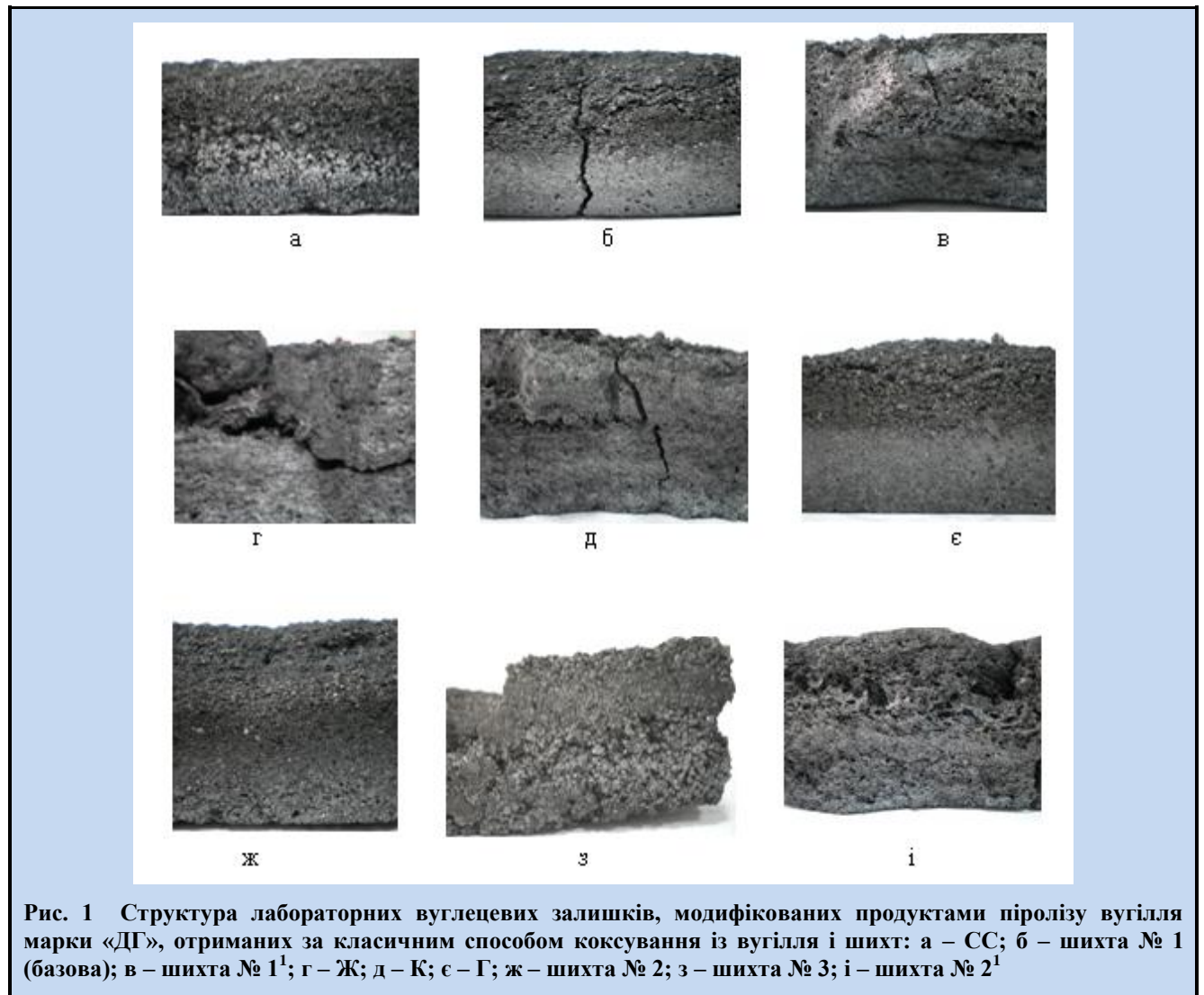


Рис. 1 Структура лабораторних вуглецевих залишків, модифікованих продуктами піролізу вугілля марки «ДГ», отриманих за класичним способом коксування із вугілля і шихт: а – СС; б – шихта № 1 (базова); в – шихта № 1¹; г – Ж; д – К; е – Г; ж – шихта № 2; з – шихта № 3; і – шихта № 2¹

Індивідуальні марки концентратів та модифікацій з них

| № | Постачальник | Марка | Технічний аналіз, % | | | Пластометричні показники, мм | |
|---|----------------------|-------|---------------------|-----------------------------|------------------|------------------------------|----|
| | | | A ^d | S _t ^d | V ^{daf} | x | y |
| 1 | Розріз «Чернігівець» | СС | 8,9 | 0,29 | 22,5 | 33 | 5 |
| | | СС* | 8,9 | 0,30 | 24,0 | 33 | 6 |
| 2 | Шахта «Ювілейна» | Г | 6,0 | 1,38 | 41,8 | 37 | 10 |
| | | Г* | 6,0 | 1,30 | 42,5 | 36 | 13 |
| 3 | ЦЗФ ім. Скочинського | Ж | 7,5 | 0,85 | 31,3 | 29 | 15 |
| | | Ж* | 7,4 | 0,80 | 32,0 | 28 | 17 |
| 4 | Ш/у «Покровське» | К | 7,0 | 0,60 | 28,3 | 19 | 12 |
| | | К* | 7,1 | 0,61 | 29,5 | 20 | 14 |

*Концентрат модифікований продуктами піролізу вугілля марки ДГ

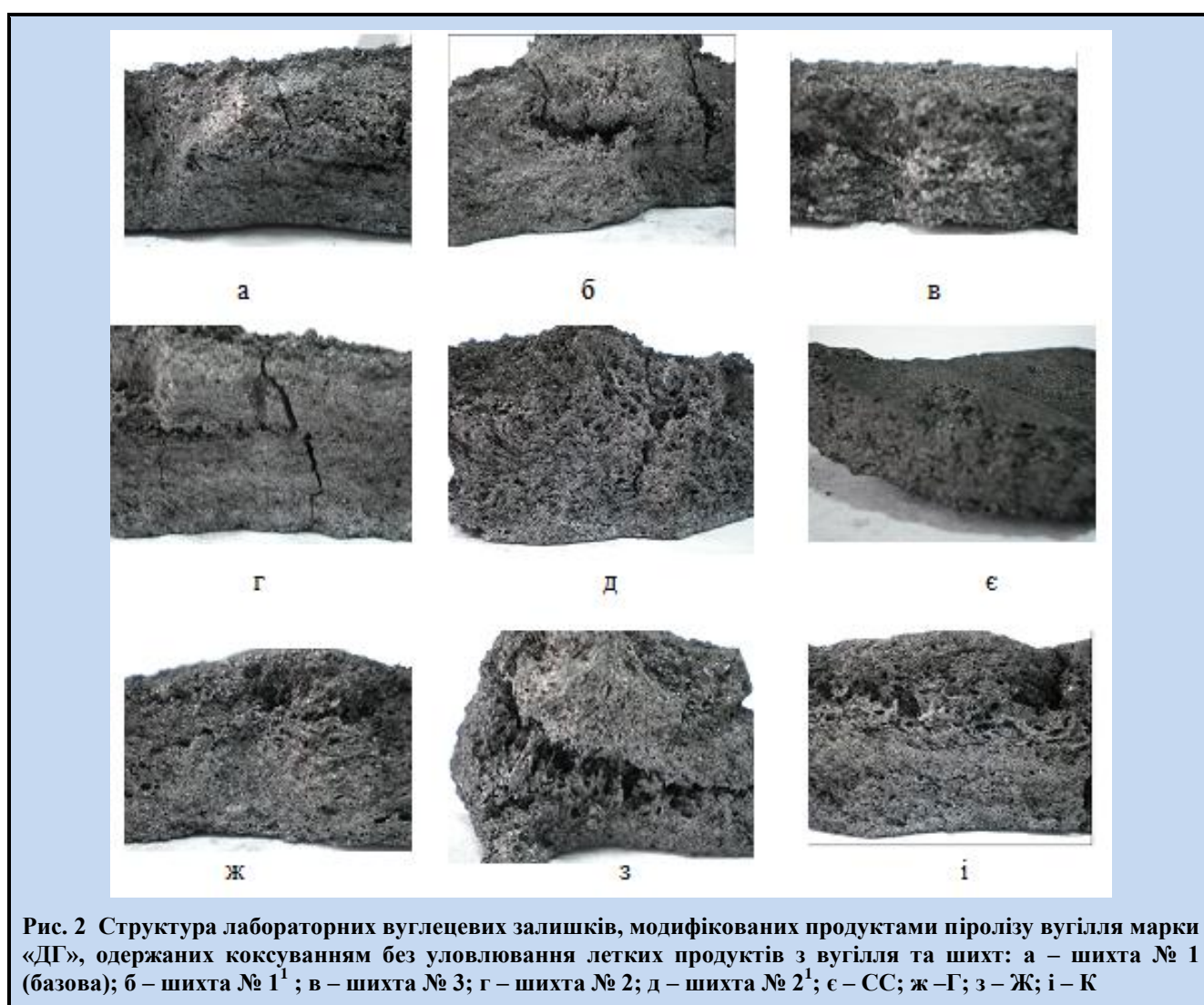


Рис. 2 Структура лабораторних вуглецевих залишків, модифікованих продуктами піролізу вугілля марки «ДГ», одержаних коксуванням без уловлювання летких продуктів з вугілля та шихт: а – шихта № 1 (базова); б – шихта № 1¹; в – шихта № 3; г – шихта № 2; д – шихта № 2¹; е – СС; ж – Г; з – Ж; і – К

Склад лабораторних шихт та модифікацій з них

| № | Склад шихти, % (концентрати з Табл. 1) | | | | Технічний аналіз, % | | | Пластометричні показники, мм | |
|---------|---|----|----|----|---------------------|-----------------------------|------------------|------------------------------|----|
| | Г | Ж | К | СС | A ^d | S _t ^d | V ^{daf} | x | y |
| 1 1* | 35 | 30 | 20 | 15 | 7,08 | 0,9 | 33,2 | 29 | 14 |
| | | | | | 7,08 | 1,0 | 33,5 | 28 | 15 |
| 2 2* | 35 | 30 | 10 | 25 | 7,35 | 0,93 | 32,4 | 33 | 13 |
| | | | | | 7,43 | 0,95 | 33,0 | 28 | 14 |
| 3 3* | 65 | 20 | - | 15 | 6,70 | 1,1 | 36,8 | 34 | 11 |
| | | | | | 6,78 | 1,2 | 37,2 | 32 | 13 |

* Шихта модифікована продуктами піролізу вугілля марки ДГ

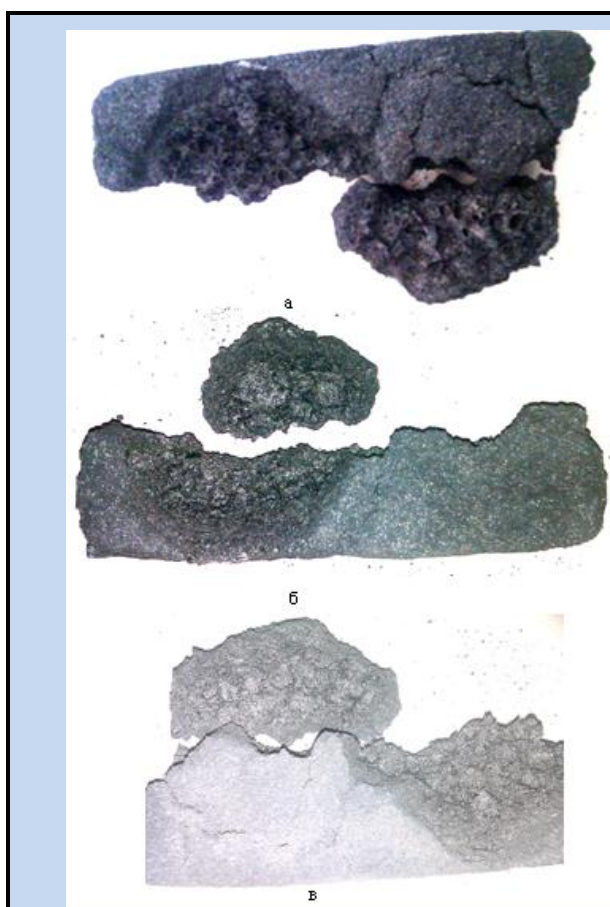


Рис. 3 Структура лабораторних вуглецевих залишків, модифікованих продуктами піролізу вугілля марки «ДГ», отриманих за класичним способом коксування з вугільних шихт із використанням трамбування: а – шихта № 1 (базова); б – шихта № 3; в – шихта № 3¹

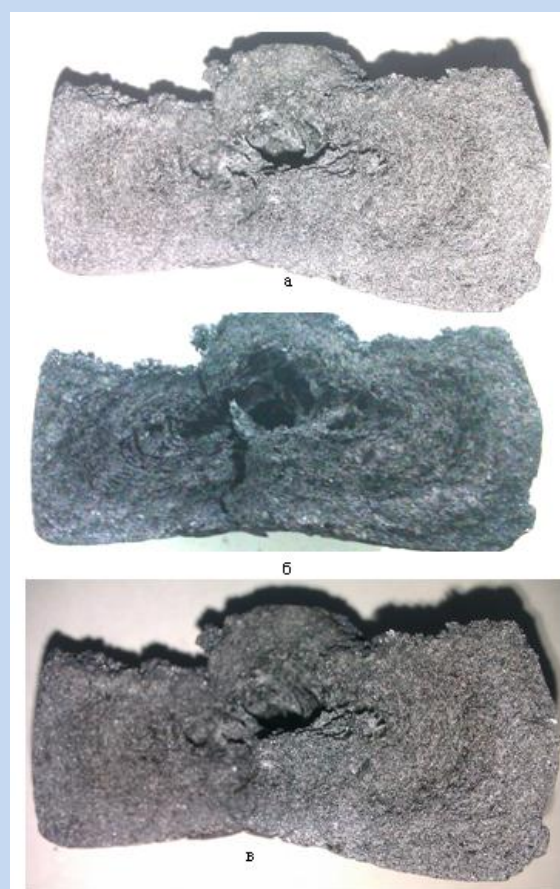


Рис. 4 Структура лабораторних вуглецевих залишків, модифікованих продуктами піролізу вугілля марки «ДГ», отриманих при коксуванні без уловлювання легких продуктів з вугільних шихт із використанням трамбування: а – шихта №1 (базова); б – шихта №2; в – шихта №2¹

Таблиця 5

**Характеристика лабораторних вуглецевих залишків отриманих
за класичним способом коксування**

| № | Кокс з концентрату марки | Вихід коксу, % | Структурна міцність, % | Абразивна твердість, мг | Питомий електроопір, ($\times 10^3$) Ом \times м |
|---|--------------------------|----------------|------------------------|-------------------------|--|
| 1 | Г | 58 | 23,8 | 90,9 | 2,5 |
| 2 | Ж | 68 | 52,8 | 72,7 | 2,3 |
| 3 | К | 71 | 60,8 | 82,3 | 2,0 |
| 4 | СС | 77 | 9,7 | 120,4 | 2,7 |
| 5 | 1 | 57 | 47,9 | 90,8 | 2,4 |
| 6 | 1 ¹ | 59 | 52,3 | 90,7 | 2,0 |
| 7 | 2 | 70 | 17,1 | 120,3 | 2,5 |
| 8 | 2 ¹ | 69 | 36,5 | 120,0 | 2,4 |
| 9 | 3 | 70 | 47,3 | 120,1 | 2,2 |

Найбільший ефективно модифікація впливає на структуру газового вугілля, оскільки воно має найбільшу спорідненість з вугіллям марки «ДГ» згідно з прийнятою теорією метаморфізму [14]. Тому якщо розглядати шихти, в яких переважає концентрат марки «Г», то тут подібний ефект повторюється значніше.

Таблиця 6

Характеристика лабораторних вуглецевих залишків отриманих при коксуванні без уловлювання летких продуктів

| № | Кокс з концентрату марки | Вихід коксу, % | Структурна міцність, % | Абразивна твердість, мг | Питомий електроопір, ($\times 10^3$) Ом \times м |
|---|--------------------------|----------------|------------------------|-------------------------|--|
| 1 | Г | 55,7 | 26,8 | 89,6 | 2,5 |
| 2 | Ж | 63,8 | 46,9 | 72,3 | 2,3 |
| 3 | К | 70,2 | 63,3 | 82,0 | 1,9 |
| 4 | СС | 75,6 | 19,7 | 111,4 | 2,3 |
| 5 | 1 | 53,7 | 45,9 | 89,5 | 2,2 |
| 6 | 1 ¹ | 57,9 | 50,7 | 90,0 | 2,2 |
| 7 | 2 | 67,0 | 19,1 | 118,2 | 2,4 |
| 8 | 2 ¹ | 66,9 | 39,5 | 120,1 | 2,3 |
| 9 | 3 | 70,0 | 48,1 | 119,1 | 2,3 |

Таблиця 7

Характеристика лабораторних вуглецевих залишків отриманих з використанням трамбування за класичною технологією

| № | Кокс з шихти | Вихід коксу, % | Структурна міцність, % | Абразивна твердість, мг | Питомий електроопір, ($\times 10^3$) Ом \times м |
|---|----------------|----------------|------------------------|-------------------------|--|
| 1 | 1 | 58 | 23,8 | 90,9 | 2,8 |
| 2 | 2 | 68 | 52,8 | 72,7 | 2,5 |
| 3 | 2 ¹ | 71 | 60,8 | 82,3 | 2,0 |

Таблиця 8

Характеристика лабораторних вуглецевих залишків отриманих з використанням трамбування при коксуванні без уловлювання летких продуктів

| № | Кокс з шихти | Вихід коксу, % | Міцнісні характеристики | | Питомий електроопір, ($\times 10^3$) Ом \times м |
|---|----------------|----------------|-------------------------|---------------|--|
| | | | структурна, % | абразивна, мг | |
| 1 | 1 | 48 | 33,4 | 91,2 | 2,5 |
| 2 | 3 | 58 | 61,8 | 72,7 | 2,3 |
| 3 | 3 ¹ | 61 | 70,5 | 82,3 | 2,0 |



Рис. 5 Лабораторний кокс, отриманий при коксуванні без уловлювання легких продуктів з використанням трамбування: а – штучний відкол; б – внутрішня структура загального коксового масиву; 1 – вугілля марки «ДГ»; 2 – шихта № 2¹

Що стосується так званого термо-окиснювального коксування вугілля і вугільних шихт, то тут спочатку спостерігається просторовий коксовий каркас по всій поверхні завантаження, а потім через нього дифундують легкі продукти піролізу, що виділяються з глибинних шарів, де присутні напівкокс, пластична маса і вугільне завантаження. Якщо подивитися уважно на внутрішні текстури коксів (рис. 5), то можна чітко побачити пори, які залишаються від легких продуктів коксування. Пори зосереджені близько до центру вугільного завантаження. При застосуванні процесу трамбування подібний ефект посилюється. На рис. 4, 5 можна побачити структуру коксу, яка подібна до «конверту». Чинниками подібного ефекту можуть бути ароматичні з'єднання [15]. Тобто при використанні трамбування ефект механічного зближення вугільних зерен накладається на ефект від модифікації з ознаками процесу часткової гідрогенізації, який можна спостерігати у всіх випадках – як за класичним способом, так і за технологією без уловлювання легких продуктів (рис. 3-5). Отже ми припускаємо, що у даному процесі можуть мати місце процеси автогідрування молекулярних фрагментів за участю ароматичних з'єднань. Цьому сприяє тиск, який сприяє покращенню контакту продуктів, необхідних для синтезу вуглеводнів, що утворюються, та які інтенсифікують можливість утримування водню у вугільному завантаженні. Останнє явище сприяє, в тому числі, підвищенню виходу хімічних продуктів коксування.

Таким чином одержані результати свідчать, що ароматичні вуглеводні та водень можуть впливати на термопластичні властивості вугільної макромолекули і в процесі коксування, при дотриманні необхідних умов, змінюють деякі фізико-механічні властивості коксу. Тобто, на наш погляд перспективним напрямом в коксохімічному виробництві може бути саме цілеспрямоване використання водню та ароматичних вуглеводнів – продуктів деструкції малометаморфізованого вугілля – в якості модифікаторів газового вугілля та вугільних шихт. Дослідження у цьому напрямку доцільно продовжувати.

Бібліографічний список

1. Тютюнников Ю.Б. Технологические схемы, расчеты и моделирование промышленных процессов газификации угля / Ю.Б. Тютюнников, М.С. Шептовицкий, И.В. Шульга. – Харьков: ХГЭУ, 1996. – 67с.
2. Рудыка В.И. О перспективах развития коксового производства и его технологии/ В.И. Рудыка, В.П. Малина // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1997. – № 3. – С. 17-21.
3. Золотухин Ю.А. Сравнительный анализ основных факторов, формирующих высокие показатели качества кокса CRI и CRS / Ю.А. Золотухин, Н.С. Андрейчиков [и др.] // *Кокс и химия* – 2006. – № 6. – С. 18-23.
4. Дослідження та удосконалення методів модифікації слабкоспікливого вугілля (Фонд. НМетАУ, № Б203010010) / *Науково-технічний звіт: НМетАУ*. – Дніпропетровськ, 2011. – 57 с.

5. **Старовойт А.Г.** Украинская коксохимия на мировом рынке / **Анатолий Григорьевич Старовойт** // Углехимический журнал. – 2004. – №5-6. – С. 3-6.
6. **Westbrook R.W.** Heat recovery coke making at Sun Coke company / Presented at 1998 Annual AISE convention, Pittsburgh PA.
7. **Ellis A.R.** Heat recovery cokemaking at Indiana Harbor Coke Company – an historic event for the steel industry / **A.R. Ellis, K.J. Schuett, T. Thorley, H.S. Valia** // ISS Iron Making Conference Proc. – 1999. – Vol. 58. – P. 173-185.
8. **Walker D.N.** High CSR coke from non-recovery cokemaking process / **D.N. Walker** / Third International Cokemaking Conference, Ghent, Belgium, September 1996. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://journals.cambridge.org/action/displayAbstract?fromPage=online&aid=8470041>.
9. **Ellis C.E.** Coal blend testing at Jewell's non-recovery coke ovens / **C.E. Ellis, C.W. Pruitt, M.A. Ball** / AISE annual convention, Chicago, Illinois, September 2000. – P. 173-175.
10. **Arendt P.** Cracking reactions in coke ovens and their importance for coke quality / **P. Arendt, H. Kuhl, F. Huhn** / Presented at Kokereitechnik, Haus der Technik, Essen, Germany, May 2000. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://journals.cambridge.org/action/displayAbstract?fromPage=online&aid=8470041>.
11. **Старовойт А.Г.** Термическая подготовка газовых углей / **А.Г. Старовойт, Е.И. Малый** // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – 2009. – № 4. – С. 21-23.
12. **Малый Е.И.** Исследование влияния полидисперсных систем ароматического состава на формирование «углеродистого тела» кокса / **Евгений Иванович Малый** / *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – 2007. – №5. – С. 15-20.
13. **Старовойт М.А.** Исследование влияния продуктов пиролиза угля марки ДГ на формирование углеродистого тела кокса из газового угля / **М.А. Старовойт, Е.И. Малый** / Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетиці 2010: тези доповідей наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010 р. – Дніпропетровськ НМетАУ, 2010. – С. 27-29.
14. *Справочник коксохимика. Том 1. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию* [под ред. **Л.Н. Борисова, Ю.Г. Шаповала**]. – Харьков: ИНЖЭК, 2010. – 536 с.
15. **Старовойт А.Г.** Степень метамор-физма можно ли ускорить процесс углефикации / **Анатолий Григорьевич Старовойт** // Углехимический журнал. – 2009. – № 5-6. – С. 85-89.

Рукопис надійшов до редакції 18.04.2013