

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект

(МАГІСТРСЬКИЙ) ДРУГИЙ

(рівень вищої освіти)

на тему Аналіз впливу факторів на якість
металургійного коксу

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1369МЧМ-3
спеціальності 136, Металургія

(код і назва спеціальності)

освітньої програми Металургія чорних металів

(код і назва освітньої програми)

спеціалізації _____

(код і назва спеціалізації)

В. І. Донець

(ініціали та прізвище)

Керівник доц. К. Т. М., доц. Кириченко О. І.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент доц. К. Т. М., доц. Воляк Р. М.

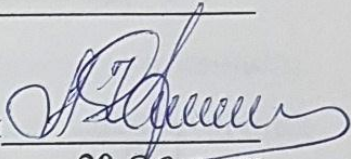
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут _____
Кафедра Металургії
Рівень вищої освіти (магістрський) другий
Спеціальність 136 "Металургія"
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)
Освітня програма Металургія чорних металів

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри 
« 2 » березня 2020 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Донець Валерій Григорович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Аналіз впливу факторів на якість металургійного коксу

керівник роботи Курченко Олексій Геннадійович, доц., к.т.н., доц.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 9 » 10 2020 року № 1586-С

2 Строк подання студентом роботи 01.12.2020

3 Вихідні дані до роботи Аналіз впливу факторів на якість металургійного коксу Науково-технічна документація, авторські свідчення

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Реферат. Вступ. 1. Аналіз сучасних вимог до якості коксу. 2. Методика проведення експериментів. 3. Розслідування впливу факторів на якість коксу. Висновки. Перелік джерел посилаючись

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Розділ 1, розділ 2, розділ 3. 10 креслень

6 Консультанти розділів роботи		Підпис, дата
Розділ	Прізвище, ініціали та посада	

	консультанта	завдання видав	завдання прийняв
Аналіз сучасних виборів до якості коксу	Кириченко О.З.		
Методика проведення експериментів	Кириченко О.З.		
Дослідження впливу факто- рів на якість металургійного коксу	Кириченко О.З.		

7 Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ. Реферат	01.09.20-15.09.20	
2.	Аналіз сучасних виборів до якості коксу	16.09.20-23.09.20	
3	Методика проведення експериментів	24.09.20-14.10.20	
4.	Дослідження впливу факторів на якість металургійного коксу	15.10.20-30.11.20	
5.	Графічна частина	01.12.20-10.12.20	

Студент

(підпис) Романук В.З.
(ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проєкту)

(підпис) О.З. Кириченко
(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

(підпис) Р.М. Воляк
(ініціали) _____ та _____

Реферат

Розрахунково-пояснювальна записка: 92 с., 33 табл., 15 рис., 63 джерела.

КОКС, ШИХТА, ЯКІСТЬ, ФАКТОРИ, ЯКІСТЬ, ВУГІЛЛЯ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ

Тема кваліфікаційної роботи: Аналіз впливу факторів на якість металургійного коксу.

Мета роботи – узагальнення досвіду отримання високоякісного коксу з аналізом основних факторів в процесі виробництва.

У **розділі 1** надано аналіз сучасних вимог до якості коксу; наведено вимоги до доменного, ливарного, феросплавного коксу; представлено загальні властивості коксу: хімічний склад, фізичні властивості, фізико-хімічні властивості, фізико-механічні властивості коксу; встановлено вимоги до якості коксу на етапі транспортування і плавки чавуну.

У **розділі 2** представлена методика проведення експериментів.

У **розділі 3** проведені дослідження впливу факторів на якість металургійного коксу, а саме: дослідження впливу підготовки вугільної шихти, впливу структури коксу, макроструктури коксу, впливу нагріву на мікроструктуру коксу, взаємозв'язку макроструктури і крупності коксу; розроблена концепція оцінки і забезпечення якості коксу

Розроблена технологія рекомендується для дослідно-промислових випробувань в коксохімічних цехах України.

АНОТАЦІЯ

Донець В.Г. Аналіз впливу факторів на якість металургійного коксу.

Кваліфікаційна випускна робота для здобуття ступеня вищої освіти магістра за спеціальністю 136 – Металургія, науковий керівник О.Г.Кириченко. Запорізький національний університет. Інженерний навчально-науковий інститут, кафедра металургії, 2020.

У роботі ставиться завдання розробити технологічні передумови впливу факторів на якість металургійного коксу.

Надано аналіз сучасних вимог до якості коксу; наведено вимоги до доменного, ливарного, феросплавного коксу; представлено загальні властивості коксу: хімічний склад, фізичні властивості, фізико-хімічні властивості, фізико-механічні властивості коксу; встановлено вимоги до якості коксу на етапі транспортування і плавки чавуну.

Проведені дослідження впливу факторів на якість металургійного коксу, а саме: дослідження впливу підготовки вугільної шихти, впливу структури коксу, макроструктури коксу, впливу нагріву на мікроструктуру коксу, взаємозв'язку макроструктури і крупності коксу; розроблена концепція оцінки і забезпечення якості коксу.

Ключові слова: КОКС, ШИХТА, ЯКІСТЬ, ФАКТОРИ, ЯКІСТЬ, ВУГІЛЛЯ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ

АННОТАЦИЯ

Донец В. Анализ влияния факторов на качество металлургического кокса.

Квалификационная выпускная работа для получения степени высшего образования магистра по специальности 136 - Металлургия, научный руководитель О.Г.Кириченко. Запорожский национальный университет. Инженерный учебно-научный институт, кафедра металлургии, 2020.

В работе ставится задача разработать технологические предпосылки влияния факторов на качество металлургического кокса.

Дан анализ современных требований к качеству кокса; приведены

требования к доменному, литейного, ферросплавного кокса; представлены общие свойства кокса: химический состав, физические свойства, физико-химические свойства, физико-механические свойства кокса; установлены требования к качеству кокса на этапе транспортировки и плавки чугуна.

Проведенные исследования влияния факторов на качество кокса, а именно: исследование влияния подготовки угольной шихты, влияния структуры кокса, макроструктуры кокса, влияния нагрева на микроструктуру кокса, взаимосвязи макроструктуры и крупности кокса; разработана концепции оценки и качества кокса.

Ключевые слова: КОКС, ШИХТА, КАЧЕСТВО, ФАКТОРЫ, КАЧЕСТВО, УГОЛЬ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

ANNOTATION

Donets V.G. Analysis of the influence of factors on the quality of metallurgical coke.

Qualification final work for obtaining a master's degree in specialty 136 - Metallurgy, supervisor O.G. Kyrychenko. Zaporizhia National University. Engineering Educational and Scientific Institute, Department of Metallurgy, 2020.

The paper aims to develop technological prerequisites for the influence of factors on the quality of metallurgical coke.

The analysis of modern requirements to quality of coke is given; requirements for blast furnace, foundry, ferroalloy coke are given; the general properties of coke are presented: chemical composition, physical properties, physical and chemical properties, physical and mechanical properties of coke; requirements for the quality of coke at the stage of transportation and smelting of cast iron.

Studies of the influence of factors on the quality of metallurgical coke, namely: study of the influence of coal charge preparation, the influence of coke structure, coke macrostructure, the effect of heating on the coke microstructure, the relationship of macrostructure and coke size; developed the concept of evaluation and quality assurance of coke.

Keywords: COKE, BATCH, QUALITY, FACTORS, QUALITY, COAL, STRUCTURE, PROPERTIES

Зміст

Загальна характеристика роботи.....	7
1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ВИМОГ ДО ЯКОСТІ КОКСУ	10
1.1 Доменний процес і вимоги до коксу.....	10
1.2 Вимоги до ливарного коксу.....	14
1.3 Вимоги до коксу для феросплавів.....	14
1.4. Вимоги до коксу як аглопалива.....	15
1.5 Інші вимоги до коксу.....	16
1.6 Загальні властивості коксу.....	17
1.6.1 Хімічний склад коксу.....	17
1.6.2 Фізичні властивості коксу.....	20
1.6.3 Фізико-хімічні властивості коксу.....	23
1.6.4 Фізико-механічні властивості коксу.....	24
1.7 Встановлення вимог до якості коксу на етапі транспортування і плавки чавуну.....	27
1.7.1 Аналіз відомостей про вимоги до якості коксу.....	27
1.7.2 Встановлення вимог до якості коксу при транспортуванні і плавці чавуну...32	
1.7.2.1 Вимоги до якості коксу при транспортуванні.....	33
1.7.2.2 Вимоги до якості коксу при плавці чавуну.....	35
1.7.3 Встановлення взаємовпливу і оптимальних значень характеристик якості коксу.....	36
2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	51
3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ФАКТОРІВ НА ЯКІСТЬ МЕТАЛУРГІЙНОГО КОКСУ	59
3.1 Дослідження впливу підготовки вугільної шихти на якість металургійного коксу.....	59
3.2 Дослідження впливу структури коксу на його властивості.....	68
3.2.1 Дослідження макроструктури коксу.....	68
3.2.2 Дослідження впливу нагріву на мікроструктуру коксу.....	72
3.2.3 Дослідження взаємозв'язку макроструктури і крупності коксу.....	74

3.4 Розробка концепції оцінки і забезпечення якості коксу.....	79
3.4.1 Опрацювання концепції оцінки і забезпечення якості коксу.....	79
3.4.2 Розробка методології оцінки якості коксу.....	84
ВИСНОВОК.....	85
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	87

Загальна характеристика роботи

Актуальність проблеми. Коксохімія - важлива ланка металургії. Основним споживачем коксу є доменне виробництво, де зазвичай використовують великий кусковий кокс («металургійний», або «доменний») розмірами більше 25 мм або більше 40 мм. У ливарному виробництві використовують тільки великокусковий кокс.

В агломераційному виробництві вживають дрібні сорти коксу («коксівий дріб'язок»). Технологічно кокс виступає тут в ролі палива і частково відновника.

У феросплавному виробництві застосовують сортовані коксикки розміром 10-15 мм - «коксівий горішок». Тут кокс грає роль вуглецевого відновника.

У кольоровій металургії великий кокс служить відновником і паливом при відновленні свинцевих, олов'яних і мідних руд в шахтних печах. Розпушення стовпа плавильних матеріалів шматками коксу грає тут меншу роль, ніж в доменному процесі через менших розмірів печі. У виробництві цинку застосовують коксову дрібницю. Особливий вид коксу, що містить мало золи і сірки, застосовують при виготовленні електродів для феросплавів і в алюмінієвій промисловості.

Кокс застосовують також в шахтних печах для випалу вапняку і цементу, для отримання повітряного, генераторного, водяного, парокисневих і пароповітряних газів, при виробництві карбїду кальцію в спеціальних електропечах. Частина коксу використовують як енергетичне паливо.

Один з найважливіших летючих продуктів коксування - коксовий газ - використовують як енергетичне паливо (спалювання підкотлами ТЕЦ, ПВС, ЦЕС), як технологічне паливо для мартенівських печей (поряд з природним газом), нагрівальних колодязів та печей в прокатних цехах, а також в інших цілях.

У сучасній металургійній промисловості комбінування металургійного та коксохімічного виробництв по спільному використанню коксового (тепер і доменного) газу стало вже традиційним. Водень коксового газу використовується як сировина при синтезі аміаку; попутно використовуються такі цінні компоненти коксового газу, як етиленова фракція.

У хімічних цехах коксохімічних підприємств щорічно виробляється сотні тисяч тонн різних продуктів. Коксохімічна промисловість є основним

постачальником таких видів хімічної сировини, як бензол, нафталін, феноли, резолі, ксиленоли, піридин і його гомологи, антрацен, аценафтена, кумаронові смоли, кам'яновугільні масла, роданіди натрію і амонію та ін.

Такий далеко не повний перелік продуктів коксохімічної промисловості, які мають велике значення в багатьох галузях народного господарства.

Тому основним завданням роботи було проведення аналізу впливу факторів на якість металургійного коксу.

Мета роботи – узагальнення досвіду отримання високоякісного коксу з аналізом основних факторів в процесі виробництва. За допомогою виконаних досліджень довести технічні показники і необхідність зміни технології отримання коксу, що гарантує стабільність якості та хімічного складу.

Завдання роботи – на основі фізико-хімічних досліджень, використання останніх досягнень металургійної науки, розробити технологічні передумови отримання високоякісного коксу оптимального складу. Це дозволить в значній мірі покращити якість коксу та, в значній мірі, прогнозувати його кінцевий хімічний склад.

Дана задача буде вирішуватися за рахунок сучасних засобів та методів аналізу та експериментальних підходів.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно було вирішити такі **завдання**:

1. Провести дослідження впливу факторів на якість металургійного коксу;
2. дослідити вплив підготовки вугільної шихти, вплив структури коксу, макроструктури коксу, впливу нагріву на мікроструктуру коксу, взаємозв'язку макроструктури і крупності коксу;
3. розробити концепцію оцінки і забезпечення якості коксу.

Об'єкт дослідження – технологія отримання високоякісного металургійного коксу з аналізом основних факторів виробництва.

Предмет дослідження: закономірності і механізми фізико-хімічних процесів технології отримання високоякісного коксу.

Методи досліджень: хімічний аналізи, мікроскопічний аналіз, петрографічний аналіз, фізичне моделювання процесів.

Наукова новизна:

1. встановлено, що шихта повинна надходити в вуглепідготовчі цехи з

вмістом вологи не вище 6-7% або необхідно вживати заходів до її сушінні на коксохімічних підприємствах;

2. визначено, що неодмінною умовою є постійне уточнення і використання в вуглепідготовчих цехах оптимального ступеня дроблення шихти, що сприяє зниженню суми отощаючих компонентів шихти і зростання вмісту вітриниту в ньому, що покращує спікаємість і коксованість шихти, а значить, і якість коксу;

3. встановлено, що необхідним є доведення ступеня змішування вугільної шихти по всім її показникам до 98-99%, так як нерівномірний її розподіл в коксовій камері негативно позначається на якості коксу.

Практичне значення:

1. Розроблено метод випробувань коксу, що дозволяє оцінити його міцність при стиральних навантаженнях, прогнозувати ступінь руйнування при транспортуванні і абразивну здатність.

2. Розроблено рекомендації щодо вмісту документації системи управління якістю в організації, що дозволяють застосовувати її в якості додаткового підтвердження відповідності продукції вимогам до якості і забезпечити ефективність робіт в області добровільної сертифікації продукції на підприємстві.

Апробація результатів роботи. Результати досліджень, включених в кваліфікаційну магістерську роботу, доповіли на: XXV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів и викладачів ЗНУ. *Металургія та енергозбереження як основа сучасної промисловості. Том I.* (Запоріжжя, 2020); XIII університетській науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Молода наука-2020» (Запоріжжя, 2020); наукових семінарах кафедри металургії Запорізького національного університету.

Публікації

Основні результати роботи викладені в 2-х тезах конференцій.

Структура и об'єм роботи

Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 63 найменувань, викладена на 92 сторінках машинописного тексту, включаючи 15 рисунків, 33 таблиці.

1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ВИМОГ ДО ЯКОСТІ КОКСУ

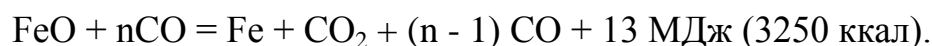
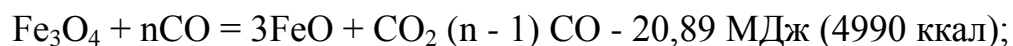
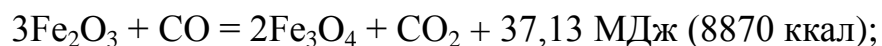
1.1 Доменний процес і вимоги до коксу

Виплавка заліза з залізовмісних руд - доменний процес - відбувається в доменних печах. У доменній шихті залізо міститься у вигляді оксидів і виділяється в результаті відбудовних процесів. Мінеральні домішки, які супроводжують залізо, переходять при цьому в шлак. У шлаку містяться сполуки, що мають в розплавленому стані меншу щільність, ніж залізо, і не розчинні залізі. Частина мінеральних домішок відновлюється разом з залізом і розчиняється в ньому.

Чавун, одержуваний в доменних печах, являє собою сплав заліза з іншими елементами, головним чином з вуглецем, марганцем, кремнієм, сіркою, фосфором.

Доменна піч є піччю шахтного типу. Сирі матеріали подають в неї зверху, а чавун і шлак випускають знизу. Кокс подається окремими порціями по черзі з іншими плавильними матеріалами.

Знизу в доменну піч через фурми вдувають попередньо нагріте повітря. Компонентами дуття можуть бути кисень, природний або інші відновлювальні гази, водяна пара. У зоні фурм кокс згоряє, окислюючись до CO_2 . На кордонах утворених зон горіння вуглекислий газ стикається з розпеченим вуглецем коксу і перетворюється на оксид вуглецю. Горіння коксу є основними джерелом тепла в доменній печі. Оксид вуглецю, підіймаючись вгору, взаємодіє з оксидами металів, відновлюючи їх, в залежності від температури в зоні, за однією з реакцій:



До складу плавильних матеріалів входять різні флюси, які полегшують плавлення мінеральної частини і утворення шлаків. Флюсами служать карбонати кальцію і частково магнію. При нагріванні вони легко розкладаються з виділенням CO_2 і утворенням оксидів металів.

Гарячі гази, що піднімаються вгору, нагрівають доменну шихту верхніх горизонтів і готують її до подальших реакцій. У верхній частині доменної печі газ виводиться і, пройшовши пилеочистку, використовується як паливо.

Щоб забезпечити найкращі умови нагріву і протікання хімічних реакцій, необхідний однаковий контакт реагуючих речовин на кожній ділянці будь-якого поперечного перерізу доменної печі. Ця вимога виконується не стільки за рахунок рівномірного розподілу плавильних матеріалів по перетину печі, скільки за рахунок рівномірного їх газопроникнення. Якщо газопроникність шихти в якомусь горизонті буде по перетину різної, гази кинуться через канали з меншим опором, що несприятливо вплине на процес.

У доменній печі обсяг завантаження коксу близький до обсягу завантажуваних плавильних матеріалів. Якщо врахувати, що плавильні матеріали до нижніх частин печі підходять в рідкому стані, а кокс є єдиним твердим матеріалом, стає зрозумілою роль коксу як основного наповнювача і розпушувача стовпа шихтових матеріалів.

При русі зверху вниз в доменній печі кокс стирається в результаті тертя шматків один про одного, а також про інші компоненти шихти і кладку доменної печі. Цьому сприяє висхідний потік газів, насичений пилоподібними частинками шихтових матеріалів. Настає внаслідок стирання коксовий дріб'язок, як і інші дрібні матеріали, зосереджується в осьовій частини доменної печі, роблячи цю ділянку малопроникною для газів. З цієї ж причини небажано руйнування великих шматків коксу, обов'язково супроводжується утворенням дрібниці. Коксовий дріб'язок підвищує в'язкість шлаків, а отже, і визначає ряд інших наслідків, що викликають розлад нормальної роботи печей. Тому велике значення має постачання доменних печей міцним коксом рівномірної кусковатості.

Кокс, як і раніше, є основним джерелом тепла, відновником і розпушувачем. Гранулометричний склад коксу повинен бути близький до гранулометричного складу іншої частини шихти.

За кордоном використовують для доменної плавки великі класи коксу більше 40 мм, більше 60 мм і навіть більше 80 мм (ФРН, Франція) та дрібний кокс, іноді спеціально подрібнений. У США, наприклад, для доменних печей використовується кокс з розмірами шматків менше 70 мм. Є дані про добрі результати використання коксу крупністю 20-50 мм. В Японії застосовують кокс крупністю від 25 мм, але деякі доменні печі працюють на вузьких класах дрібного

коксу (20-40 мм, 25-60 мм, 25-70 мм і навіть 10-40 мм).

В даний час вважають за необхідне застосовувати в умовах сучасної доменної плавки міцний кокс зниженою крупності з високою рівномірністю за розмірами шматків.

Крупність, форма і рівномірність шматків за величиною визначають газопроникність насипної маси коксу. Крім того, від цих показників залежить величина поверхні в одиниці маси, а, отже, і інтенсивність йдуть на поверхні шматків реакцій вуглецю коксу з киснем і вуглекислим газом.

Міцність коксу визначається ступенем зміни його гранулометричного складу при накладенні руйнівних зусиль. Розрізняють дробильність шматків (схильність до поділу на більше число шматків менших розмірів) і стирання (схильність до втрати дрібниці з поверхні шматків).

Абсолютні показники вологості коксу в доменному значення не мають, так як волога випаровується на колошнику доменної печі, де бажано знизити температуру, і, отже, на відновлення рудної частини шихти і утворення продуктів доменної плавки не впливає. Але вміст води в коксі має бути постійним, так як зміни його відображаються на вмісті вуглецю в одиниці маси коксу, що може позначитися на тепловому стані доменної печі.

Для максимальної продуктивності доменних печей, поряд із застосуванням прогресивних технологічних методів, особливого значення набуває зниження частки баласту, що вводиться в піч, зокрема золи і сірки коксу.

Впливом зольності і сірчистості коксу на показники доменної плавки вже давно займаються фахівці доменного виробництва. Їх висновки, не завжди узгоджуються в деталях, але цілком певні в загальному сенсі, підтверджують залежність питомої витрати і продуктивності доменної печі від зольності коксу. Збільшення зольності коксу підвищує його витрата через збільшення кількості необхідних флюсових матеріалів і певної кількості тепла для плавлення і перекладу золи в шлак.

Ще більшим резервом підвищення показників доменної плавки є зниження сірчистості коксу. В сучасних умовах ведення доменного процесу із застосуванням офлюсованого агломерату основна частина сірки вноситься в доменну піч з

коксом. При високій сірчистості коксу доводиться збільшувати кількість шлаків і застосовувати основні, більш в'язкі шлаки, що підвищує вимоги до фізико-механічних властивостей коксу, а також збільшує витрату флюсів. Офлюсування і підвищення основності агломерату знижує його міцність. Частина сірки коксу переходить в чавун, знижуючи його якість.

У коксі сірка пов'язана з його органічною масою і з мінеральною частиною. Органічна сірка негативно впливає на хід доменної плавки і якість металу, так як, переходячи в газ, енергійно взаємодіє з рудної частиною шихти. Сірка між металом і шлаком може перерозподілятися вже нижче горизонту повітряних фурм; підвищення вмісту сірки в шихтових матеріалах вимагає збільшення кількості шлаку для попередження підвищення вмісту сірки в чавуні. Великий вміст сірки в сталі, отриманої при переробці сірчистих чавунів, надає їй червоноламкість (при прокатці з'являються рванини). У ливарного чавуну зі збільшенням вмісту сірки підвищується в'язкість, що погіршує заповнення форм.

Встановити кількісні залежності між сірчистістю і зольністю коксу, з одного боку, і продуктивністю доменних печей і витратою коксу, з іншого боку, важко, так як на продуктивність і витрату впливають ступінь підготовки залізорудної частини шихти і умови ведення процесу. Дослідження вітчизняних і зарубіжних вчених дають наступні інтервали залежності: при зниженні сірчистості коксу на 0,1% витрата коксу знижується на 0,8-3,5%, причому ефект зменшується при зниженні абсолютної величини сірчистості коксу; продуктивність доменних печей при цьому збільшується на 2-8%; зниження зольності на 1% зменшує витрату флюсів на 1,0-1,5% і знижує витрату коксу на 1,5-2,5%; продуктивність доменної печі зростає на 1,5-2,5%.

В даний час, внаслідок зниження витрати коксу на тонну чавуну, в доменну піч вводиться значно менше золи і сірки. Таким чином, шкідливий вплив їх знижується, хоча продовжує залишатися досить суттєвим.

Фосфор і миш'як, що містяться в коксі, зазвичай майже повністю переходять в чавун. Навіть невеликі кількості фосфору і миш'яку різко погіршують механічні властивості металу. Тому в коксі, призначеному для виплавки спеціальних чавунів, вміст фосфору і миш'яку жорстко регламентується.

У фурменій зоні кокс повинен бути найбільш хімічно активним (швидко згоряти у фурм), визначаючи цим швидке опускання шихтових матеріалів і утворення великої кількості відновного газу. У шахті доменної печі (зона непрямого відновлення) кокс повинен бути мінімально активним, щоб утворений вуглекислий газ не переходив в оксид вуглецю, викликаючи цим розтрату коксу.

Отже, доменний кокс повинен мати: 1) високу міцність і рівномірність шматків, розміри яких повинні відповідати рівню підготовки решти доменної шихти; 2) можливо менший вміст баласту (золи, сірки, фосфору та ін.); 3) мінімальну реакційну здатність.

Велике значення надається не тільки якісним показникам коксу, а й їх стабільності. Аналіз роботи деяких металургійних заводів показав, що різкі коливання якості коксу протягом доби більшою мірою знижують продуктивність, ніж стабільне погіршення якості коксу. Таким чином, сталість всіх показників коксу є необхідною умовою хорошої роботи доменних печей.

1.2. Вимоги до ливарного коксу

Ливарний кокс по споживанню займає друге місце після доменного серед інших видів металургійного коксу.

Ливарний кокс повинен бути міцним і великошматковим. Підвищена крупність шматків ливарного коксу і знижена пористість їх знижують питому поверхню шматків, що забезпечує створення високих температур у вузькій зоні плавлення.

Шматки ливарного коксу повинні бути близьких розмірів. Це сприяє їх рівномірному розподілу по перетину вагранки і створює сприятливі умови для рівномірного розподілу газів.

1.3 Вимоги до коксу для феросплавів

Основна кількість феросплавів в даний час виплавляється в електропечах. Вуглецевим відновником є сортований коксик розміром 10-25мм (коксвий

горішок). Для цього використовується понад 40% всього, що поставляється коксохімічною промисловістю, коксик 10-25 мм, а також невелика кількість коксу класу 25-40 мм. У ГОСТ 8935-66 нормуються вологість коксового горішка, гранична зольність і вміст дрібниці менше 10 мм. Коксовий горішок і інші сорти коксу, що застосовуються в феросплавному виробництві, як правило, додатково подрібнюють на валкових дробарках і сортують до класу 5-20 або 5-15 мм.

У літературі є вказівки, що найкращі показники роботи феросплавних печей отримані при використанні коксу класу 5-15 мм. Роботу електропечі погіршують як велика кількість дрібниці менше 5 мм, так і наявність великих класів. Дуже важливими характеристиками коксика, як вуглецевого відновника для феросплавного виробництва є підвищена реакційна здатність і високий питомий електроопір.

Якщо відновник має більший електроопір, посадка електродів у ванні більш глибока, тепло концентрується в нижніх зонах ванни, тим самим продуктивність печі підвищується.

Необхідність підвищеної реакційної здатності коксу, використовуваного для виробництва феросплавів, йде врозріз з вимогами до ливарного і доменного коксу, в процесах виробництва яких відсортовується коксовий горішок. Тому вивчені методи підвищення реакційної здатності коксика шляхом обробки його розчином вапняного молока з подальшою сушкою, добавки в шихту для коксування різних реагентів і ін.

Питомий електроопір є функцією ступеня готовності коксового пирога (тобто кінцевих температур в осьовій площині). Підвищення питомого електроопору погіршує стиранність, реакційну здатність, пористість і інші показники важливі для доменного і ливарного виробництва. Тому повністю задовольнити вимоги феросплавного виробництва можуть тільки спеціальні види коксу.

1.4. Вимоги до коксу як аглопалива

В якості палива при агломерації залізних руд використовують зазвичай коксову дрібниця розміром 0-10 мм, витрата якої на тонну готового агломерату

становить 70-85 кг.

10% коксового дріб'язку, одержуваного на коксохімічних заводах, використовується в кольоровій металургії та інших галузях промисловості. Але навіть всієї виробленої дрібниці не вистачило б для агломерації залізних руд, тому в якості агломераційного палива використовують не тільки коксову дрібницю, а й інші сорти: сортований кокс крупністю 25-40мм, коксик 10-25 мм і відсівання дрібного коксу з грохотів доменних цехів. Всі сорти коксу перед використанням подрібнюються, так як найкращі показники процесу досягаються при крупності частинок матеріалу, що спікається, не більше 5 мм палива не більше 3мм. Чим менше крупність палива, тим меншого повинно бути в шихті.

З показників якості коксового дріб'язку, використовуваного для агломерації залізних руд, нормуються вміст вологи, зольність і вихід летючих речовин. Особливо важливе значення має зольність агломераційного палива, так як високий вміст золи, що переходить в агломерат, знижує вміст заліза в ньому і збільшує кількість баласту в процесі доменної плавки.

Дослідження показують, що заміна сирої руди в доменній шихті агломератом зменшує питому витрату коксу приблизно на 13,5%. З цих 13,5% на процес агломерації витрачається близько 9%. Наведені цифри наочно характеризують раціональність використання палива для агломерації.

1.5. Інші вимоги до коксу

При використанні коксу для відновлення руд кольорових металів (свинцю, олова, міді) в шахтних печах до його механічної міцності і вмісту дрібниці пред'являються вимоги, відмінні від вимог до доменного коксу. Для цих цілей використовується кокс крупністю більше 25 мм або більше 40 мм. Часто в кольоровій металургії, наприклад при плавці окислених нікелевих руд, застосовується високосірчистий кокс. Це дозволяє зменшити або зовсім виключити сірковмісні добавки, необхідні за умовами технологічного процесу.

Кокс застосовується в цинковому виробництві при переробці цинкових кеків. У цих випадках лімітуються зольність вмісту сірки, вміст дрібниці менше 1

мм і вміст великого класу більше 10 мм.

Вміст коксу класу більше 10 мм лімітується також в коксовому дріб'язку, споживаному в електродному виробництві.

Великий кокс (більше 40 мм) для виготовлення електродів в феросплавному і алюмінієвому виробництві повинен мати знижені зольність і сірчистість, бути механічно міцним, містити якомога менше шматків розміром менше 40 мм. Нормується також питомий електроопір такого коксу.

В окремих випадках для приготування електродів виробляють особливо чистий кокс (0,5-2,0% золи і менш 0,5% сірки) з вугільних концентратів глибокого збагачення або сумішей пеку з особливо чистим вугіллям.

Для газогенераторів використовуються сорти коксу з розвиненою питомою поверхнею (класи крупності 10-25 мм і 25-40 мм). Цей кокс повинен бути високо паливним і реакційноспроможним, крупність його невелика. Якщо з генераторів видаляють твердий шлак, зола коксу повинна бути тугоплавкою. Для виробництва карбиду кальцію беруть низькосірчистий, низькофосфористий і дрібний кокс (клас 25-40 мм).

Всі вимоги, що пред'являються до коксу кожного виду, визначені державними стандартами або відомчими технічними умовами і обов'язкові для виконання.

1.6 Загальні властивості коксу

Відповідно до вимог, що пред'являються до коксу, властивості його можуть бути розділені на чотири категорії: хімічні (хімічний склад), фізичні, фізико-хімічні та фізико-механічні властивості насипної маси.

1.6.1 Хімічний склад коксу

Хімічний склад коксу визначається технічним аналізом (вологість, зольність, сірчистість, фосфористість, вихід летючих речовин), а також елементарним аналізом (вміст вуглецю, водню, кисню, азоту та ін.).

Волога в коксі знижує теплоту його згоряння внаслідок зменшення вмісту горючих компонентів, а також через збільшення витрат теплоти на випаровування її. Зазвичай вологість товарного великого коксу розміром більше 25мм становить 2-3% з коливаннями в окремих партіях не більше $\pm 1\%$. Вологість коксу підвищується зі зменшенням розміру шматків, що пов'язано з більш розвиненою питомою поверхнею дрібних класів.

Для визначення вологи наважку коксу висушують в сушильній шафі при температурі 230-235 °С. Робочої вологістю вважають втрату маси при висушуванні, віднесену до вихідного навішування і виражену у відсотках ($W^p, \%$).

Зола коксу (зольність) являє собою прокалену суміш мінеральних речовин, що містяться в коксі. Мінеральні речовини, що містяться в коксі, знижують теплоту його згоряння внаслідок зменшення вмісту горючих компонентів, а також за рахунок збільшення витрат теплоти на нагрівання і плавлення мінеральної маси.

Зольність коксу визначають поступово просуваючи в нагріту до 850 ± 25 °С муфельну піч порцелянові човники з навішеннями сухого коксу і прожарюючи при цій температурі зольний залишок до постійної маси (ГОСТ 5889-67). Зольністю називають масу залишку, віднесену до вихідного навішування і виражену у відсотках ($A^c, \%$).

Зольність можна визначати ще рентгенометричним методом (ГОСТ 11055-67). Суть методу полягає у вимірюванні інтенсивності розсіяного і вторинного випромінювання, що виникає при опроміненні проби γ -променями.

Хімічний склад золи коксу залежить від складу мінеральних домішок у вихідній шихті і коливається в широких межах. Основними компонентами золи є SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 і P_2O_5 . Склад золи коксу трьох заводів представлений в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 - Хімічний склад золи коксу, %

Кокс	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	Інші компоненти
Донецький	32,69	26,00	30,66	3,57	0,97	0,30	3,62	2,19
Кузнецький	56,02	24,69	6,97	4,46	1,67	0,77	2,06	3,36
Магнітогорський	49,81	28,96	9,60	3,76	3,01	0,68	2,26	1,92

Зольність великого металургійного коксу в залежності від умов його виробництва та сировинної бази становить 9-12%.

Сірчистість має дуже велике значення для характеристики коксу як металургійної сировини. У кокс переходить від 45 до 75% сірки вугілля, тому, незважаючи на зменшення маси твердої речовини в процесі коксування, сірчистість коксу нижче, ніж вугілля.

У коксі сірка присутня в двох формах: пов'язана з органічною масою коксу (органічна сірка) і пов'язана з мінеральною його частиною (сульфідна сірка). Органічна - це сірка, розчинена в вуглеці коксу, і сірка вуглець-сірчистих комплексів. У мінеральній частині коксу сірка присутня у вигляді сульфідів заліза, кальцію та інших металів. Органічна сірка становить 75-80% всієї сірки коксу, а сульфідна 20-25%.

Вихід легких речовин характеризує ступінь «готовності» коксу, тобто ступінь завершеності реакцій, що протікають під час коксування вугілля. Вихід легких речовин визначають (ГОСТ 3929-65), нагріваючи навішення коксу, самочинного бензолом, в муфельній печі при 850 ± 10 ° С протягом 7хв. Втрату маси навішування коксу визначають у відсотках і відносять до абсолютно сухого коксу або до беззольної горючої маси його (V^c , %). Граничне значення V^c встановлюється ГОСТами для різних коксів від 1,0 до 2%.

В даний час у великому коксі вихід летючих речовин зазвичай становить від 0,7 до 1,2%. Допустима межа розбіжності паралельних визначень однієї і тієї ж аналітичної проби рівна 0,3%, тобто точність аналізу невелика. Тому по виходу легких речовин у великих шматках не можна порівнювати ступінь готовності коксів. Краще для цієї мети використовувати вихід летючих речовин в дрібних класах коксу (менше 10 мм), тому що абсолютна його величина більше (до 10%).

Вміст фосфористих сполук в коксі визначається по ГОСТ 1932-67, якщо це передбачається стандартами на кокс. **Фосфористі сполуки** вугілля при коксуванні повністю переходять в кокс у вигляді фосфатів. Фосфористість коксу визначається фосфористістю вихідного вугілля і може бути змінена тільки при зміні сировинної бази коксування.

Елементарний склад промислового коксу, віднесений до горючої маси,

коливається приблизно в таких межах: вуглець 96-98%, азот 0,5-2,0%, водень 0,5-1,0% і кисень 0,2-1,5%.

Відмінності в складі вихідної сировини для коксування позначаються на елементарному складі високотемпературного коксу лише в вмісті азоту, якого в коксі 75-80% від вмісту у вихідній сировині. Решта складових залежать в основному від режиму коксування. Вміст вуглецю в коксі збільшується з підвищенням кінцевої температури коксування, так як летючі речовини коксу утворюються за рахунок виділення водню і кисню з частиною вуглецю. Оскільки азот і кисень є баластом органічної частини коксу як палива, то для характеристики коксу зазвичай визначають вміст в ньому вуглецю і водню. Для цього наважку коксу спалюють в струмі кисню з наступним визначенням кількості утвореного CO_2 і H_2O .

1.6.2 Фізичні властивості коксу

До фізичних властивостей коксу відносяться такі властивості, що не залежать від величини, форми і текстури його шматків. Це - мікроструктура, справжня і уявна щільності, пористість, електропровідність (або електроопір), структурна міцність, міцність на роздавлювання, а також теплові властивості коксу (теплоємність, теплота згоряння, температура займання, теплопровідність, температуропровідність).

Молекулярна будова органічної маси коксу в чому визначається кінцевою температурою процесу. Основна термостійка частина речовини представлена циклічним полімеризованим вуглецем, що створює структурно впорядковані елементарні одиниці. Рентгенографічні дослідження показують, що такими одиницями є плоскі сітки, аналогічні моношару графіту, але віддалені один від одного на відстань більше, ніж у графіту (3,5 Å проти 3,36 Å).

З підвищенням температури кінця коксування впорядкованість структури зростає, а відстань між плоскими сітками зменшується. При вторинному нагріванні до 1700 °C відстань між ними доходить до 3,45 Å. Взаємна орієнтація плоских сіток, тобто тривимірне впорядкування структури, характерне для структури графіту, починається при ще більш високих температурах.

Справжня щільність (маса одного кубічного сантиметра тонкодрібненого коксу) визначається по ГОСТ 10220-62 в пікнометрі при подрібненні коксу під сито 0,02 см практично усувається вплив пір, тому результат вимірювання можна вважати щільністю коксової речовини.

Щільність коксу завжди більша за густину коксованого вугілля. При істинній щільності сухої маси коксівну вугілля 1,3-1,4 г/см³ (Зольність 7-8%) дійсна густина коксу складає приблизно 1,87 г/см³.

Справжня щільність коксу збільшується з підвищенням кінцевої температури коксування.

Удавана щільність являє собою масу одиниці об'єму кускового коксу. Для звичайних виробничих коксів уявна густина лежить в межах 0,8-0,9 г/см³. Її визначають в шматках розміром 25-60 мм. Більші шматки додрібнюють. Маса проби (близько 3кг) визначається після висушування. Обсяг шматків встановлюють або гідростатичним зважуванням, або волюмометричним методом після просочення шматків водою. Потім знайдена маса ділиться на обсяг.

Загальну пористість коксу розраховують на підставі даних про справжню і уявної щільності за формулою

$$\Pi = \frac{d_{\text{н}} - d_{\text{к}}}{d_{\text{н}}} \cdot 100, \quad \%,$$

де $d_{\text{н}}$, $d_{\text{к}}$ - відповідно, справжня і уявна густина коксу.

Загальна пористість доменного коксу, отриманого при звичайних умовах коксування, коливається в межах 45-55%.

Удавана, або видима пористість, - поняття, яке використовується поряд із загальною пористістю - це відношення об'єму пор коксу, що заповнюються водою, до обсягу досліджуваних шматків коксу. Визначається видима пористість по ГОСТ 10220-62 разом з уявною щільністю, але додатково кокс зважують після просочення водою. Розрахунок ведуть за формулою:

$$n = \frac{G_2 - G_1}{G_2 - G_3} \cdot 100, \quad \%,$$

де G_1 - маса сухого коксу, г; G_2 - маса коксу, насиченого водою, г; G_3 - маса коксу, насиченого водою і зануреного в воду, г; $G_2 - G_3$ - обсяг шматків коксу.

Пористість становить зазвичай 85-95% загальної пористості. Діаметр пір коливається в межах від 90 до 1200 мкм.

Питомий електроопір або зворотну величину - питому електропровідність часто використовують в практичній роботі при оцінці якості коксу і характеристиці температурного режиму коксування. Цей показник визначають як для монолітного шару коксу, так і для коксового порошку. Оскільки питомий електроопір коксу практично залежить тільки від температурного режиму, величина питомого електроопору може бути характеристикою температурних умов коксування.

Опір коксу розчавлюють зусиллям (опір стисненню) визначають при випробуванні шматків коксу без зовнішніх тріщин на відповідних апаратах. Вважають, що звичайні кокси, що застосовуються в практичних умовах доменної плавки, задовольняють вимогам доменного процесу в цьому відношенні. Останнім часом почали перевіряти на стиск розпечені зразки коксу, бо, на загальну думку, розпечений кокс має значно менший опір стисненню.

Твердість коксу визначається твердістю стінок пір. Твердість коксу оцінюють по його абразивній здатності, яку визначають по втраті ваги алюмінієвого диска, що обертається зі швидкістю 30 об/хв. щодо навішування коксу крупністю менше 0,5 мм, притискають під тиском $0,24 \text{ Мн/м}^2$ ($2,5 \text{ кгс/см}^2$) (Метод Я. Е. Гінсбурга). Показник твердості знаходиться в межах 70-140.

Структурна міцність коксу обумовлена твердістю і товщиною стінок пір. Вона визначається випробуванням зерен розміром 3-6мм, отриманих при дробленні шматків коксу. Структурна міцність коксу залежить від природи коксівного вугілля і режиму коксування (вона вища при високих кінцевих температурах процесу). Для різних класів крупності одного і того ж металургійного коксу структурна міцність збільшується зі зменшенням крупності шматків і зі збільшенням щільності завантаження. Структурна міцність доменних коксів змінюється в межах 65-85%.

Іноді при оцінці якості коксу використовують показники його теплових властивостей, наприклад теплоту згорання.

Теплота спалювання коксу завжди нижче теплоти згорання вихідного

вугілля з-за більшої зольності коксу. Оскільки органічна маса коксу складається в основному з вуглецю, теплота згоряння коксів різниться незначно. Найнижча теплота згоряння складає 28050-31400кДж/кг.

Теплоємність коксу (на суху масу) залежить від вмісту в ньому вуглецю, виходу летких речовин і зольності. Теплоємність коксу залежить від його молекулярної структури і зростає для коксів, отриманих при більш високих кінцевих температурах коксування. Збільшення зольності трохи знижує загальну теплоємність коксу. Практично середня теплоємність коксу коливається від 1,4 до 1,5 кДж/(кг · град).

Теплопровідність коксу залежить від теплопровідності його органічної речовини, мінеральних домішок, а також від його пористості. У холодному стані теплопровідність залежить ще і від вологості коксу. При підвищенні температури кінця коксування теплопровідність коксу збільшується.

Теплопровідність коксу, як і його теплоємність, мало залежить від природи вихідних вугілля. Значення теплоємності і теплопровідності коксу важливі при різних дослідженнях, але мало характеризують кокс як металургійне паливо.

1.6.3 Фізико-хімічні властивості коксу

До фізико-хімічних властивостей коксу відносять його горючість, реакційну здатність, змочування.

Горючістю називається хімічна активність коксу, що визначається пропусканням повітря або кисню через розпечений кокс. Вона характеризує швидкість згоряння коксу.

Реакційна здатність коксу - це хімічна активність, яка визначається пропусканням вуглекислого газу або пари через шар розпеченого коксу при певній температурі. Деякі автори замінюють термін «реакційна здатність» терміном «відновна здатність». Чисельно реакційна здатність виражається константою швидкості реакції Будуара, яка показує кількість оксиду вуглецю, отриманого на одиницю маси коксу в одиницю часу. Ця константа збільшується з підвищенням температури проведення досвіду, тому порівнянними можна вважати лише

результати, отримані при одній і тій же температурі досвіду.

Певна при температурі 950 °С константа швидкості реакції Будуара для коксів дорівнює 0,09-0,18 мл/(г·с). При 1050 °С константа для цих же коксів знаходиться в межах 0,47-0,82 мл/(г·с).

Найбільшу реакційну здатність має кокс з малометаморфізованого (газового) вугілля, а найменшу - кокс з вугілля середньої стадії метаморфізму (коксового). Збільшення константи швидкості реакції з підвищенням температури досвіду різному для коксів, отриманих з різних вугілля.

Реакційна здатність промислових коксів зменшується з підвищенням температури кінця коксування.

Змочуваність шматків коксу шлаком і металом, швидкість просочення шматків і сорбційна здатність впливають на хід дренажу рідких продуктів плавки, співвідношення зон прямого і непрямого відновлення, газопроникність стовпа матеріалів в нижніх зонах доменної печі та інші умови протікання доменного процесу. Загальноприйнятих поглядів на значення цих властивостей, як і достатніх даних для формулювання вимог до них, поки ще немає.

Сорбційна здатність коксу визначається за допомогою фотоколориметричного методу по зміні концентрації різних барвників в розчині. Підвищений інтерес, який останнім часом дослідники виявляють до вивчення сорбційної здатності коксу, пояснюється тим, що при визначенні реакційної здатності не враховується вплив поверхні на величину константи швидкості реакції одиниці виміру константи швидкості реакції мл/(г·с). Поверхня може змінюватися за рахунок розміру і кількості пір, що заважає правильно порівняти реакційну здатність коксів. Величина сорбційної здатності може дати уявлення про розміри істинної внутрішньої поверхні коксу.

1.6.4 Фізико-механічні властивості коксу

Під фізико-механічними властивостями коксу на увазі мають крупність шматків, рівномірність гранулометричного складу і міцність по відношенню до зусиль, тобто властивості, пов'язані з величиною і формою шматків коксу. Ці

властивості було б правильніше назвати фізико-механічними властивостями насипної маси, розуміючи під насипною масою сукупність шматків і пустот між ними в стані насипу в даному обсязі. При цьому крупність, форма і рівномірність шматків (в загальному випадку - розподіл шматків за розмірами) визначають властивості насипної маси коксу в кожен даний момент, а міцність шматків коксу, тобто їх здатність чинити опір зусиллям, що здрібнюють та стирають, є фактор стабільності властивостей насипної маси коксу при накладенні (впливі) на неї руйнуючих зусиль.

Насипна маса як сукупність пустот і шматків коксу, що заповнюють якийсь певний обсяг, має свою кількісну характеристику - величину насипної маси коксу, тобто маси шматків коксу в одиниці об'єму.

Ситовий, або гранулометричний, склад визначається розсіванням проби коксу на декількох ситах з певними розмірами отворів. Кокс ділиться на шматки розмірами більше 80мм, 60-40 і менше 25 мм. Всі шматки, які пройшли через сито з великими отворами і залишилися на наступному за розмірами ситі з меншими отворами, утворюють клас коксу. Замість того, щоб визначати число шматків в кожному класі, знаходять загальну масу їх обчислюють відсоток вмісту в коксі класу кожного інтервалу крупності. Таким чином, розподіл шматків за розмірами характеризується процентним вмістом в коксі шматків дискретних класів крупності.

Ситовий склад коксу залежить як від технологічних факторів його виробництва, так і від властивостей вихідної сировини.

Незважаючи на те, що ситові розсіви коксу тривалий час застосовуються і в дослідницькій, і у виробничій практиці, вони не отримали ще належного використання, очевидно, через недостатню наочності табличного оформлення, результатів ситового аналізу.

Форму шматків коксу деякі дослідники відносять до числа важливих факторів, що визначають газодинаміку стовпа матеріалів у доменній печі. Існує думка, що форма шматків визначає результати ситового аналізу, роблячи їх не показова.

Розподіл шматків коксу по крупності і форма їх створюють в сукупності одну з найважливіших характеристик насипної маси газопроникність.

Середній діаметр шматків може бути використаний для спрощеної сумарною характеристики крупності коксу. Як і будь-яке середнє, він служить однієї з характеристик статистичного колективу при його описі.

Термін «середній діаметр» шматків коксу, так само як поняття «діаметр» шматка, вельми невизначений. Поняття «діаметр» незмінно пов'язане з геометричним тілом у формі кулі. Щоб визначити діаметр шматків неправильної форми, їх зазвичай замінюють еквівалентними по властивості кулями і діаметр їх приймають умовно за діаметр вимірюваного шматка. Коли визначається середній діаметр шматків, проводиться усереднення, тобто реальна суміш зерен різної крупності замінюється гіпотетичною усередненою сумішшю зерен, що мають один і той же середній діаметр. При цьому формула для визначення середнього діаметра буде залежати від прийнятого визначального властивості. Так, якщо визначальним властивістю прийняти поверхню шматків, то формула для розрахунку середнього діаметра виводиться з таких міркувань.

У більшості випадків користуються середньозваженими діаметром, як більш простим в обчисленні та дає певне уявлення про середній великій коксу, або гармонійним.

Середньозважений діаметр шматків звичайного доменного коксу коливається в межах 55-65 мм. Для 100% коксу вузького класу крупності значення середньозваженого і гармонійного діаметрів збігаються і дорівнюють середньому інтервалу між верхнім і нижнім межею крупності.

Великий вплив на стабільність властивостей насипної маси надає тріщинуватість коксу. Тріщинуватість оцінюють за кількістю і протяжністю тріщин на поверхні шматка методом А. С. Брука і М. Р. Мойсика. Ступенем поверхневої тріщинуватості кускового коксу називається відношення довжини проєкцій поздовжніх і поперечних тріщин, видимих на поверхні всіх граней шматка, до площі проєкцій цих граней. Розрізняють поздовжню, поперечну і загальну тріщинуватість.

Загальну тріщинуватість можна визначити рентгенографічним методом. У цьому випадку враховуються також внутрішні тріщини, тобто такі, які не виходять на поверхню шматків. На тріщинуватість впливають властивості вихідної

сировини і швидкість коксування.

Ступінь тріщинуватості шматків, розмір яких більше 60 мм, знаходиться зазвичай в межах 0,15-0,30 см/см².

1.7 Встановлення вимог до якості коксу на етапі транспортування і плавки чавуну

1.7.1 Аналіз відомостей про вимоги до якості коксу

Якість коксу прогнозують в залежності від складу і властивостей вихідної вугільної шихти, на етапі виробництва формуються характеристики якості (рисунок 1.1), а потім вони міняються при транспортуванні, зберіганні і в процесі плавки чавуну (застосування).

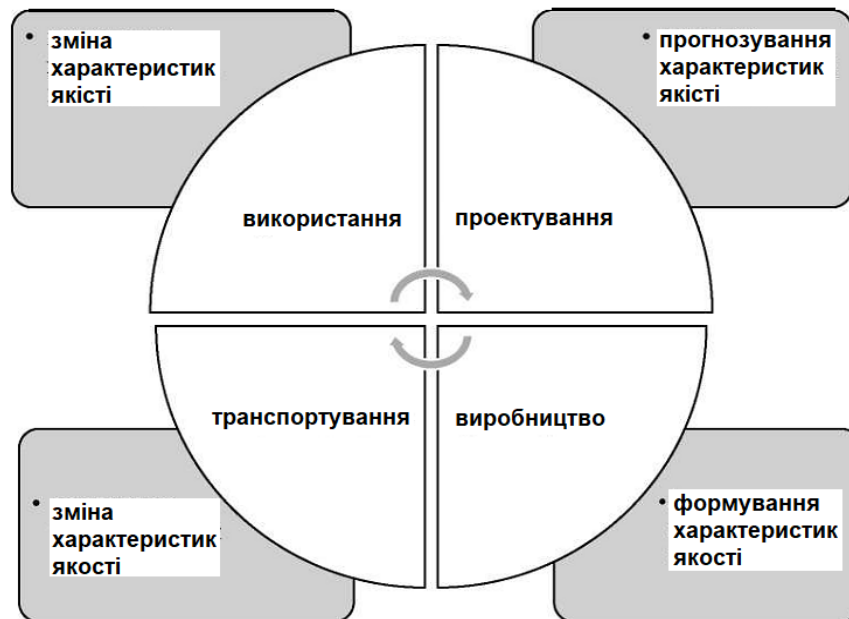


Рисунок 1.1 - Вплив етапів життєвого циклу на якість коксу

Встановимо вимоги до якості коксу на етапах транспортування і в процесі плавки чавуну для визначення переліку показників, які можуть застосовуватися для оцінки якості коксу на цих етапах.

В даний час і доменний і ливарний кокс виготовляють за єдиною технологією, при цьому для ливарного виробництва відбирають кокс більших розмірів.

Однією з найважливіших теплотехнічних характеристик ливарного коксу, як палива, є теплота згоряння Q - кількість тепла, що виділяється при повному

згорянні одиниці палива. Теплоту згоряння відносять до перерахованих вище масам палива і позначають відповідно Q^r , Q^d , Q^{daf} .

Ефективність використання палива в високотемпературних процесах в значній мірі визначає його жаропродуктивність $T_{ж}$. Жаропродуктивність - це максимальна температура, що розвивається при повному згорянні палива в теоретично необхідному об'ємі повітря при температурі повітря і палива, що дорівнює $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ з урахуванням пароутворення, але без урахування дисоціації продуктів згоряння. Жаропродуктивність коксу $T_{ж}$ становить понад $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Крім жаропродуктивності ефективність використання палива оцінюють значеннями калориметричної (T_K) і теоретичної температур (T_T) горіння палива. На відміну від жаропродуктивності, калориметрична температура горіння палива (T_K) визначається з урахуванням фізичної теплоти палива і дуття, але без урахування втрат теплоти в навколишнє середовище і на дисоціацію продуктів згоряння, а теоретична температура горіння (T_T) враховує ще й ендотермічні реакції дисоціації діоксиду вуглецю і водяної пари, що йдуть зі збільшенням обсягу.

Теплоємність коксу зростає з підвищенням кінцевої температури коксування і зменшується зі збільшенням зольності коксу (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2 - Вплив зольності коксу і температури коксування на значення теплоємності коксу [1]

Температурні інтервали коксування, $^{\circ}\text{C}$	Зольність коксу, A° , %				
	7	9	11	13	15
0-800	0,337	0,335	0,334	0,332	0,330
0-850	0,343	0,341	0,339	0,337	0,336
0-900	0,348	0,346	0,344	0,342	0,340
0-950	0,353	0,351	0,349	0,347	0,345
0-1000	0,357	0,355	0,352	0,350	0,348
0-1050	0,361	0,358	0,356	0,354	0,352
0-1100	0,365	0,363	0,361	0,359	0,357

Процес горіння коксу залежить від його крупності і пористості. Відомо, що кисень реагує з вуглецем коксу на поверхні великих бульбашкових пір, а також мікро- і перехідних пір [2]. При цьому для ливарного виробництва кращий великий кокс крупністю більше 60 мм, що містить більшу кількість великих пір.

Якість коксу визначають не тільки показники, що характеризують його як паливо. Про якість коксу написано велику кількість робіт (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3 - Показники якості кам'яновугільного коксу

Показники якості		література
Фізичні властивості	Міцність по МІКУМ, M40, %	[3] *, [4]
	Стираність по МІКУМ, M10, %	[3, 4-7]
	Міцність після реакції з CO ₂ , CSR, %	[4-9]
	Показник міцності, M ₂₅ , %	[7, 8]
	Стираність по Ірсід, I ₁₀ , %	[8]
	Пористість, P _r , %	[3]
	Газопроникненість насипної маси, г	[4]
	крупність	[3]
	Середній розмір шматків, мм	[4]
	Гранулометричний склад	[4]
	Діапазон коливань значень CSR	[8]
	Рівномірність гранулометричного складу, K	[6, 8]
	Однорідність за розмірами шматків	[3]
Фізико-хімічні властивості	Реакційна здатність, K, см ³ /г·с	[3]
	Реакційна здатність по відношенню до CO ₂ , CRI, %	[4], [5-9]
	Діапазон коливань значень CRI	[9]
	Вміст фосфору, %	[5]
технічний аналіз	Зольність аналітичної проби, A _d , %	[3, 4-7]
	Хімічний склад золи, %	[4, 7, 8]
	Масова частка загальної вологи, W _t ^r , %	[7, 8, 9]
	Масова частка загальної сірки, S, %	[8, 9]
	Вихід летючих речовин, V ^d , %	[7-9]

Необхідно відзначити, що серед авторів не склалося єдиної думки про те, що ж таке якість коксу. Говорячи про якість, автори зазвичай описують певні властивості коксу і їх вплив на ефективність плавки і / або властивості чавуну. Аналіз даних показав, що перелік таких властивостей є досить значний список (таблиця 1.3).

Найбільш повний перелік властивостей металургійного (доменного) коксу, що визначають його якість, запропонований в роботі [9]. При цьому якість коксу розглядають як єдину систему, що має складнопідрядну ієрархічну структуру. Сутність запропонованої структури якості коксу полягає в поділі властивостей на п'ять рівнів. Перший рівень структури містить такі узагальнені групи властивостей коксу як фізичні, хімічні і фізико-хімічні.

На наступних рівнях розташовуються більш «прості» властивості, що залежать від більш узагальнених, «складних» властивостей (рисунок 1.2). Однак

якість будь-якої продукції завжди пов'язують з вимогами споживачів і тоді кількість показників якості суттєво зменшується. Тому дана система є класифікацію властивостей коксу.

В роботі [10] під якістю розуміють сукупність властивостей партії або порції коксу, проте якість будь-якого об'єкта визначають в першу чергу тими показниками, за якими споживач оцінює якість цього об'єкта. В іншому випадку, мова йде тільки лише про сукупність властивостей об'єкта.

На практиці часто якість коксу визначають значеннями, що характеризують його склад і властивості. Склад коксу можна визначити технічним аналізом, який включає вміст вологи, золи і сірки. До фізико-хімічними властивостями коксу відносять реакційну здатність по відношенню до кисню або вуглекислого газу, до фізичних властивостей - пористість, щільність, міцність, газопроникність, електропровідність, теплопровідність, насипну масу, ситовий складу [11].

Якість коксу не стабільна і має тенденцію до погіршення в зв'язку з обмеженістю запасів коксівного вугілля. Застосування низькоякісного коксу знижує температуру чавуну, і підвищити її можливо збільшивши витрату коксу і дуття, але в такому випадку більше шкідливих домішок потрапляє в рідкий чавун [12]. У зв'язку з цим вимоги до ливарному коксу при плавці чавуну є: не насичувати сіркою і не навуглецьовувати чавун (при необхідності), забезпечувати необхідну температуру чавуну і продуктивність, а також забезпечувати низьку витрату коксу [13].

Зупинимося докладніше на формулюванні терміна «якість коксу». Міжнародні стандарти ISO серії 9000 в області якості визначають термін «забезпечення якості» як діяльність, «спрямовану на створення впевненості, що вимоги до якості будуть виконані» [14]. Якість же це «ступінь відповідності сукупності властивих характеристик об'єкта вимогам». Причому, вимога - «потреба або очікування, яке встановлено, зазвичай передбачається або є обов'язковим», а характеристика якості - це «притаманна об'єкту характеристика, що відноситься до вимоги».

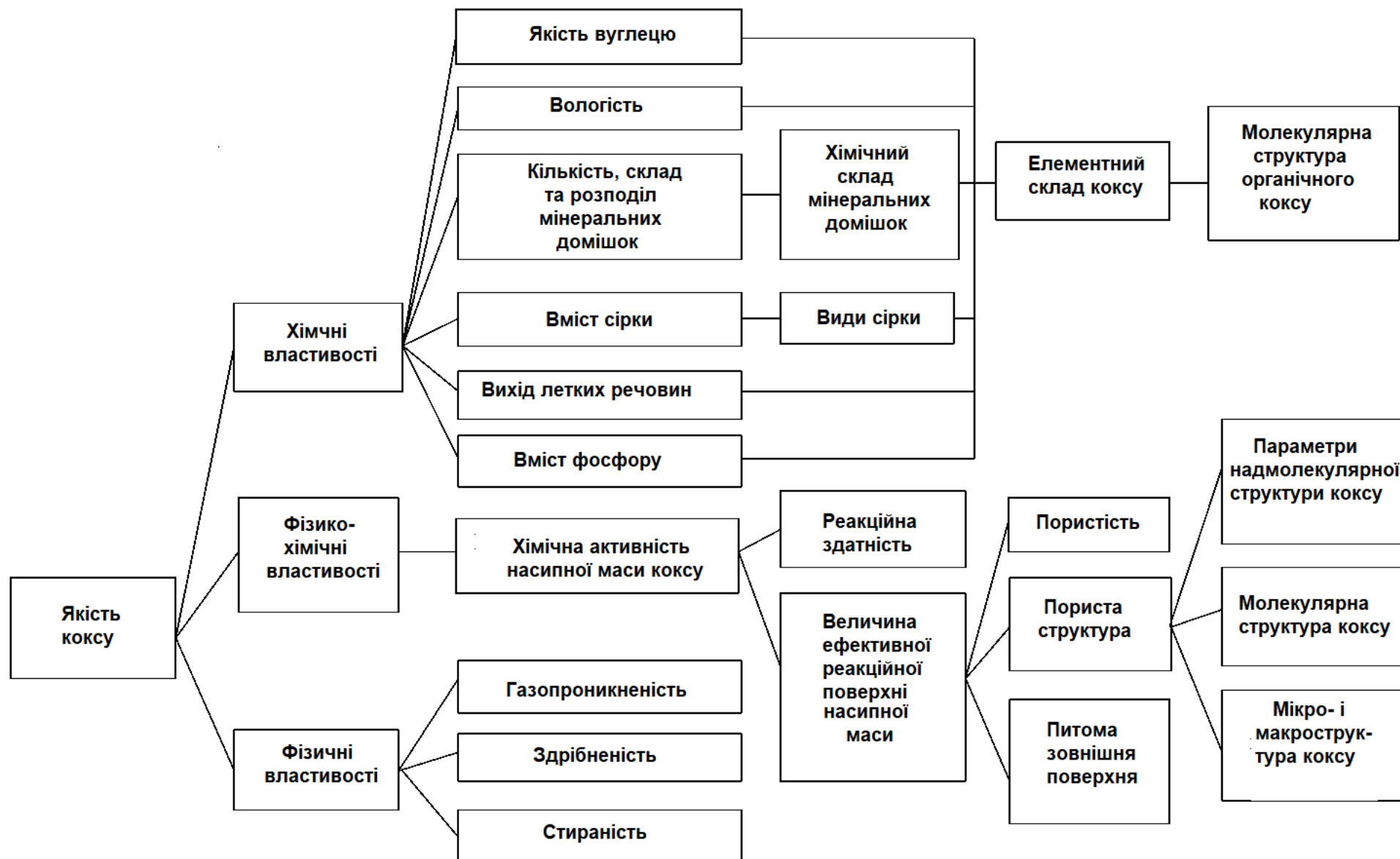


Рисунок 1.2 - Структура показників якості доменного коксу [9]

З урахуванням вищевикладеного сформулюємо визначення терміну «якість коксу» - це ступінь відповідності сукупності характеристик якості коксу вимогам споживачів.

1.7.2 Встановлення вимог до якості коксу при транспортуванні і плавці чавуну

Для встановлення переліку характеристик, що дозволяють оцінити якість коксу, проведемо аналіз літературних джерел в цій області. При цьому у вітчизняній практиці в області якості конкретних об'єктів прийнято застосовувати такі терміни, як властивості, показники, параметри. Однак відповідно до вимог міжнародних стандартів в області менеджменту якості серії 9000 встановлений термін «характеристика якості», тому обидва терміни будуть застосовані в представлений роботі.

У літературних джерелах якість коксу характеризується різними властивостями: міцність [3]; пористість, щільність [17]; горючість [5]; вміст золи [18]; вміст сірки [17]; реакційна здатність [17]; розмір шматків [15]; однорідність за розмірами шматків [3]. У літературі розглядають вплив конкретної характеристики якості коксу на конкретний показник, що характеризує плавку чавуну, наприклад, продуктивність, температура і хімічний склад чавуну і т.д. Однак якість коксу, як і якість будь-якого продукту, не може визначатися без урахування вимог споживачів. Отже, завданням даної глави буде встановлення переліку характеристик якості коксу з урахуванням вимог споживачів, під якими будуть розумітися процеси транспортування і плавки чавуну.

Оскільки якість коксу, як складової шихти, впливає на якість чавуну і технологічний процес плавки, встановимо характеристики якості коксу з точки зору забезпечення якості технології плавки чавуну. Для цього розглянемо два послідовних процесу:

- 1) транспортування від підприємства-виготовлювача до печі;
- 2) плавка чавуну.

1.7.2.1 Вимоги до якості коксу при транспортуванні

Транспортування коксу до споживача здійснюють партіями (вагонами) по ГОСТ 22235-2010, забезпечуючи його збереження вимогам, отриманим при виробництві. На кожен партію коксу виробник видає сертифікат якості про відповідність вимогам ГОСТ 3340-88. Проаналізуємо зміни властивостей коксу при транспортуванні від заводу-виготовлювача до споживача.

Розглянемо два етапи транспортування коксу до печі:

- 1) транспортування коксу від підприємства-виготовлювача до підприємства-споживача;
- 2) транспортування коксу всередині підприємства.

При транспортуванні коксу від виробника до підприємства-споживача гранулометричний склад і міцність коксу не залишаються незмінними на всьому шляху - від місця відбору проб у постачальника до подачі його в піч. Так, на прикладі доменного коксу було також виявлено, що ситовий склад скіпового коксу (завантажується в доменну піч після відсіву дрібниці) відрізняється від вихідного товарного (ситового складу металургійного коксу, що надходить в доменний цех) меншим вмістом класу > 80 мм приблизно в 2 рази [16].

Зміна властивостей коксу відбувається і при навантаженні у залізничні вагони або хопери [16, 22-24]. Дослідження, проведені для металургійного коксу [22], показали, що проходження одного перепаду навантажувального жолоби і падіння в вагон призводить до зниження вмісту в коксі класу > 60 мм на 16,8%. Причому при транспортуванні вагонами кокс подрібнюється менше, ніж при подачі його по транспортерному тракту, має значну кількість перевантажень: при транспортуванні транспортером кількість коксу класу > 80 мм зменшується більш, ніж в 3 рази, коксу класу 60-80 мм - приблизно в 1,5 рази, а ось коксу класу 40-60 мм - збільшується за рахунок руйнування більших класів.

Далі розглянемо вплив транспортування на властивості коксу всередині підприємства.

Залежно від випуску цеху і рівня механізації склади шихти на підприємствах поділяються на механізовані і немеханізовані [23]. Механізовані

склади шихтових матеріалів розташовують в закритих приміщеннях у вигляді прольоту шириною 15-24 м. Кокс з залізничних платформ розвантажують в прийомні залізобетонні бункери, з яких стрічковими транспортерами доставляють в витратні бункера. З витратних бункерів-сховищ кокс засипають в бадді, які транспортують до похилих рольгангів. Останні переміщують їх в зону дії шарнірного крана, що транспортує бадді в шахту вагранки [23].

Стрічкові транспортери характеризуються шириною стрічки 300-500 мм і довжиною 5-20 м, з кутом нахилу гладкої стрічки до горизонту, що не повинно перевищувати 220-340, швидкість стрічки - 1,0-1,6 м/сек [23]. На ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» були проведені дослідження зміни крупності металургійного коксу при транспортуванні по транспортеру [24]. Для цього відбирали представницьку пробу коксу з транспортера до досліджуваного перепаду (точка випробувань), виробляли вручну розсівання цієї проби, потім кокс повертали на те саме місце транспортної стрічки. Зміна ситового складу коксу в процесі транспортування представлені в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 - Зміна ситового складу коксу в процесі транспортування [24]

точка випробувань	Ситовий складу вихідної проби / проби після перепаду, %				
	> 80 мм	80-60 мм	60-40 мм	40-25 мм	<25 мм
1	32,1 / 24,3	34,2 / 33,5	22,8 / 26,2	6,1 / 8,4	4,8 / 7,6
2	26,4 / 15,1	35,7 / 36,0	26,2 / 32,3	7,4 / 9,8	4,3 / 6,9
3	18,5 / 18,2	40,4 / 33,6	34,5 / 33,5	5,0 / 12,0	1,6 / 2,7
4	11,5 / 8,8	36,3 / 31,9	37,3 / 43,7	12,0 / 13,2	2,9 / 2,4
5	11,0 / 7,2	34,5 / 34,0	42,1 / 44,2	9,4 / 10,9	3,0 / 3,7
6	9,6 / 7,9	26,3 / 26,8	45,9 / 44,1	14,3 / 16,2	3,9 / 5,0
7	7,8 / 6,1	27,3 / 29,0	47,3 / 44,8	13,7 / 14,8	3,9 / 5,3
8	9,3 / 8,3	26,4 / 26,6	44,2 / 44,2	14,9 / 15,6	5,2 / 5,3
9	9,6 / 8,7	28,9 / 26,0	41,5 / 42,3	15,1 / 16,5	4,9 / 6,5
10	8,0 / 6,5	25,2 / 23,4	48,1 / 47,3	14,9 / 18,2	3,8 / 4,6
11	6,7 / 5,6	30,3 / 27,9	45,3 / 46,5	13,1 / 14,3	4,6 / 5,7
12	4,6 / 3,9	17,8 / 18,1	52,0 / 49,3	19,9 / 22,0	5,7 / 6,7
1-12	33,8 / 6,8	35,6 / 23,6	20,2 / 41,5	5,5 / 15,3	4,9 / 12,8
Завантаження у вагони	17,6 / 7,1	45,3 / 39,0	31,5 / 44,7	3,9 / 6,2	1,7 / 3,0

Падіння коксу в бункер і рух коксу в самому бункері також сприяє його дробленню, стиранню і зминанню (таблиця 1.5). Як показують результати досліджень [22], в процесі транспортування змінюється не тільки ситовий склад коксу, а й його міцність. Встановлено, що після перевантажень кокс стає дрібніше, але значніше міцніше.

Таблиця 1.5 - Зміна вмісту класів крупності коксу при навантаженні в бункер [24]

Клас крупності коксу, мм	Зміна вмісту класу, %
> 80	- (6-14)
80-60	- (2-10)
60-40	+ (3-11)
40-25	+ (1-7)
<25	+ (0,7-2,9)

Таким чином, в процесі транспортування коксу руйнується, що сприяє зміні його гранулометричного складу, а саме збільшення кількості дрібніших класів крупності, що негативно позначається на гранулометричному складі. Руйнування коксу при транспортуванні відбувається за рахунок впливу на нього навантажень при транспортуванні і при пересипанні. Отже, основною вимогою, що пред'являються до коксу при транспортуванні, є міцність до навантажень, що виникають при транспортуванні на конвеєрах, транспортерах, в вагонах і при пересипанні. Отже, характеристикою якості коксу при транспортуванні буде міцність коксу, тобто здатність коксу чинити опір руйнуванню при цих навантаженнях.

1.7.2.2 Вимоги до якості коксу при плавці чавуну

Як було сказано вище, одним із завдань плавки чавуну є отримання чавуну певного хімічного складу і температури. Вирішення цього завдання забезпечують відповідними шихтових матеріалів, технологією плавки, в тому числі за рахунок вибору відповідних показників витрати коксу і дуття.

На реакцію взаємодії коксу і дуття впливає значення реакційної здатності коксу. Зниження реакційної здатності коксу уповільнює його реакцію з повітряним дуттям в області фурм. Це забезпечує більш високу кисневу зону в цій області, і концентрацію високих температур в обмеженому обсязі по висоті печі в області над фурмами. Підвищена реакційна здатність коксу призводить до більш низької температури реакції CO_2 з вуглецем. При цьому зростає стираємість коксу і збільшується кількість коксового дріб'язку [3]. Вважається, що нижньою межею реакційної здатності коксу повинна служити горючість його при холодному дутті [2].

Горіння коксу характеризується теплотою згорання, яка зменшується в основному з підвищенням вологості і зольності. При вологості коксу 2-3% і зольності 9-10% теплота згорання складає в середньому 29,3 МДж/кг [2].

Витрата кисню дугтя залежить від розмірів шматків коксу. При одній масі завалювання, ніж - дрібніше кокс, тим більше розвинена його поверхню, і більше кисню необхідно затратити на горіння коксу [25].

Таким чином, основні вимоги до коксу при плавці чавуну включають: забезпечення плавки необхідним теплом, забезпечення дренажної здатності і зниження витрати коксу. Процеси горіння вуглецю коксу залежать від вмісту вуглецю, пористості і крупності. Збільшення вмісту вуглецю сприяє виділенню більшої кількості тепла, а зниження пористості і збільшення крупності зменшує величину поверхні взаємодії окисного газу з шматком коксу і, тим самим, забезпечує створення високих температур у вузькій зоні плавлення. На технологічний процес плавки чавуну впливають такі характеристики якості коксу, як крупність, зольність, кількість летючих речовин, вологість, міцність при ударних навантаженнях, реакційна здатність, пористість.

1.7.3 Встановлення взаємовпливу і оптимальних значень характеристик якості коксу

Представлені вище відомості свідчать про те, що кокс - це об'єкт, який володіє великою кількістю відмінних властивостей, які взаємопов'язані між собою. Встановлення взаємовпливу властивостей коксу дозволить оптимізувати їх кількість, а також виявити найбільш важливі характеристики, які можна буде застосовувати для оцінки якості коксу.

Проведемо аналіз літературних даних про кожній характеристиці коксу з метою встановлення їх оптимальних значень і взаємовпливу.

Реакційна здатність. Під реакційною здатністю коксу зазвичай розуміють швидкість утворення оксиду вуглецю при взаємодії вуглецю коксу з діоксидом вуглецю [2] по реакції



Величина реакційної здатності коксу залежить від температури навколишнього середовища. В роботі [26] встановлено, що з ростом температури нагріву до 1000-1100 °С значення CRI (%) може досягати 33,5% при 1100 °С. Аналогічні результати були отримані в роботі [28]. З підвищенням температури нагріву коксу від 940 до 1130 °С вміст оксиду вуглецю у відхідних газах підвищується з 2-х до 4-х і більше разів. Повторний нагрів знижує значення реакційної здатності особливо для коксу мокрого гасіння [27].

Відомо, що реакційна здатність коксу залежить від форми вуглецю [28]. Зниженню реакційної здатності сприяють анізотропні текстури в коксі.

Аналіз коксу, прогрітого в середовищі CO₂ при 1600 °С, і зразків коксу з доменної печі показав, що анізотропні текстури зберігаються і при підвищеній температурі. При цьому вони тим стійкіші, чим нижче значення CRI [27].

Отримано численні дані про вплив на реакційну здатність коксу різних мінеральних домішок [29-34]: оксиди кальцію, заліза, фосфору, сірки, алюмінію, лужних металів і ін. Однак дані щодо впливу домішок лужних металів і сірки є суперечливими.

Величина реакційної здатності обумовлена так само вмістом сірки. Підвищення вмісту загальної сірки (S_d) на 1% призводить до збільшення реакційної здатності коксу К на 0,521 см³/(Г·с), а CRI - на 17,5%.

В роботі [22] була встановлена залежність реакційної здатності коксу від температури нагріву і значень щільності, і пористості. Вплив пористості коксу на реакційну здатність було встановлено також у роботі [24] (рисунок 1.3), а уявної щільності - в роботі [13] (рисунок 1.4).

У доменному переділі вважається, що реакційна здатність коксу впливає на газопроникність і дренажну здатність шихтових матеріалів. Збільшення реакційної здатності на 1% призводить до збільшення витрат коксу на 0,509 кг/т чавуну, а збільшення реакційної здатності на 10% погіршує газопроникність за рахунок появи дрібниці, і сприяють збільшенню втрат тиску на 5,3% [29].

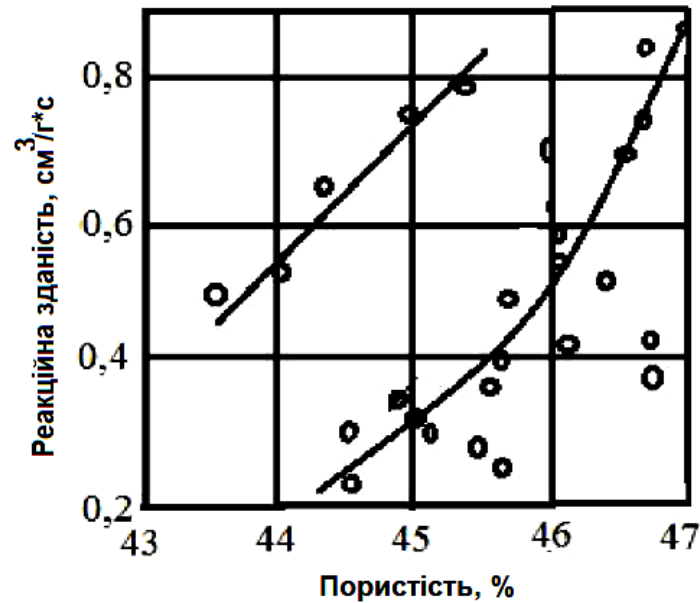


Рисунок 1.3 - Вплив пористості на реакційну здатність коксу [30]



Рисунок 1.4 - Залежність між уявною щільністю і реакційною здатністю при 1400 °С [13]

Дослідження різного коксу показали, що горючість та реакційна здатність змінюються паралельно. Встановлено, що при визначенні показника хімічної активності коксу одним з методів можна теоретично підрахувати показники реакційної здатності, які будуть отримані при випробуванні будь-яким іншим методом [1].

Зольність. Вміст золи (A^a , %) є показником якості коксу відповідно до вимог ГОСТ і залежить від марки коксу. Зольність не повинна перевищувати 11,5-13,0%.

Визначається склад золи в коксі по ГОСТ 10538-87 і ГОСТ Р 54237-2010, вміст золи по ГОСТ Р 55661-2013.

Зольність коксу заводів України значно вище, ніж на заводах Європи. Це пояснюється підвищенням норм зольності вугільних концентратів з 9,6 до 10,5% по ГОСТ Р 51588-2000, а також відсутністю диференціювання цін в залежності від зольності вугілля [6].

Збільшення зольності коксу сприяє його перевитраті при плавці з наступних причин: збільшення зольності коксу призводить до зменшення вмісту вуглецю - горючої складової коксу; витрата коксу підвищується за рахунок збільшення витрат теплоти на нагрівання і плавлення мінеральної маси; збільшення вмісту золи сприяє збільшенню кількості шлаку, і як наслідок, збільшує витрату коксу [6]; як показано вище, зі збільшенням вмісту золи в коксі його реакційна здатність зростає.

Для доменного виробництва було визначено, що зниження зольності коксу на 1% призводить до зниження питомої витрати коксу (на 1,2-2,0%); до підвищення продуктивності доменної печі (на 1,2-1,8%); до зменшення витрати флюсів на 1-1,5%.

Вміст золи в коксі залежить від його крупності. Було відмічено, що в коксі розміром менше 10 мм міститься більше золи [22].

Зола коксу має складний склад, який залежить від складу золи вихідних вугілля. Склад золи кам'яновугільних коксів наступний: SiO_2 - 36,27-56,21%; Al_2O_3 - 20,36-28,10%; CaO - 2,26-6,95%; MgO - 2,38-0,89%; MnO - 0-0,43%; Fe_2O_3 - 32,37-7,28 або 0%; P_2O_5 - 1,56-0,10 або 0%; TiO_2 - 1,9-0,85 або 0%; SO_2 - 3,90-0,75 або 0%. Крім того, в коксі може бути підвищений вміст MgO - до 3,75% і бути присутнім оксиди лужних металів в кількості K_2O - 1,32-1,26%, Na_2O - 1,02-1,60%.

Зола у вигляді мінеральних включень в коксі, будучи центрами внутрішньої напруги і деформації шматків коксу внаслідок різних коефіцієнтів розширення і хімічних реакцій з вуглецем, послаблює структуру коксу і знижує його міцність при високих температурах [9].

Хімічні реакції між вуглецем і з'єднаннями вкраплень золи при нагріванні сприяють руйнуванню коксу. Як правило, з підвищенням температури

розвивається відновлення оксидів золи, наприклад,

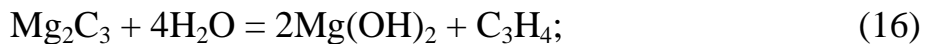


Надлишок вуглецю означає, що утворене залізо буде перетворюватися в карбід, витрачаючи вуглець зі структури коксу



В результаті обох реакцій міцність коксу зменшується.

У присутності води (наприклад, при гасінні коксу) гідроксиду, а при більш високих температурах оксиди, відновлюються до карбідів металів, наприклад,



Аналогічне утворення карбідів за рахунок вуглецю коксу відбувається і з інших мінеральних складових золи: з'єднань кальцію, калію, натрію, алюмінію. Ці реакції ілюструють споживання вуглецю коксу на відновлення оксидів золи, утворення карбідів і, нарешті, на втрати коксу у вигляді вуглеводнів під дією води. В результаті цих реакцій в стінках осередків коксу створюються руйнування, що ведуть до тріщин.

Таким чином, вміст золи в коксі залежить від вмісту золи вихідного вугілля і крупності коксу. Підвищення вмісту золи в коксі сприяє зниженню його міцності, підвищення його витрати та зниження продуктивності.

Вміст вологи. Вміст вологи відповідно до вимог ГОСТ також є показником якості коксу. Частка загальної вологи в робочому стані палива ($W_p, \%$) не залежить від марки коксу і не повинна перевищувати 5,0%. Визначається вологість в коксі відповідно до вимог ГОСТ 27588-91, ГОСТ 27589-91.

Вологість коксу залежить від двох чинників: способу гасіння коксу і крупності. Для вологого коксу мокрогасіння потрібна додаткова витрата тепла 2630 кДж/кг на випаровування вологи. При цьому для доменного виробництва було підраховано, що на випаровування вологи коксу витрачається колошниковим газ і його температура при цьому знижується приблизно на 270 °С на кожен 1% додаткової вологості коксу [28]. Крім того, чим вище вологість коксу, тим гірше відсівається коксовий дріб'язок, і більша її кількість потрапляє в піч [13, 18]. Зі зменшенням розміру шматків коксу вологість його також підвищується за рахунок

зростання питомої поверхні [1, 2]. За даними [31] вологість коксу не стабільна і змінюється протягом року і залежить від умов зберігання, при цьому вологість коксового дріб'язку вище, ніж металургійного коксу в 5-10 разів (таблиця 1.6).

Таблиця 1.6 - Вміст води в коксі в залежності від ситового складу [31]

Ситовий склад коксу, мм	> 25	25-40	10-25	<10
Вміст води, %	2,4-3,0	12,2-23,0	19,1-21,6	23,1-27,6

Вологість коксу на заводах Євросоюзу коливається в значному діапазоні (7,0-3,5%). Особливо висока вологість у деяких сортів коксу, імпортованого з Китаю (9,5%). Мінімальну вологість (0,1-0,5%) отримують при сухому гасінні коксу [2]. В Україні вміст води в коксі складає від 0,14-1,26 до 4,3-5,0%.

Таким чином, вологість коксу залежить від способу гасіння коксу в процесі виробництва, його крупності і відбивається на витраті коксу і продуктивності печі.

Вміст сірки. Вміст сірки відповідно до вимог ГОСТ є показником якості коксу і залежить від марки коксу. У вітчизняному коксі вміст загальної сірки ($S_t, \%$) складає в середньому 0,46-0,56%. Сірка в кокс переходить з вугілля при коксуванні. Методи визначення форм сірки представлені в ГОСТ 30404-2013, вмісту загальної сірки в коксі - ГОСТ 2059-95, ГОСТ 8606-2015.

У коксі сірка присутня в двох формах: пов'язана з органічною масою коксу (органічна сірка), і пов'язана з мінеральною його частиною (сульфідна сірка, піритова, сульфатна).

Органічна - це сірка, розчинена в вуглеці коксу, і сірка вуглець-сірчистих комплексів. Для коксів, отриманих з різних родовищ вугілля, органічна сірка становить від 67 до 80% всієї сірки коксу [1].

У мінеральної частини коксу (в золі) сірка присутня у вигляді сульфідів заліза (20-25%), кальцію (6-8%) і інших металів. Вміст сульфідної сірки в коксі коливається від 17,9 до 25%. Крім того, в золі сірка може перебувати у вигляді сульфатів (1,6-7,3%).

Вміст форм сірки в коксі різних класів крупності представлено в таблиці 1.7. Підвищений вміст загальної сірки в більш дрібному класі обумовлено, по всій видимості, руйнуванням загальної структури коксу по місцях вкраплень

мінеральних компонентів, в тому числі і сірковмісних.

Таблиця 1.7 - Залежність вмісту сірки в коксі від крупності

Клас коксу, мм	Вміст сірки, %			
	загальної	сульфідної	елементарної	органічної
25-40	1,74	0,36	0,08	1,30
40-60	1,69	0,41	0,05	1,23
60-80	1,63	0,34	0,10	1,19

Вміст сірки в коксі в світі коливається у вузькому інтервалі - від 0,5 до 0,7%. Найбільш сірчистий кокс використовується в Німеччині, а в Іспанії - надзвичайно малосірчистий кокс (0,43%) [28].

Для зниження сірки в чавуні необхідний основний шлак, який пов'язує сірку в нерозчинні в металі з'єднання, що призводить до збільшення витрати флюсу і, як наслідок, витрати коксу, що знижує продуктивність печі [9,24]. З досвіду доменної плавки відомо, що підвищення вмісту сірки в коксі в середньому на 1% призводить до збільшення його витрати на 10 -14% і до зниження продуктивності доменної печі на 8-12% . Зменшення вмісту сірки в коксі на кожну 0,1% сприяє зростанню продуктивності доменної печі на 0,3% і зниження витрати коксу на 0,3%.

У літературі наводяться різні відомості про способи зниження сірки в коксі як в процесі виробництва [37-39], так і при обробці готового коксу.

Наприклад, в роботі [36] наводяться відомості про зменшення вмісту сірки в коксі при його термообробці. Прогартування коксу (60-40 мм) при 1100 1300 і 1500 °С помітно знижує вміст загальної сірки з 1,69 (до прогартування) до 1,45; 1,38 і 1,30% (абс.). Відповідно, сульфідна сірка зменшується з 0,41 (до прогартування) до 0,26; 0,18 і 0,13% (абс.); органічна сірка зменшується з 1,23 (до прогартування) до 1,14; 1,15 і 1,12% (абс.). Вміст елементарної сірки не змінюється. При прогартуванні коксу найбільш повно видаляється сульфідна сірка (37% її видаляється вже при <1100 °С). Крім того, встановлено, що найбільш ефективно прогартування коксу меншої крупності внаслідок його більшої питомої поверхні.

Зменшити вміст сірки можливо при обробці коксу газоподібними реагентами. Так, при обробці коксу різної крупності водяною парою, воднем, хлором і іншими газами при 1000 °С вміст загальної сірки коксу можна знизити на

0,3-0,5% (абс.). Цими ж газами, але при 1700 °С вдається практично повністю видалити сірку з коксу.

Таким чином, кількість сірки в коксі залежить головним чином від кількості сірки в вихідному вугіллі. Крім того, вміст загальної сірки в коксі залежить від його крупності і визначає витрату флюсових матеріалів і, як наслідок, впливає на витрату коксу і продуктивність вагранки.

Вміст фосфору. Фосфор потрапляє в кокс з вугільної шихти і визначається відповідно до вимог ГОСТ 1932-93.

При виробництві особливо чистих по фосфору спеціальних чавунів і феросплавів до вмісту фосфору в коксі пред'являють дуже високі вимоги (вміст тисячних часток відсотків). Обмежується вміст фосфору в коксі і при виплавці бесемерівського чавуну (до 0,015%).

У коксі фосфор міститься у вигляді фосфатів кальцію і алюмінію в золі. При плавці чавуну газифікація фосфатів кальцію ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) і алюмінію з золи коксу можлива вже при 500 °С. Тому відновлення фосфору з коксу в чавун буде відбуватися через газову фазу. Процес відновлення фосфору в чавун з газової фази може відбуватися, в тому числі і за участю вуглецю чавуну, що може призводити до його зниження.

Вміст фосфору в коксі дуже різний і залежить від вмісту фосфору в початковому вугіллі і знаходиться в межах 0,2-1,2%.

Кількість летких речовин. Летючі речовини - це речовини, які утворюються при розкладанні вугілля в умовах нагріву без доступу повітря. Летючі речовини складаються з адсорбованих газів, особливо кисню повітря і оксиду вуглецю [13]. Вміст летких речовин в коксі визначають відповідно до вимог ГОСТ Р 55660-2013.

Кількість летких речовин коксу (V^{daf} , %) становить від 0,5 до 1,5% [3]. За даними [37] рекомендована кількість летючих речовин в коксі не повинна перевищувати 1,2%. Вітчизняний кокс характеризується виходом летких речовин від 0,92-1,16 до 1,34-1,53%.

Вважається, що чим менше в коксі летючих речовин, тим вище «готовність» коксу. Підвищення «готовності» коксу супроводжується значним (в 2-3 рази) зниженням його реакційної здатності за показниками CRI, K і зростанням

міцності за показником CSR. Позитивний вплив підвищення «готовності» коксу проявляється і в збільшенні абразивної твердості і дійсної щільності, що свідчить про більшу глибину термохімічних перетворень органічної маси коксу і про вдосконалення його молекулярної структури.

Вихід летких речовин в коксі різний для різних класів крупності [22, 24]. Чим менше крупність коксу, тим більший вміст в ньому летких речовин (таблиця 1.8). При цьому було встановлено, що кількість летючих впливає на електроопір коксу, і тому в роботі [39] було запропоновано оцінювати «готовність» коксу за значенням електроопору.

Таблиця 1.8 - Вихід летючих речовин для коксу різних класів крупності [24]

Клас крупності, мм	80 і більше	80-60	60-40	40-25
Вихід летючих речовин, V^{daf} , %	1,13-1,54	1,21-1,76	1,41-1,63	1,41-1,79

Таким чином, сумарний вміст летких речовин в коксі є показником, який визначає значення міцності пористого тіла («структурної міцності»), що характеризує завершеність термохімічних перетворень вугілля в процесі коксування, і реакційної здатності, що мають велике значення для ефективності плавки чавуну. Вміст летких речовин визначає структуру коксу, яка формується в процесі коксування. При цьому кількість летючих речовин коксу відрізняється для різних класів крупності.

Міцність. Міцність коксу має велике значення для ефективності плавки чавуну. При цьому, для плавки становить інтерес міцність коксу на стирання, на скидання, на ударні навантаження, а також міцність при високих температурах.

В даний час міцність коксу визначають різними методами і характеризується різними показниками (таблиця 1.9). Умови випробувань коксу на міцність повинні моделювати умови його поведінки при плавці чавуну. Показники ПИ (%), AV (%) і CSR (%) характеризують міцність коксу після його реакції з двоокисом вуглецю при 1100 °С і моделюють поведінку коксу в вагранці в високотемпературній зоні. Показники стирання ПИ (%), AV (%) характеризують стійкість коксу до механічного руйнування і виражаються кількістю фракції розміром менше 0,5 мм (дрібниці), отриманої після обробки в барабані коксу. При цьому міцність коксу

визначають ступенем руйнування шматків при обробці в обертовому барабані. Показники M_{40} і M_{10} (%), Мікум-показники і Ірсід-показники також характеризують ступінь руйнування коксу в обертовому барабані тільки без попереднього нагрівання. При цьому значення Ірсід-показників отримують при обертанні барабана 500 оборотів за випробування, для інших показників - 100 оборотів. Ці показники моделюють поведінку коксу при пересипанні. Індокси скидання відповідають ступеню руйнування коксу при падінні з відносно великої висоти.

Для вітчизняного коксу характерні наступні значення показників міцності: M_{40} - 69-77%; M_{25} - 83,7-92,3%; M_{10} - 6,0-11,0%; CSR - 32,6-58,2%.

Таблиця 1.9 - Показники міцності коксу і методи випробувань, для отримання цих показників

Показник міцності коксу	Національний (Міждержавний) стандарт
Показник стиранням ПІ,%; показник міцності після реакції CSR,%	ГОСТ Р 54250-2010 ГОСТ 32248-2013
Міцність коксу після реакції CSR,%; показник стирання AV,%	ГОСТ Р 54250-2010
Показник подрібнюваністю M_{40} ,%; показник стирання M_{10} ,%	ГОСТ 8929-75
Мікум-показники M_{40} , M_{20} , M_{10} ,% і ін. Мікум-показники; Ірсід-показники I_{40} , I_{30} , I_{20} , I_{10} ,%; коефіцієнт подрібнюваністю K_d ,%	ГОСТ 5953-93
Індокси скидання 80, 50, 40, 25 і 12,5 мм	ГОСТ 28946-91

Встановлено зниження міцності коксу в залежності від температури його нагріву (таблиця 1.10) [43].

Таблиця 1.10 - Залежність зміни фізичних властивостей коксів від температури розжарювання [43]

Температура, °C	формований кокс		Новокузнецький кокс		Комунарський кокс	
	Абразивна міцність, мг	Пс, %	Абразивна міцність, мг	Пс, %	Абразивна міцність, мг	Пс, %
Початковий кокс	46	76,6	83	91,2	105	86,1
1200	37	79,9	83	90,4	99	86,4
1400	43	76,3	107	90,4	119	85,3
1600	59	75,4	127	90,0	161	85,4
1800	72	75,8	73	90,7	152	87,8
2000	90	76,2	50	90,0	59	88,2

Встановлено, що міцність коксу пов'язана з його значущістю. В роботі [27] були проведені дослідження, які показали, що кокс меншої крупності має

підвищений опір, як механічному, так і термічному розтріскуванню в порівнянні з більшим коксом. Однозначну інформацію про міцність коксу дають дані, розраховані за методикою К.І. Сискова [44].

Було встановлено, що механічна міцність коксу залежить від пористої структури, тобто від розмірів пор і міжпорового простору, а також вмісту певних розмірів пір і стінок пір на одиниці довжини поверхні коксу (таблиця 1.11) [45].

Таблиця 1.11 - Залежність міцності металургійного коксу від показників відкритої пористості [45]

Мікропориста структура			П _c , %	Міцність, кг·об / дм ²
Пористість, P, %	Комірочність, Z, %	Щільність, D		
77,5	22,5	0,29	77,5	11,3
73,8	26,2	0,36	81,4	12,0
68,0	32,0	0,47	84,4	12,9
74,0	26,0	0,21	78,3	9,3
71,5	18,5	0,24	78,3	10,2
75,2	24,8	0,33	82,7	12,0

Також причиною зниження міцності коксу є підвищена тріщинуватість.

Таблиця 1.12 - Залежність тріщинуватості коксу від кінцевої температури і розташування по довжині шматка [24]

Кінцева температура, °С	Тріщинуватість частин шматка коксу, см/см ²		
	пристінкова	середня	приосева
1 035	0,277	0,387	0,258
975	0,233	0,366	0,175
930	0,258	0,323	0,183

Таким чином, для визначення міцності коксу застосовують різні методики, завдання яких полягає у створенні умов випробувань, максимально наближених до реальних умов застосування коксу. При цьому відсутні методики випробувань, що моделюють умови руху коксу по транспортеру або конвеєру. Виявлено залежність міцності коксу від структури вуглецю, кількості і складу золи, крупності, температури нагріву і параметрів пористої структури.

Крупність. Для характеристики крупності коксу в країнах Євросоюзу прийнятий показник середнього розміру шматків d_{50} , коли 50% матеріалу повинно бути більше 50 мм. Фактично середня крупність коксу, виробленого в Іспанії і Польщі, менше 50 мм, тоді як у коксу, одержуваного в Фінляндії і Швеції та імпортованого з Канади, перевищує 60 мм [28]. В Україні кокс за розміром

шматків класифікує відповідно до вимог ГОСТ 9434-75, в якому такі класи коксу, застосовуваного в виробництві (мм): 40 і більше, 40-60, 60-80, 60 і більше, 80 і більше. Середній розмір шматків кокса d_{cp} (мм) визначають відповідно до вимог ГОСТ 5954.1-91.

Крупність коксу забезпечує проникність шихти для газів і рідких продуктів плавки. Стосовно до доменного переділу було визначено, що кількість газу, що проходить через шматки, мізерно мало в порівнянні з проходять по міжкусковим каналам і складає 0,15-0,40% від останнього. Частка опору тертя невелика і оцінюється в 4-5% [9]. Наявність дрібниці в коксі сприяє перекриттю міжкускового простору, ущільнення коксової шихти і зниження газопроникності. Для коксу істотне зниження газопроникності спостерігається при зменшенні відносини лінійних розмірів його шматків (найбільших до найдрібніших) нижче двох. Таким чином, газопроникність шихти забезпечується рівномірністю по крупності використовуваного коксу.

Отже, однією з причин погіршення показників плавки чавуну із застосуванням коксу не рівномірно крупності є низькі значення показників відкритої пористості коксового дріб'язку - шматків розміром 25-40 мм. При цьому відмінності коксу за показниками відкритої пористості з розміром шматків 40-60 і 60-80 мм незначні. Таким чином, від крупності коксу залежить газопроникність стовпа шихтових матеріалів і, як наслідок, продуктивність. Крупність пов'язана з пористістю і міцністю коксу.

Пористість. Пористість коксу визначають різними методами і характеризується вона параметрами пористості (P_r , %), що здається пористості (P_k , %) і насипною масою в великому контейнері (Z , т/м³).

Уявну щільність (P_k , г/см³) визначають відношенням маси навішування коксу до обсягу води, витісненої коксом, тобто це маса шматка коксу, поділена на обсяг цього шматка разом з відкритими і закритими порами.

Дійсна щільність коксу (d_d , г/см³) - це щільність власне тіла коксу без пір, яка визначається на аналітичній пробі коксу крупністю менше 0,2 мм.

Всі вживані методи визначення пористості не враховують розміри пір і стінок пір (міжпорового простору), тобто морфологію структури коксу, яка

впливає на міцність і реакційну здатність коксу. Результати досліджень різних авторів пористої структури коксу дозволили отримати класифікацію, представлену в таблиці 1.13, що містить суперечності щодо віднесення пір певних розмірів до конкретного виду.

Отримано також суперечливі дані по будові пористої структури коксу. На думку авторів роботи [10], мікропори становлять 40-90% всієї внутрішньої поверхні, поверхня перехідних пір - кілька квадратних метрів на грам, а макропор - лише десяті частки відсотка всієї внутрішньої поверхні коксу. Автори роботи [2, 38] вважають, що основна маса пір (~ 90%) має розміри понад 10 мкм.

Пориста структура коксу не залишається незмінною в процесі його використання при плавці. Вплив температури, а також газової фази печі сприяють зміні пористої структури коксу (таблиця 1.14) [36]. З підвищенням температури нагріву коксу збільшується дійсна щільність ($d_{д}$, г/см³) і знижується питомий електроопір (ρ , Ом·см) коксу, що свідчить про зміну не тільки пористої структури коксу в печі, але і надмолекулярної структури коксу.

Таким чином, пористість коксу визначає його реакційну здатність, залежить від крупності і, тим самим, впливає на технологічний процес плавки чавуну.

Електроопір. Ступінь завершеності молекулярної і надмолекулярної структури коксу обумовлює його властивості як напівпровідника, що характеризується певною величиною електричного опору. Величина електричного опору може служити непрямою характеристикою цілого ряду властивостей коксу [15].

Наприклад, в роботі [32] встановлено взаємозв'язок між кількістю летючих речовин, що характеризують ступінь «готовності» коксу і завершеність термомеханічних перетворень в процесі коксування, і електроопору коксу (ρ , Ом·см). Відомо, що реакційна здатність коксу відбивається на величині питомого електроопору: чим менше значення ρ зразків коксу, тим нижче показник реакційної здатності K [34, 38]. Дані, наведені в таблиці 1.16 свідчать про наявність зв'язку питомого електроопору та дійсної щільності коксу (коефіцієнт кореляції склав - 0,82).

Таблиця 1.13 - Класифікації розмірів пір кам'яновугільних коксів

літературне джерело	Найменування і розміри пор (мкм)						
	велика пористість	Пуазейновські пори	макропори	Перехідні (броунівські) пори	Клуденовські пори	мікропори	молекулярні пори
[106]	> 55	-	2,5-55	0,25-2,5	-	до 0,03	-
[2]	-	-	100-400	-	-	<10	-
[13]	100-1000	-	0,01-20	-	-	0,0005-0,01	-
[107]	-	-	0,5-0,7	0,01-0,10	-	<0,0068	-
[108]		3,5-10	> 10	0,035-3,500	0,0035-0,035	0,0025-0,0035	<0,001
[109]	-	-	0,40-0,75	0,010-0,065	-	0,001-0,004	-

Таблиця 1.14 - Залежність зміни фізичних властивостей різних коксів від температури розжарювання [39]

температура, °С	формований кокс		Новокузнецький кокс		Комунарський кокс	
	d _д , г/см ³	ρ, Ом·см	d _д , г/см ³	ρ, Ом·см	d _д , г/см ³	ρ, Ом·см
до нагріву	1,864	0,148	1,974	0,074	1,954	0,067
1200	1,870	0,100	1,989	0,054	1,973	0,048
1400	1,889	0,076	2,010	0,041	1,990	0,035
1600	1,897	0,060	2,035	0,030	2,029	0,028
1800	1,902	0,051	2,061	0,024	2,060	0,021
2000	1,916	0,042	2,091	0,018	2,078	0,015

Результати досліджень питомого електроопору металургійного коксу представлені в роботі [42]. Відомо, що в процесі коксування спостерігається падіння електроопору вугілля. Це пояснюють структурними змінами, що відбуваються в формується коксі, а саме освітою графіту. Встановлено, що на значення питомого електроопору коксу впливає кількість мінеральних домішок вугілля. З ростом зольності вихідних вугілля до 30% величина питомого електроопору підвищується з 250 до 500 Ом·м/мм². З підвищенням зольності вугілля з 30 до 40% питомий електроопір зростає до 750 Ом·м/мм². Подальше зростання вмісту золи у вихідному вугіллі приводить до помітного підвищення питомої електроопору коксу.

Таким чином, електроопір коксу залежить від структури, пористості, вмісту золи і летючих речовин, і визначає його реакційну здатність.

Висновки до глави 1

1. Встановлено вимоги до якості коксу при транспортуванні і плавці чавуну: міцність до навантажень, що виникають при транспортуванні, а також крупність, зольність, кількість летючих речовин, вологість, міцність при ударних навантаженнях, реакційна здатність, пористість.
2. Сформовано основні вимоги до коксу для забезпечення ефективності плавки чавуну (споживчі властивості): зниження питомої витрати коксу; забезпечення дренажної здатності; забезпечення необхідного вмісту сірки і фосфору в чавуні; збереження крупності коксу при транспортуванні; забезпечення необхідної температури чавуну на випуску.
3. На основі аналізу літературних даних встановлено взаємний вплив характеристик якості коксу, а також вплив характеристик якості ливарного коксу на споживчі властивості.
4. Аналіз літературних даних свідчить про відсутність нормованих значень для окремих характеристик коксу.

2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Експериментальну частину досліджень проводили згідно ГОСТ 9521-2017 «Метод визначення коксівності».

Коксівність (англійською *coking power*) - властивість подрібненого вугілля спікатися з подальшим утворенням коксу з встановленим розміром і міцністю шматків. Це один з найважливіших показників вугілля і сумішей з вугілля (шихти), що характеризує їх цінність для виробництва.

Даний метод дозволяє: змоделювати процеси, що відбуваються в камері коксової батареї; оперативно визначити показники фізико-механічних властивостей коксу, отриманого з шихт різного складу; спрогнозувати якісні характеристики коксу, одержуваного в промисловості.

Суть методу полягає в коксуванні випробуваного вугілля або суміші вугілля в електропечі і у визначенні показників фізико-механічних властивостей коксу, що умовно характеризують коксованість вугілля, що позначаються індексами:

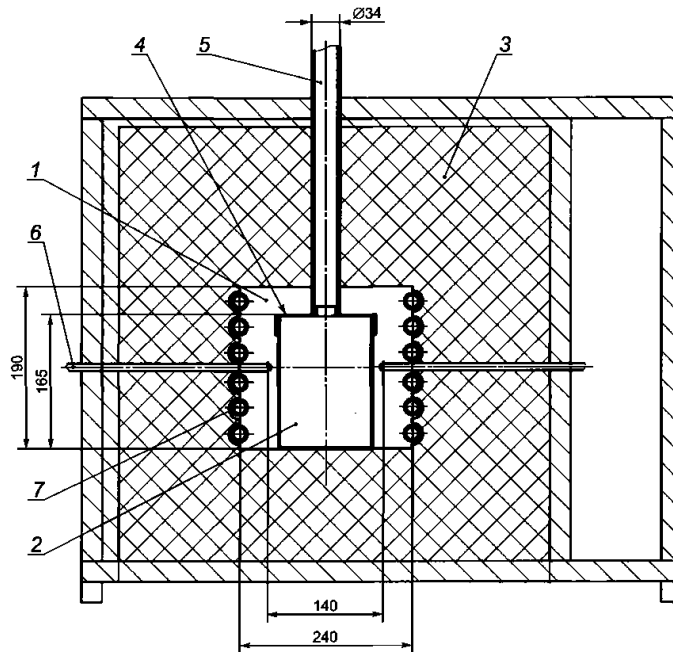
- V_k - вихід валового коксу, %;
- Σ_{40} - крупність коксу, %;
- P_{25} і P_{10} - міцність кускового коксу, %;
- P_c - міцність тіла коксу, %.

Для проведення експериментів застосовували:

1. Електропеч для лабораторного коксування (рис. 2.1) з обігрівальною камерою з внутрішніми розмірами, що не перевищують 200 x 300 x 190 мм (ширина x глибина x висота). На правій і лівій стінках камери розміщено по шість нагрівальних елементів, з'єднаних послідовно.

2. Управління нагрівом здійснювали терморегуляторами, що забезпечують дотримання наступних параметрів:

- швидкість підйому температури печі 2 °С в хвилину в інтервалі температур від 700 °С до 1050 °С під час проведення випробування;
- підтримка постійної температури 1050 °С до закінчення процесу коксування (досягнення заданої температури в центрі вугільного завантаження).



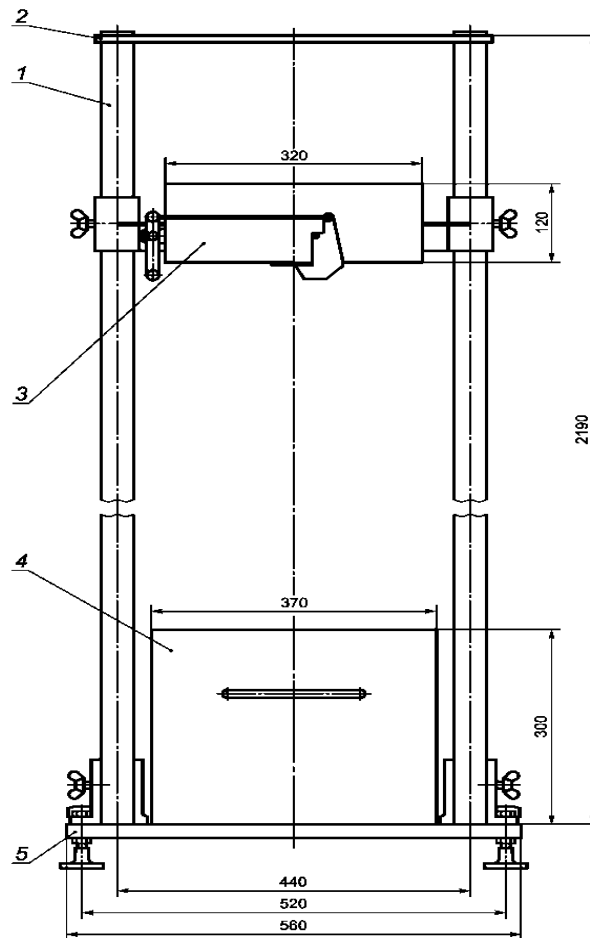
1 - камера печі; 2 - реторта з вугіллям для коксування; 3 - вогнетривка футеровка печі; 4 - кришка реторти; 5 - трубка для відводу летючих продуктів коксування; 6 - чохол для термопари; 7 - нагрівальні елементи

Рисунок 2.1 - Електропіч для лабораторного коксування в розрізі

- живлення нагрівальних елементів кожної зі стінок і управління ними виробляли окремо, але при цьому синхронно.
 - Три однакових термоелектричних перетворювача типу хромель-алюмель (ХА) або ніхросілнісіл (НН), два з них розміщені на кожній стінці печі таким чином, щоб між вимірювальними спаями була відстань 140 мм, третій поміщається в центрі вугільного завантаження і служить для вимірювання температури вугілля в процесі коксування. Допускається використовувати термопари будь-якого типу, які підходять за межі вимірювань, точності, діаметру і довжині. У верхній частині камери повинно бути отвір для установки трубки для відведення летких продуктів коксування 5.
 - Реторта для коксування з внутрішніми розмірами 110 x 165 x 165 мм з листової сталі 12Х18Н10Т, ХН60Ю, 20Х23Н18, 12Х25Н16Г7АР або 36Х18Н25С2 по ГОСТ 5632, товщиною від 0,8 до 2,0 мм, з кришкою товщиною 2,0 мм, виготовленої з нержавіючої сталі з отвором для відводу летючих продуктів коксування. У передній стінці реторти посередині її ширини зроблено отвір для чохла термопари на відстані 72,5 мм від центра отвору до дна.

Апарат для скидання коксу складається з плити і планки, між якими розташовані вертикально встановлені стійки. На стійках у верхній частині апарату закріплено ящик для коксу до скидання, а в нижній частині - ящик для коксу після скидання. Для міцності і жорсткості всього апарату верхня частина зафіксована планкою.

Ящик для коксу до скидання має кріплення у вигляді смушкових гвинтів, що дозволяють регулювати висоту його підйому і висоту скидання коксу.



1- стійка; 2 - планка; 3 - ящик для коксу до скидання; 4 - ящик для коксу після скидання; 5 - плита

Рисунок 2.2 - Апарат для скидання коксу

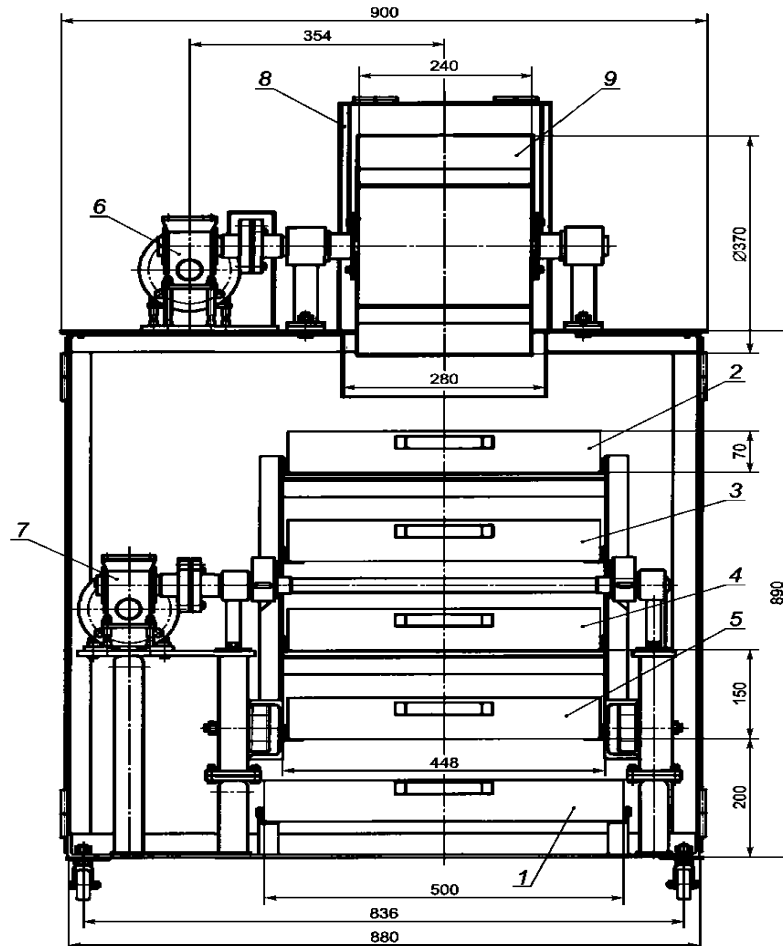
Барaban, захищений кожухом, і механічними ситами для розсівання коксу (рис. 2.3).

Барaban з внутрішнім діаметром 370 мм і шириною 240 мм виготовлений зі сталі товщиною 3 мм, має люк з кришкою для завантаження і розвантаження випробуваного коксу. До внутрішньої стінці барабана паралельно його осі між

торцями приварені чотири куточки 28 x 28 x 3 мм, що утворюють чотири полицки.

Барабан приводиться в рух мотор-редуктором з асинхронним двигуном. Швидкість обертання барабана - 50 об / хв.

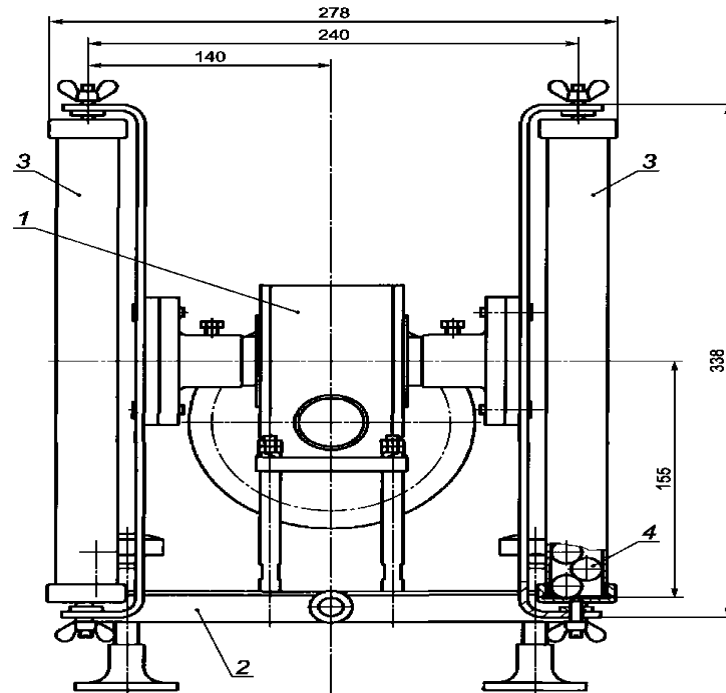
Набір сит з квадратними отворами розміром 60 x 60, 40 x 40, 25 x 25 і 10 x 10 мм для розсівання коксу.



1 - піддон; 2 - сито 60; 3 - сито 40; 4 - сито 25; 5 - сито 10; 6 - мотор-редуктор; 7 - мотор-редуктор; 8 - кожух барабана; 9 - барабан

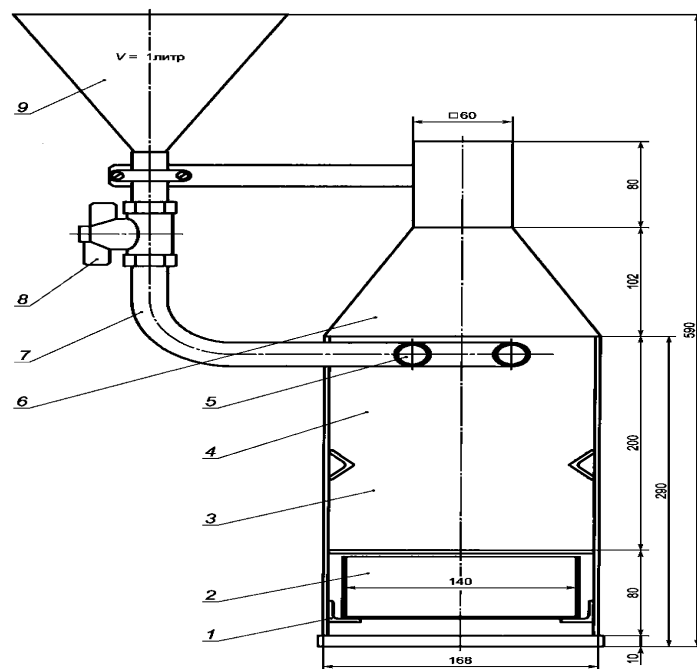
Рисунок 2.3 - Барабан з мотор-редуктором і механічними ситами

Апарат для гасіння коксу (рис. 2.4) складається з камери 4, в яку ставлять реторту для коксування 3, і за допомогою розпилювача 5 проводиться гасіння коксу. Вода надходить на розбризкувачі по підводу води 7 з воронки 9 об'ємом 1 л. Подача води регулюється краном 8.



1 - мотор-редуктор; 2 - плита; 3 - циліндри; 4 - сталеві кулі

Рисунок 2.4 - Апарат для визначення міцності тіла коксу



1 - напрямна; 2 - ящик для коксу; 3 - реторта для коксування; 4 - камера; 5 - розпилювач; 6 - відведення парів; 7 - підведення води; 8 - кран; 9 - воронка

Рисунок 2.5 - Апарат для гасіння коксу

Пристосування і матеріали застосовують згідно з чинними нормативними документами:

- Дробарка щоква лабораторна.

- Дробарка лабораторна двохвалкова.
- Набір сит з осередками круглого перетину діаметром 6,3 і 1 мм з піддоном і кришкою.
- Ваги лабораторні з похибкою зважування не більше 0,1 кг і 0,01 г.

Для визначення коксованості від первинної проби, подрібненої до розміру часток від 0 до 3 мм, відбирали пробу вугілля масою 10 кг.

Від проби вугілля масою 10 кг відбирали порцію масою 3 кг. Частину, що залишилася пробу зберігали для проведення повторних випробувань.

Відібрану порцію ретельно перемішували на піддоні і методом квартування відбирають 0,5 кг вугілля для визначення зовнішньої вологи і технічного аналізу.

Якщо зольність вугілля більше 10% всю пробу збагачували.

Вугілля, що залишилося на піддоні, доводили до повітряно-сухого стану, відбирали пробу масою 2 кг і поміщали в бункер для завантаження вугілля.

З бункера після відкриття шибера все вугілля надходило в реторту для коксування. Висота падіння вугілля (відстань від шибера бункера до дна реторти) повинна бути 200 мм. Для рівномірного завантаження вугілля шибер розташовували над центром реторти.

Завантажене в реторту вугілля розрівняли і ущільнювали плоскою трамбівкою таким чином, щоб між вугіллям і кришкою реторти був простір (для летючих продуктів коксування) висотою від 18 до 20 мм. Таке заповнення відповідало корисній ємності реторти близько 2,66 л і об'ємній щільності вугілля 750 кг/м³. Після ущільнення вугілля реторту закривали кришкою і обмазували сумішшю глини і піску край кришки.

Проведення дослідного коксування

Після прогріву камери швидко відкривали дверцята і вставляли реторту на рівній відстані від бічних стінок камери і впритул до стінки, протилежної дверцятах, таким чином, щоб отвори в кришці реторти і верхньої частини печі, а також в дверцятах камери і передній стінці реторти збігалися. Дверцята камери закривали і через отвір у верхній частині камери на кришку реторти ставили трубу для відводу летючих продуктів коксування.

В отвір дверцята камери і передньої стінки реторти вставляли термopару в

чохлі з нержавіючої сталі. Термопару вставляли таким чином, щоб кінець її був у центрі вугільного завантаження на відстані (83 ± 100) мм від передньої стінки реторти.

Для повної герметизації камери печі дверцята, зазори між трубою і верхньою частиною печі, чохлом для термопар і отвором в дверцятах обмазували сумішшю глини і піску.

Час завантаження реторти в камеру був таким, щоб температура у стінки камери опустилася не нижче $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Далі нагрівання камери виробляли зі швидкістю $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ в хвилину. При досягненні у стінки камери температури $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ витримували завантаження при такій температурі протягом 10 хв., поки в центрі коксованої маси встановиться температура $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Відключали нагрів камери, виймали чохол з термопарою з дверцят, знімали трубу, відкривали дверцята і обережно витягували реторту з коксом.

Для гасіння коксу швидко знімали кришку реторти і ставили її в апарат для гасіння коксу, закривали кришку, відкривали кран з підведення води, з'єднаного з лійкою, в якій знаходиться вода. Гасіння коксу виробляли в реторті через трубчасті розбризкувачі рівномірно по всій поверхні коксу (витрата води - 0,8 л).

Після гасіння і видалення парів весь кокс з реторти зважували і розраховують вихід валового коксу в процентах на суху масу завантаженого вугілля і / або шихти.

Визначення фізико-механічних властивостей коксу і точність методу

Весь кокс після зважування переносили в ящик апарату для скидання, розміщуючи його рівномірно по всій площі ящика, і виробляють одноразове скидання коксу на металеву плиту з висоти 1,8 м.

Після скидання весь кокс акуратно збирали і вручну виробляли визначення ситового складу на ситах з квадратними отворами розміром $60 * 60$, $40 * 40$, $25 * 25$ і $10 * 10$ мм протягом 4 хв, після чого підраховували вихід окремих класів коксу в грамах і в відсотках.

За ситовим складом коксу після скидання визначали крупність коксу X_{40} в процентах (X_{40} - сума класів коксу більше 40 мм).

Кокс розміром більше 25 мм (класи більше 60, 60-40 і 40-25 мм) після випробування на скидання завантажували в барабан, який обертають 6 хв (300 оборотів). Після цього залишок коксу в барабані зважували, а коксову дрібницю піддавали ситовому аналізу на ситах з квадратними отворами розміром 25 x 25 і 10 x 10 мм протягом 4 хв.

За результатами випробування коксу в барабані визначали міцність кускового коксу в процентах: P_{25} (вихід коксу більше 25 мм) і P_{10} (вихід коксу класу 0-10 мм).

Розбіжність між результатами двох визначень (коксування) не повинен перевищувати 3 абс. %. За остаточний результат приймали середнє арифметичне результатів двох визначень.

Висновки до главі 2

Запропонована методика проведення експериментів з коксування вугілля, визначення міцності коксу та гасіння коксу.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ФАКТОРІВ НА ЯКІСТЬ МЕТАЛУРГІЙНОГО КОКСУ

3.1 Дослідження впливу підготовки вугільної шихти на якість металургійного коксу

У сформованих умовах дефіциту добре коксівного і легкозбагаченого вугілля, використання в шихті для коксування вугілля різних басейнів, що істотно відрізняються за технологічними властивостями, і неритмічність поставки вугільних концентратів на коксохімічні підприємства забезпечити високу якість коксу і стабільність його фізико-механічних властивостей дуже складно. Проблема вдосконалення технології підготовки вугілля до коксування залишається актуальною і вимагає підвищеної уваги.

З метою визначення впливу перерахованих факторів на ефективність підготовки вугільної шихти і якісні показники коксу були проведені дослідження в вуглепідготовчому цеху (ВПЦ) коксохімічного виробництва (КХВ) ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг».

Використовуючи методику і схему відбору проб вугільної шихти [48] в на транспортерній стрічці, провели відбір проб масою 200г для визначення технічних, пластометричних і петрографічних параметрів шихти і проб масою 16 кг для визначення насипної маси і гранулометричного складу шихти на 3-й черзі ВПЦ КХВ підприємства. Навантаження на стрічці 3-ї черги ВПЦ в цей період було 300 т/год. Якість досліджуваних вугільних концентратів приведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Ситовий склад вугілля, що використовується в шихті ВПЦ КХВ

Марка вугілля, ЦЗФ	Фракційний склад вугілля, мм					Насипна маса, кг/м ³	волога, %
	+6	6-3	3-0,5	0-0,5	0-3		
К - Укркокс	12,15	18,60	40,08	29,17	69,25	914	19,8
Ж - Краснолиманська	40,56	19,74	23,10	16,60	39,7	871	10,5
Ж - Укркокс	12,48	13,33	41,05	33,14	74,19	859	14,4
Ж - Київська	2,86	5,98	49,81	41,35	91,16	832	12,0
2Ж - Печерська	29,48	14,56	25,10	30,86	55,96	841	10,5
ГР - Распадська	16,93	18,37	36,98	27,72	64,70	891	13,6
К - Північна	19,95	15,24	32,32	32,49	64,81	847	12,7
К + КО + ОС - Північна	14,08	12,93	34,37	38,62	72,99	927	17,2
К + КЖ - Східна	6,68	9,52	40,4	43,40	83,80	801	12,6
Польща Т34 (Г)	38,29	15,99	32,69	13,03	45,72	859	9,15
США «Alpha» (К1)	6,25	14,70	44,95	34,15	79,10	890	14,4
Канада «Eagle» (К)	14,05	12,81	34,62	38,52	73,14	831	12,1
США «Coking CoalPardee» (ГР)	42,65	13,76	22,24	21,35	43,59	870	11,0

За результатами проведених досліджень побудували графіки впливу вмісту класів 0-3 мм і 0-0,5 мм на насипну масу шихти (рис. 3.1, 3.2).

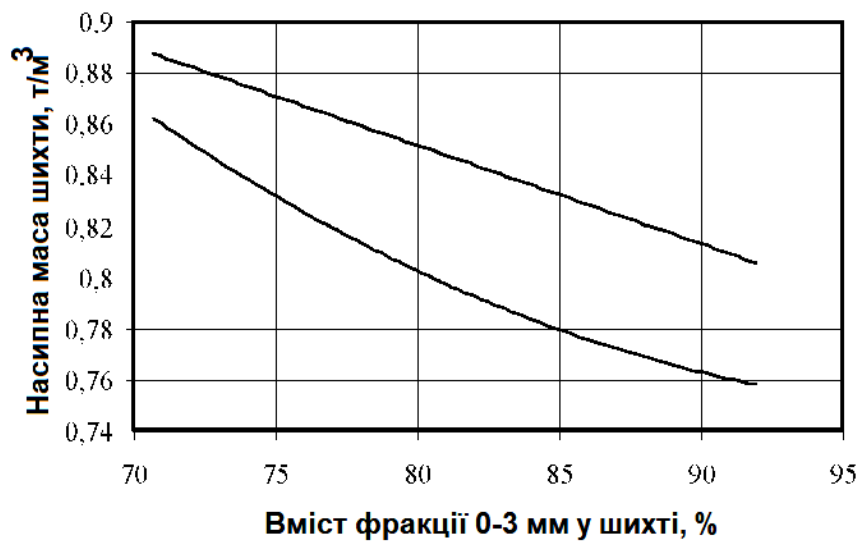


Рисунок 3.1 - Залежність насипної маси вугільної шихти від ступеня її помелу (при середніх значеннях вологості шихти: верхня крива - 5,6%, нижня - 11,2%)

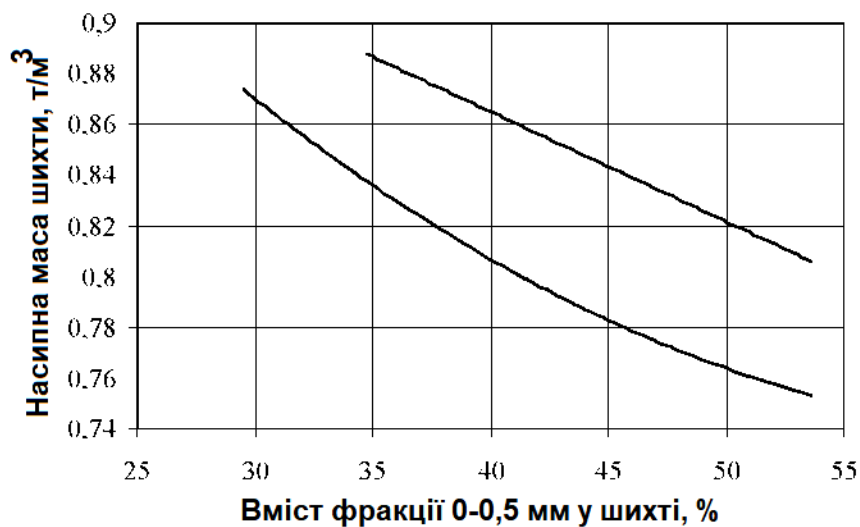


Рисунок 3.2 - Залежність насипної маси вугільної шихти від вмісту в ній фракції 0-0,5 мм при середніх значеннях вологості шихти: верхня крива - 5,6%, нижня - 11,2%

З аналізу графіків видно, що при збільшенні ступеня помелу шихти з 71 до 92% (рис. 3.1) при її середній вологості 11,2% насипна маса знижується з 0,862 до 0,761 т/м³, тобто підвищення ступеня дроблення шихти на 1 % знижує її насипну масу на 4,8 кг/м³, а при середній вологості шихти 5,6% - на 3,9 кг/м³. Необхідно відзначити, що при постійному ступені дроблення шихти її насипна маса тим вище, чим нижче вміст води в шихті.

Вміст фракції 0-0,5 мм на теоретично оптимальному рівні 32% [49] (рис. 3.2), навіть при вологості шихти 11,2%, забезпечує досить високе значення насипної маси шихти $0,86 \text{ т/м}^3$, а при вологості 5,6% можна очікувати підвищення насипної маси шихти до $0,91 \text{ т/м}^3$; у всякому разі, експериментально отримано, що при утриманні в шихті 35% «отоцяющей» фракції 0-0,5 мм при вологості 5,6% насипна маса шихти дорівнює $0,885 \text{ т/м}^3$.

Передрібнення шихти і збільшення в ній фракції 0-0,5 мм до 54% призводить до різкого зменшення насипної маси шихти до $0,75 \text{ т/м}^3$. Ситуацію можна поліпшити, якщо цілеспрямовано знизити вологість вугільної шихти з 11,2 до 5,6%, при цьому насипна маса шихти збільшиться до $0,81 \text{ т/м}^3$.

Дослідження вугілля, яке використовується для складання шихти на КХВ (табл. 3.1), показало, що велика його частина вже спочатку містить клас 0-0,5 мм на рівні і навіть вище оптимального його значення в шихті. У зв'язку з цим при ступені дроблення шихти 87,7-89,2% в ній вміст класу 0-0,5 мм дорівнює 46-49%, що, безумовно, позначається на якості коксу. При такому високому вмісті фракції 0-0,5 мм в вугіллі необхідно застосовувати технології попереднього гранулювання або брикетування цієї фракції для підвищення насипної маси шихти, а деякі марки вугілля, наприклад, «Ж - Київська» взагалі небажано піддавати подальшому подрібненню (табл. 3.1), слідуючи «класичним» принципом, що при підготовці шихти до коксування «не треба дробити нічого зайвого».

Досліджуючи методом петрографічного аналізу вугільну шихту, відібрану до і після дроблення на третій черзі ВПЦ КХВ, отримали наступні результати. Петрографічний склад вугільної шихти до дроблення: вітрини (V) - 79,2%, сума фюзенізованих компонентів (отоцяющих компонентів) - 17,8%. Петрографічний склад вугільної шихти після дроблення: вітринит (V_I) - 67,0%, сума отоцяющих компонентів 29,0%. У досліджуваному діапазоні вміст вітриниту (V_I) знижується на 12,2%, а сума отоцяющих компонентів збільшується на 11,2%, тобто спікальна і коксувальна здатність шихти зменшується [50].

Для підтвердження зміни петрографічного складу вугільної шихти при дробленні провели ще один експеримент. Відібрали шихту до дробарки на третій черзі ВПЦ КХВ, ретельно її усереднили і розділили на три частини. Одна частина

шихти - базова нездрібнена шихта з вмістом фракції 0-3 мм 55,5%, і дві піддані подрібненню на лабораторній молотковій дробарці до вмісту класу 0-3 мм 75,5 і 96,2% (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 - Гранулометричний склад трьох проб різного ступеня подрібнення

№ п.п.	+6 мм	6-3 мм	3-0,5 мм	0-0,5 мм	0-3 мм
1	32,8	11,7	27,1	28,4	55,5
2	5,0	19,5	43,8	32,7	75,5
3	0,2	3,6	52,9	43,3	96,2

Петрографічний склад трьох частин вугільної шихти різного ступеня дроблення, які отримані з однієї проби, відібраної до дробарки, наведений в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 - Зміна петрографічних показників трьох проб різного ступеня подрібнення

показник	номер проби		
	1	2	3
Вміст класу 0-3 мм	55,5	75,5	96,2
Вітринит V_t , %	70	66	63
ΣOK , %	29	33	35

Отриманий в даному експерименті результат свідчить про те, що при збільшенні ступеня дроблення з 55,5 до 96,2% класу 0-3 мм вміст вітриниту зменшується на 7%, а сума отощаючих компонентів збільшується на 6%, знижуючи, таким чином, спікаємість і коксованість вугільної шихти.

Найчастіше оптимальну ступінь дроблення при зміні параметрів вугільної шихти визначають за допомогою ящиківих спікань, підготовлених з певним кроком її подрібнення. Є і ряд розрахункових методів визначення оптимального ступеня дроблення вугільної шихти, які дають непогану збіжність з фактично прийнятими на практиці, але вони складні у використанні через великої кількості додаткових параметрів вугілля, якими не завжди мають у своєму розпорядженні дослідні лабораторії коксохімічних заводів [51-53].

На підставі проведених досліджень ми рекомендуємо [54] для оперативного визначення ступеня подрібнення в якості критерію використовувати показник

відбиття вітриніту, значення якого змінюється в залежності від петрографічного складу вугілля і стадії метаморфізму. Різним маркам вугілля відповідають такі інтервали значень показника відбиття вітриніту (R_0),%: ДГ - 0,5-0,65; Г - 0,65-0,89; Ж - 0,9-1,19; К - 1,2-1,39; ОС - 1,4-1,69; Т - 1,7-2,59 і А - > 2,6.

Тоді оптимальна ступінь дроблення вугільної шихти, в залежності від її марочного складу і спікливості, може бути визначена за рівнянням:

$$k = \frac{75[\sum(0,9 \div 1,39)V_t] + 90[\sum(0,5 \div 0,89)V_t + \sum(1,4 \div 2,6)V_t]}{100}, \%$$

де $(0,5 \div 2,6)V_t$ - показники відображення вітриніту, які відповідають різним маркам вугілля.

Вплив вмісту золи на насипну масу шихти, що надходить на батареї 1-4 КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» показано на рис. 3 (по батареях 5-6 залежність аналогічна).

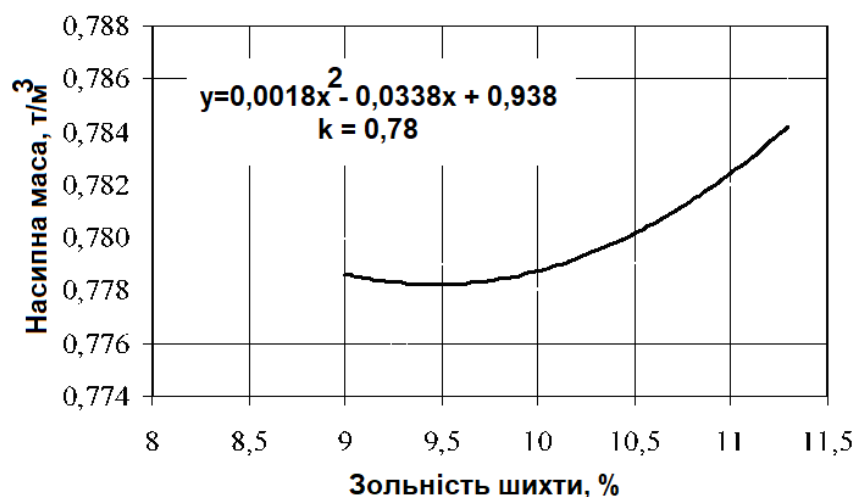


Рисунок 3.3 - Залежність насипної маси вугільної шихти (бат. 1-4) від зольності при середніх значеннях: класу -3 мм - 88,2%, вологості - 11,2%, класу - 0,5 мм -46,8%

Як видно з рисунка, зі збільшенням зольності вугільної шихти її насипна маса зростає за рахунок того, що маса мінеральної частини вугілля значно вище його органічної маси. Також необхідно враховувати, що мінеральні включення є центрами внутрішньої напруги, тобто послаблюють структуру коксу, знижуючи його міцність.

На рис. 3.4 наведено графік залежності насипної маси вугільної шихти від її

вологості, що надходить на батареї 1-4 КХВ. Він має вигляд параболи з мінімальним значенням насипної маси при вологості 10,3%, а зростання насипної маси відбувається не за рахунок зниження вологості шихти, а, навпаки, за рахунок її збільшення, тобто відбувається зростання насипної маси шихти за рахунок збільшення маси води в шихті.

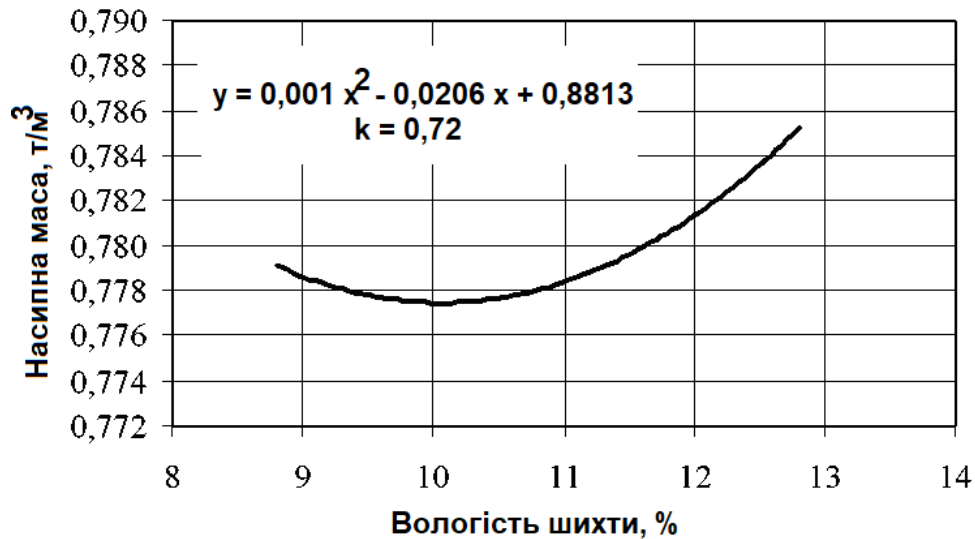


Рис. 3.4 - Залежність насипної маси вугільної шихти (бат. 1-4) від її вологості при середніх значеннях: класу -3 мм - 88,2%, зольності - 10,2%, класу - 0,5 мм -46,8%

З огляду на те, що вологість впливає на величину розпирання і величину усадки коксового пирога, було вивчено зміни насипної маси при випаровуванні води в коксовій камері. Встановлено, що чим вище вихідна волога, тим сильніше зменшується насипна маса вугільної шихти при випаровуванні води в коксовій камері, що негативно позначається на якості коксу.

Аналіз спільного впливу в досліджуваному періоді на величину насипної маси шихти зростання вологості, зольності, ступеня помелу шихти і вмісту в ній класу 0-0,5 мм, показав переважаючий вплив вологості шихти і її коливань на якість коксу, що добре ілюструється результатами роботи коксових батарей 1-4 КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг». В період з 01.01 по 31.07.2019 року показники якості шихти були наступні (середні за період): y - 18 мм, V_t - 75%, Σ ОК - 23%, R_0 - 1,11%, $C_{ш}$ - 60,7%, $K_{ш}$ -2,6%. Марочний склад: Г - 10,8%, Ж - 67,1%, К - 14%, ОС - 5,5% і 2,6% інші. При цьому в період з 01.01 по 31.07.2019

року на цих батареях спостерігалось значне зростання показників міцності коксу M_{25} з 83,0 до 88,6% і зниження показника стирання коксу M_{10} з 8,6 до 7,2%. Покращення якісних показників коксу відповідало збільшенню насипної маси шихти з 0,774 до 0,792 т/м³, вміст класу 0-3 мм в шихті спочатку знизився з 88,2 до в середньому 86,7; а потім знову зріс до 87,6%.

При цьому найбільш значно за весь період знижувався вміст вологи в шихті с 11,4 до 6,6% (рис. 3.5), що, загалом, і призвело до підвищення насипної маси шихти і поліпшенню якості коксу за показниками M_{25} і M_{10} .

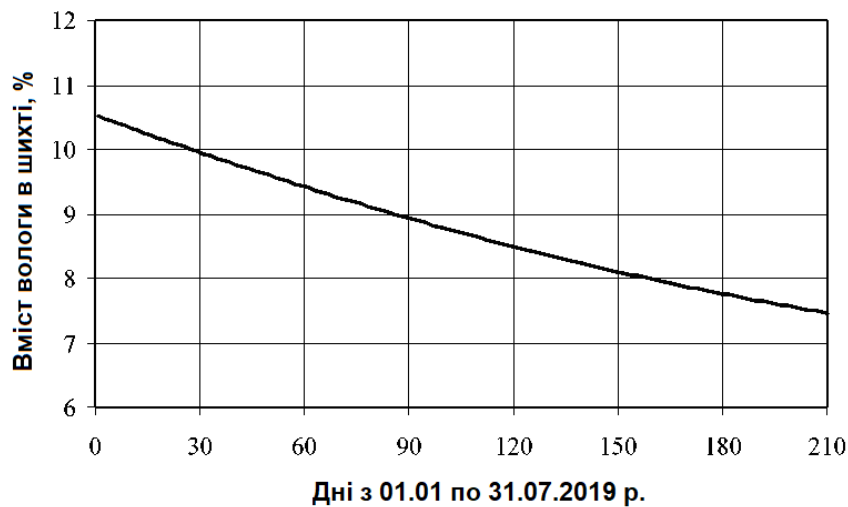


Рис. 3.5 - Динаміка зміни вмісту вологи в шихті

Слід відзначити високе коливання показників M_{10} коксу і вмісту вологи в шихті. Так коефіцієнти варіації відповідно склали: M_{25} - 0,54%, M_{10} - 2,63%, насипна маса шихти - 0,36%, ступінь дроблення шихти 0-3 мм - 0,26%, «отоцяющий» клас 0-0,5 мм - 0,94% і вміст вологи - 8,81%.

У другому аналізованому періоді з 01.08 по 31.12.2019 року на 1-4 батареї надходили вугільні концентрати в середньому від 8 постачальників. Показники якості шихти були наступні (середні за період): y - 19 мм, V_t - 75%, ΣOK - 23%, - 1,1%, C_{III} - 69,0%, K_{III} - 3,0%.

Марочний склад: Г - 5,0%, Ж - 75,8%, К - 16,3%, ОС - 1,8% і 1,1% інші. У період с 01.08 по 31.12.2019 року показник міцності коксу M_{25} став різко падати з 88,0 до 84,5%, а показник стирання M_{10} виріс з 7,3 до 8,0%.

Насипна маса в порівнянні з першим періодом збільшилася більш значно з 0,783 до 0,820 т/м³, вміст класу 0-3 мм в шихті різко знизили з 87,4 до в

середньому 76,6%, при цьому також знизився і вміст в шихті «отоцяющего» класу 0-0,5 мм з 46,0 в середньому до 36,6%. Вміст води в шихті в цей період збільшився в середньому з 7,3 до 8,7% (рис. 3.6) при значному коливанні вмісту води в шихті, коефіцієнт варіації виріс з 8,81% в першому періоді до 9,43% у другому періоді.

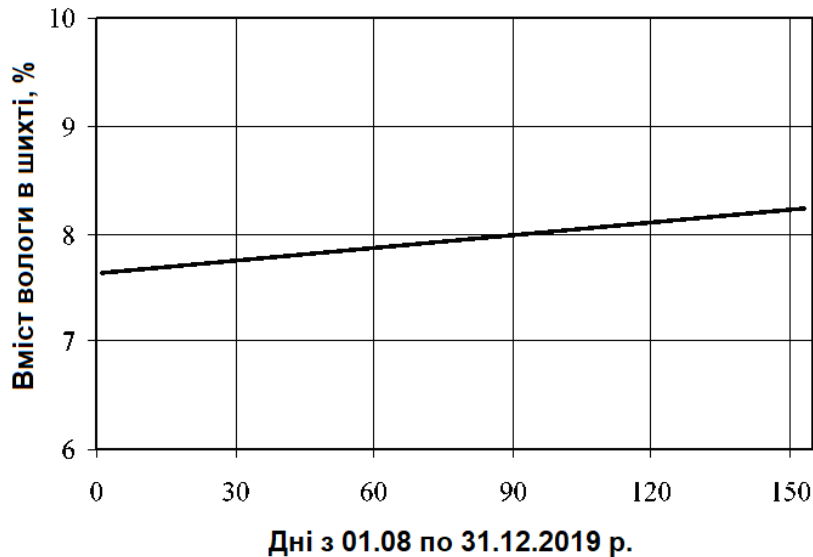


Рисунок 3.6 - Динаміка зміни вмісту води в шихті

Коефіцієнти варіації інших показників якості коксу і шихти в другому періоді склали: M_{25} - 0,46%, M_{10} - 2,95%, насипна маса - 0,71% (зріс в два рази в порівнянні з першим періодом), ступінь дроблення 0-3 мм - 0,79% (зріс в три рази), «отоцяющий» клас 0-0,5 мм - 2,74% (зріс в три рази). Таким чином, незважаючи на істотне зростання насипної маси, яке сталося за рахунок значного зниження ступеня дроблення і вмісту в шихті «отоцяющего» класу, показники якості коксу M_{25} і M_{10} погіршилися.

Це пов'язано з домінуючим впливом вмісту води в шихті і її коливань на тепловий режим коксування і зміну градієнта усадок шихти при її коксуванні. Наведені в роботі [55] регресивні рівняння, отримані на підставі даних промислових випробувань та багатофакторного кореляційного аналізу, підтверджують переважаючий вплив води на розглянуті показники якості коксу і шихти.

Ще одним аспектом впливу на якість підготовки вугільної шихти є ступінь її змішування. Як видно з табл. 3.1, на КХВ в силос закритого складу надходить до

15 марок вугільних концентратів, що значно перевищує оптимальний рівень як з позицій теорії, так і технології коксового виробництва (на інших КХЗ України максимальну кількість вугільних концентратів, з яких складають шихти, не перевищує 5-7, а на багатьох коксохімічних підприємствах Європи, Америки, Китаю, Японії і т.д., не більше 2). Ритмічність поставки такого великого числа марок вугілля і коливання їх фізико-хімічних властивостей знижують якість коксу і один з головних його показників - стабільність. Для отримання коксу постійної якості, навіть при меншій кількості вугільних концентратів, існує проблема ефективного змішування (усереднення) вугільної шихти, що йде на коксування.

Однак найнижча ступінь змішування шихти - 20,3% вийшла для «отоцяющегоо» класу 0-0,5 мм через те, що кількість цього класу в шихті ВПЦ дуже висока 46-49% і він дуже нерівномірно розподіляється в шихті, а, як відомо, вміст цього класу також значно впливає на насипну масу шихти і якість коксу. Показник ступеня змішування шихти зі зміни в пробах товщини пластометричного шару склав 69,1%, а насипної маси шихти - 71,4%, що також не сприяє отриманню коксу високої якості. Ступінь змішування шихти за показниками її петрографічного складу для вітриниту і суми отоцяющих компонентів, склала, відповідно 89,7 і 88,2%, що також недостатньо для оптимальної, економічно виправданої міри змішування, тобто шихта потребує додаткового змішуванні перед подачею її в коксову камеру.

В умовах погіршення сировинної бази коксування і неритмічність поставки вугільних концентратів на коксохімічні підприємства при вирішенні проблеми якісної підготовки шихти, що надходить на коксування, повинні бути враховані наступні ключові моменти:

1. шихта повинна надходити в вуглепідготовчі цехи з вмістом вологи не вище 6-7% або необхідно вживати заходів до її сушінні на коксохімічних підприємствах;

2. неодмінною умовою є постійне уточнення і використання в вуглепідготовчих цехах оптимального ступеня дроблення шихти, що сприяє зниженню суми отоцяющих компонентів шихти і зростання вмісту вітриниту в ньому, що покращує спікаємість і коксуваність шихти, а значить, і якість коксу;

3. необхідним є доведення ступеня змішування вугільної шихти по всім її показниками до 98-99%, так як нерівномірний її розподіл в коксовій камері негативно позначається на якості коксу.

3.2 Дослідження впливу структури коксу на його властивості

3.2.1 Дослідження макроструктури коксу

Макроструктура коксу має складну рельєфну поверхню, видимою неозброєним оком або при невеликому збільшенні в 30-40 разів [56] і, що складається з западин, виступів, пор і ін. Визначення параметрів макроструктури дозволяє оцінити пористу структуру поверхні коксу. Результати досліджень для металургійного коксу і коксу, застосовуваного в електротермічних процесах, показали, що саме макроструктура визначає такі його споживчі властивості як реакційна здатність, міцність, електропровідність, щільність [57-59].

Для оцінки макроструктури використовують різні параметри. Одними з параметрів макроструктури є розміри пір і міжпорового простору-стінок коксу. У таблиці 1.15 представлені різні класифікації пір і стінок (міжпорового простору) за розмірами. Наприклад, в роботі [60] запропоновано класифікацію пір і стінок за розмірами для доменного коксу. При цьому пори ділять на класи розмірів (мм) - $<0,1$; $0,1-0,2$; $0,2-0,3$; $0,3-0,5$; $> 0,5$, а стінки пір - на класи розмірів (мм): $<0,05$; $0,05-0,1$; $0,1-0,2$; $0,2-0,3$ і $> 0,3$. В роботі [61] в якості параметрів структури коксу, використовуюваного в електротермічних процесах, запропоновані мінімальний середній і максимальний ефективні радіуси пір, а також розміри міжпорового простору.

Серед дослідників немає однастайності про класифікаційні ознаки макроструктури (таблиця 1.15). У зв'язку з тим, що основна маса пір (~ 90%) має розміри понад 10 мкм [57], інтерес для досліджень коксу представляє саме макроструктура. Таким чином, завданням досліджень було визначення параметрів макроструктури коксу.

Для досліджень було відібрано з трьох партій по 12-ть зразків коксу різної крупності (25-40, 40-60, 60-80, 80 мм і більше). При цьому одна партія коксу

відрізнялася за показниками якості від двох інших (таблиця 3.4).

Таблиця 3.4 - Показники якості коксу різних партій [62]

партія	Масова частка загальної вологи в робочому стані, %	Зольність, %	Масова частка загальної сірки, %	показник міцності, M_{40} , %	Масова частка шматків розмірів менше нижньої межі, %
1	4,8	12,0	0,48	73,2	5,9
2	4,8	11,6	0,6	73,8	5,8
3	4,8	12,0	0,48	73,2	5,9

Дослідження макроструктури коксу проводилися прямим мікроскопічним виміром з використанням лупи зі збільшенням 24х, оснащеної шкалою з ціною поділки 0,05 мм. Загальна довжина досліджуваної ділянки поверхні зразка коксу становила 6 мм. Для кожного зразка проводилося по 10 вимірів сумарної довжини пір і стінок на досліджуваній ділянці поверхні зразка. При цьому отримували параметри, що дозволяють оцінити макроструктуру поверхні коксу: пористість (P, %), **ячеїстість** (Z, %), щільності D [58]. Для уникнення плутанини в термінах, пов'язаних з щільністю і пористістю, назвемо параметри P (%) і D «структурною пористістю» і «структурною щільністю» відповідно.

Значення структурної пористості P (%) коксу розраховувалося за формулою

$$P = L_p/L \cdot 100, \quad (39)$$

де L_p - сумарна протяжність пір на досліджуваній ділянці зразка коксу, мм;

L - довжина досліджуваної ділянки (6 мм), мм.

Значення **ячеїстости** Z (%) коксу розраховувалося за формулою [58]

$$Z = L_z/L \cdot 100; \quad (40)$$

де L_z - сумарна протяжність стінок на досліджуваній ділянці (6 мм) зразка коксу, мм.

Значення структурної щільності D коксу розраховувалося за формулою [58]

$$D=Z/P= L_z/ L_p$$

Отримані результати досліджень і розрахунків представлені в таблицях 3.5 [62], 3.6 [63]. Розподіл пір і міжпорового простору за розмірами, значення

структурної щільності, структурної пористості і **ячеистости** для кожної партії коксу представлені в таблиці 3.7 [62].

Дослідження показали, що зі збільшенням класу крупності коксу з 25-40, 40-60, 60-80 мм до 80 мм і більше спостерігається зменшення вмісту дрібних пір класів $<0,1$ і $0,1-0,2$ мм відповідно з 82,28; 82,26; 80,49 до 78,82%, збільшення вмісту великих пір $> 0,3$ мм відповідно з 6,83; 7,14; 7,93 до 9,48% (таблиця 3.5), а також зменшення вмісту дрібних стінок розміром $<0,05$ мм з 27,99, 27,08, 26,17 до 22,58% (таблиця 3.6). Слід зазначити, що максимальні, мінімальні та середні значення розмірів пір і міжпорового простору у всіх зразків не залежать від приналежності до класу крупності (таблиця 3.5). З ростом значення структурної пористості коксу спостерігається зростання вмісту дрібних стінок розміром $0,05-0,2$ мм від 46,54; 51,78; 52,36 до 52,74% (таблиця 3.6).

Таким чином, з ростом класу крупності ливарного коксу спостерігається збільшення вмісту великих пір і зменшення вмісту дрібних пір і стінок.

Дослідження також показали, що значення показників коксу, зазначені в сертифікатах якості не в повній мірі визначають його якість і споживчі властивості. Зразки коксу першої і третьої партії мають однакові значення показників якості коксу (таблиця 3.4), а параметри структурної пористості коксу третій партії значно відрізняються від зразків двох інших (таблиця 3.7). Причому, при плавлі чавуну на коксі третій партії було відзначено зростання температури чавуну на випуску і скорочення витрат коксу, тобто будова пористої структури коксу дозволяє об'єктивно оцінити його якість і споживчі властивості.

Дослідження показали [64-65], що основна маса пір ливарного коксу (~80%) має розміри $<0,1$ і $0,1-0,2$ мм, а стінки пір - від $0,05$ до $0,3$ мм. Розподіл вмісту окремих класів пір і стінок при дослідженні зразків дозволило запропонувати класифікацію пір і стінок за розмірами для коксу, представлену в таблиці 3.8 [66], яка може застосовуватися для оцінки макроструктури.

Таким чином, були отримані значення параметрів макроструктури коксу, які можуть використовуватися при дослідженні вплив макроструктури на різні його властивості.

Таблиця 3.5 - Розподіл пор за розмірами, значення середньої структурної пористості і структурної щільності для ливарного коксу різних класів крупності [64, 65]

Належність до класу за розміром шматків, мм	Класи розмірів пір, мм					Максимальне значення довжини пір, L _p , мм	Мінімальне значення довжини пір, L _p , мм	Середнє значення		
	<0,1	0,1-0,2	0,2-0,3	0,3-0,5	>0,5			довжини пір, L _{рср} , мм	структурної пористості, P _{ср} , %	структурної щільності, D _{ср}
	Вміст пір, %									
25-40 (5 зразків)	37,78	44,5	10,89	6,36	0,47	3,62	2,54	3,01	50,12	1,03
40-60 (11 зразків)	42,59	39,67	10,60	6,82	0,32	3,33	2,39	2,86	47,68	1,19
60-80 (10 зразків)	39,25	41,24	11,59	6,76	1,17	3,64	2,58	3,11	51,35	0,98
80 і більше (10 зразків)	43,57	35,25	11,70	7,88	1,60	3,61	2,13	2,91	49,50	1,07

Таблиця 3.6 - Розподіл обсягів стінок пір, середні значення **ячеїстости** і структурної щільності для ливарного коксу різних класів крупності [64-65]

Належність до класу за розміром шматків, мм	Класи розмірів стінок пір, мм					Максимальне значення довжини стінок, L _z , мм	Мінімальне значення довжини стінок, L _z , мм	Середнє значення		
	<0,05	0,05-0,1	0,1-0,2	0,2-0,3	> 0,3			довжини стінок, L _{zср} , мм	ячеїстости, Z _{ср} , %	структурної пористості, P _{ср} , %
	Вміст стінок пір, %									
25-40 (5 зразків)	27,99	20,09	32,27	10,50	9,15	3,46	2,35	2,99	49,88	50,12
40-60 (11 зразків)	27,08	18,10	28,44	13,39	13,00	3,64	2,68	3,14	55,32	47,68
60-80 (10 зразків)	26,17	24,28	28,46	12,05	9,04	3,43	2,39	2,89	48,65	51,35
80 і більше (10 зразків)	22,58	23,55	28,23	12,95	12,70	3,84	2,42	3,05	50,50	49,50

Таблиця 3.7 - Розподіл часу і стінок пор за розмірами, значення структурної пористості, ячеїстости і структурної щільності для різних партій ливарного коксу [64-65]

Номер партії	Класи розмірів пір, мм					Класи розмірів стінок пір, мм							Сумарна заміряна довжина пір, мм	Сумарна заміряна довжина стінок пір, мм	Структурна пористість, P, %	Ячеїстість, Z, %	Структурна щільність, D
	<0,1	0,1-0,2	0,2-0,3	0,3-0,5	>0,5	<0,05	0,05-0,1	<0,1	0,1-0,2	0,05-0,2	0,2-0,3	> 0,3					
	Вміст пір, %					Вміст стінок пір, %											
1	42,13	32,18	14,46	9,63	1,60	15,51	23,75	39,25	26,19	49,94	15,04	19,52	2,77	3,23	46,20	53,80	1,27
2	44,57	38,04	10,36	5,99	1,04	20,70	24,44	45,14	29,50	53,94	12,58	12,78	2,80	3,2	46,68	53,32	1,16
3	36,85	49,19	8,42	5,49	0,05	42,42	15,99	58,41	31,09	47,08	9,67	0,83	3,37	2,63	56,15	43,85	0,78

Таблиця 3.8 - Класифікація макропористі коксу

Найменування пори	класи розмірів			
	<0,05	0,05-0,1	0,1-0,2	> 0,2
Стінки (міжпоровий простір)	<0,1	0,1-0,2	0,2-0,3	> 0,3

3.2.2 Дослідження впливу нагріву на мікроструктуру коксу

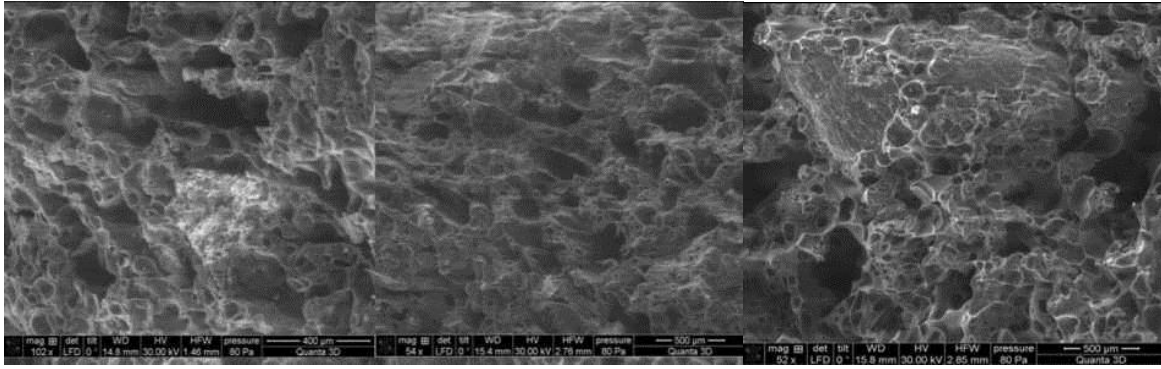
У процесі плавки кокс переміщаючись, проходить різні зони від завантаження до фурм, поступово нагріваючись завдяки газам, що відходять. При цьому властивості його не залишаються незмінними. У зв'язку з цим були проведені дослідження впливу нагріву на мікроструктуру коксу, під якою розуміється структура, отримана при збільшенні більш 40х, а також зображення циклічно полімеризованого вуглецю, що утворює структурно впорядковані елементарні одиниці [67]. Дослідження залежності властивостей кам'яновугільного коксу від температури нагріву свідчать про зміну не тільки пористої структури коксу в печі, але і надмолекулярної структури коксу.

Для визначення впливу температури нагріву на властивості ливарного коксу було проведено порівняльний аналіз мікроструктур двох зразків однакового класу крупності 60-80 мм (таблиця 3.9). Перший зразок піддавали ступеневому нагріванню до температури 200, 750 і 1000 °С і витримували при заданій температурі протягом 60 хв; другий зразок термообробці не піддавали. Нагрівання зразка коксу здійснювали в муфельній печі ПМ-14-М1. Дослідження мікроструктури і якісного елементного складу проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа Quanta 3D 200i з (FEI, Нідерланди) з приставкою для рентгенівського мікроаналізу EDAX. Отримані зображення поверхні зразків ливарного коксу до нагрівання і після представлені на рисунку 3.7-3.10.

Таблиця 3.9 - Характеристики зразків коксу

№ зразка	Масова частка загальної вологи в робочому стані, W_t , %	Зольність, A^d , %	Масова частка загальної сірки, S^t_d , %	Показник міцності, M_{40} , %	Масова частка шматків розміром менш ніжнього рівня, %
1	4,8	12,0	0,5	73,2	5,9
2	4,8	11,6	0,6	78,8	5,8

У зразку коксу до нагрівання були виявлені різні включення, що містять сполуки кальцію, заліза, сірки і кисню, представлені на рисунках 3.8-3.9.



а

б

в

Рисунок 3.7 - Мікроструктура зразка коксу без нагрівання; а) збільшення $\times 102$; б) збільшення $\times 54$; в) збільшення $\times 52$

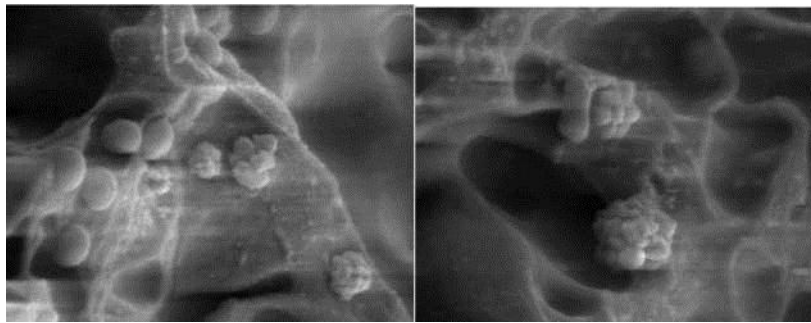
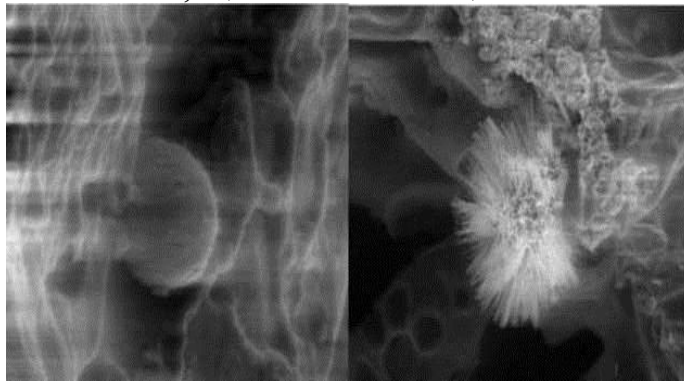


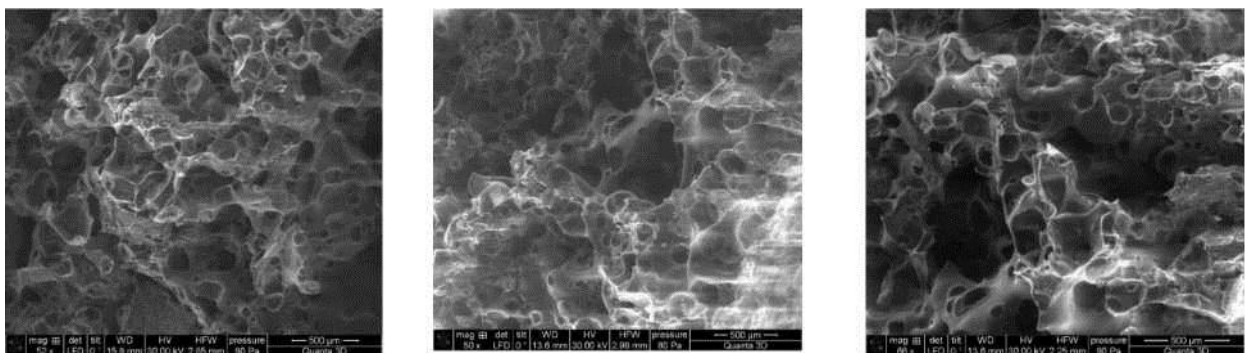
Рисунок 3.8 - Включення, що містять кальцій і кисень



а

б

Рисунок 3.9 - Включення, що містять: а) Fe і S; б) Ca і S



а

б

в

Рисунок 3.10 - Мікроструктура зразка коксу після термообробки; а) збільшення $\times 52$; б) збільшення $\times 50$; в) збільшення $\times 66$

До таких сполук можуть відноситися оксид кальцію (рисунок 3.8), сульфат заліза (рисунок 3.9, а), сульфід кальцію (рисунок 3.9, б) золи, що потрапляють в кокс при виробництві з вихідного вугілля. Відомо, що в мінеральній частині коксу (в золі) сірка присутня у вигляді сульфідів заліза в кількості 20-25%, кальцію - 6-8% і інших металів [38]. Вміст сульфідної сірки в коксі коливається від 17,9 до 25% [1, 60]. Крім того, в золі сірка може перебувати у вигляді сульфатів (1,6-7,3%) [40].

Дослідження зразка коксу після нагрівання свідчить про зміну будови пористої структури (рисунок 3.10). Збільшилася кількість пір і їх розміри, зменшилися розміри міжпорового простору, сторонні включення відсутні. Така зміна в будові коксу може свідчити про процеси відновлення оксидів золи і сублимації сполук сірки, що відбуваються при нагріванні за участю вуглецю коксу, що підтверджується дослідженнями, проведеними з доменним (металургійним) коксом [25,51]. При цьому міцність коксу знижується, що пояснюється будовою пористої структури (рисунок 3.10).

Таким чином, нагрів коксу в процесі плавки сприяє зміні його мікроструктури і властивостей. Вміст сірки в коксі зменшується за рахунок участі вуглецю коксу в відновних реакціях. Витрата вуглецю на реакції відновлення елементів золи і взаємодія з киснем сприяють зміні пористої будови коксу - розмір пір збільшується, розмір міжпорового простору - зменшується, що сприяє зменшенню міцності коксу в процесі плавки.

3.2.3 Дослідження взаємозв'язку макроструктури і крупності коксу

Збільшення кількості та розмірів пор на поверхні коксу при нагріванні в процесі плавки сприяє інтенсифікації процесу горіння вуглецю, що забезпечує плавку необхідним теплом. Однак в піч потрапляє кокс різних класів за розмірами шматків. Тому в задачу досліджень входило встановлення впливу крупності на параметри макроструктури коксу. Дослідження макроструктури доменного коксу показали залежність параметрів макропористі від крупності (таблиця 3.10).

Для досліджень коксу використовувалися зразки однієї партії, яка відповідає вимогам ГОСТ 3340-88. Дослідження проводилися прямим мікроскопічним методом. Отримані значення показників макроструктури коксу представлені в таблиці 3.11.

Таблиця 3.10 - Параметри макроструктури для металургійного коксу різних класів крупності [42]

Клас крупності, мм	Мінімальний ефективний радіус пір, мкм	Середній ефективний радіус пір, мкм	Максимальний ефективний радіус пір, мкм	Розміри міжпорового простору, мкм
25-40	0,8	61,3	246	69,7
40-60	9,3	61,6	431	90,4
60-80	8,7	76,9	386	91,6
80 і більше	9,4	84,6	431	143,6

Результати досліджень показують, що зі збільшенням крупності ливарного коксу збільшуються розміри пір на поверхні шматка, що призводить до зростання значень структурної пористості; а міжпоровий простір - навпаки зменшується. Тобто, з ростом класу крупності коксу, його структурна щільність зменшується. Необхідно відзначити, що кокс класу крупності 40-60 мм не значно відрізняється за показниками структурної пористості від коксу класу крупності 60-80 мм. Причому, значення структурної пористості для коксу з розмірами шматків 40-60 і 60-80 мм зростає відповідно на 26,11% і 24,63%, а структурна щільність - зменшується відповідно на 24,47% і 22,77%, в порівнянні з коксом розміром 25-40 мм. Для коксу з розміром шматків 80 мм і більше значення структурної пористості зростає на 76,29%, а структурна щільність зменшується на 40% в порівнянні з коксом з розмірами шматків 25-40мм.

Таким чином, однією з причин погіршення показників плавки чавуну із застосуванням коксу класу 25-40 мм є низькі значення показників макропористості коксового дріб'язку. При цьому відмінності коксу класів 40-60 і 60-80 мм за показниками макропористості незначні.

Використання дрібного коксу призводить до зниження газопроникності шихти, зростання неповноти згоряння, зменшення обсягу високотемпературної області, і як наслідок, перевитрати коксу і зниження температури чавуну.

З досвіду доменної плавки відомо, що кокс класу крупності 80 мм і більше негативно позначається на техніко-економічних показниках роботи доменних печей [22]. Зменшення вмісту в коксі фракції 80 мм і більше на кожен 1% сприяє зменшенню витрати коксу на 0,2% і зростання продуктивності печі на 0,2% [40].

Таблиця 3.11 - Параметри макропористі і макроструктури ливарного коксу однієї партії в залежності від класу крупності *

Належність до класу за розміром шматків, мм	Максимальне значення довжини пір, мм	Мінімальне значення довжини пір, мм	Середнє значення довжини пір, мм	Середнє значення структурної пористості, $P_{cp}, \%$	Максимальне значення довжини стінок, мм	Мінімальне значення довжини стінок, мм	середнє значення довжини стінок, мм	Середнє значення ячеїстості Z, %	структурна щільність, D,
25-40	1,00	0,60	1,05	17,50	5,40	4,60	4,95	82,50	4,70
40-60	1,78	0,83	1,34	22,07	5,18	3,91	4,76	79,33	5,89
60-80	1,90	0,80	1,31	21,81	4,80	4,30	4,72	78,69	3,63
80 і більше	2,45	1,00	1,79	30,85	4,75	3,35	4,00	68,26	2,82

* Наведено середні арифметичні значення 10 вимірів для кожного зразка ливарного коксу

Негативний вплив коксу класу 80 мм і більше пов'язано з цього низькою міцністю [42, 43]. Результати досліджень для металургійного коксу різних класів крупності показали, що найбільш низьку міцність мають шматки розміром більше 80 мм, найбільшу - 40-60 мм. При цьому кокс класу 25-40 мм характеризується високою міцністю, поступається лише класу 40-60 мм [44,45]. Низькі міцності металургійного коксу крупністю 80 мм і більше пояснюються його більшою пористістю, меншою істинною щільністю і більшою твердістю. Розглянемо властивості великого коксу - 60-80 мм і 80 мм і більше з метою прогнозування його впливу на поведінку коксової частини шихти при плавці чавуну.

Для досліджень застосовувалися зразки коксу трьох різних партій (таблиця 3.4).

Дослідження по визначенню параметрів макроструктури представлені в таблицях 3.5-3.7. Як видно з таблиці 3.5, кокс класу крупності 80мм і більше має більшу кількість великих пір (0,2-0,3 мм; 0,3-0,5 мм; > 0,5 мм) в порівнянні з класами 40-60 і 60-80 мм. При цьому розміри міжпорового простору не залежать від класу крупності коксу і зберігають приблизно однакові значення. Закономірність спостерігається лише з тонкими стінками, яких у великому коксі менше (таблиця 3.6). Подібним чином великого коксу дійсно може призводити до зниження його міцності.

Іншою причиною низької міцності великого коксу є його велика маса. Простий розрахунок для металургійного коксу, наведений в роботі [48] ілюструє високу ступінь руйнування коксу розміром 80 мм і більше за рахунок володіння більшою кінетичної енергією (більше в 8 разів), ніж у коксу розміром 40 мм. Зважування зразків коксу різних класів за розмірами свідчать про це (таблиця 3.12) [68].

Таблиця 3.12 - Значення маси зразків ливарного коксу різної крупності

Класи за розмірами шматків, мм	25-40	40-60	60-80	80 і більше	
Середні значення маси зразків, г	25,49	59,27	148,54	294,95	
Номер партії	1	-	35,8	122,18	264,05
	2	29,85	83,47	155,24	358,43
	3	21,13	58,55	168,20	262,36

Для отримання уявлення про пористість великого коксу були проведені

дослідження з визначення параметрів пористості і щільності зразків по ГОСТ 10220-82 [65] (таблиця 3.13). Удавана щільність (г/см^3) визначалася відношенням маси зразка до об'єму води, витісненої зразком коксу. Як видно з таблиці 2.23, значення уявної щільності зразків коксу класу 60-80 мм нижче загальноприйнятих значень 0,8-1,1 г/см^3 [42,43]. Удавана пористість ($P_r, \%$) розраховувалася як відношення обсягу відкритих пір до обсягу зразка. Обсяг відкритих пір визначався виміром обсягу води, що вбралася, при кип'ятінні зразка.

Пористість ($P_r, \%$) зразків великого коксу розраховувалася відповідно до вимог ГОСТ 10220-82 (значення дійсної щільності було прийнято рівне 1,8 г/см^3). Як видно з таблиці 3.13, пористість великого коксу значно перевищує пористість не тільки ливарного коксу (35-45%), а й металургійного (45-55%), що також може призводити до зниження його міцності. При цьому помітно відміну коксу другої партії за будовою пористої структури. Кокс другої партії характеризується не тільки меншою відкритою пористістю, але дуже розвиненою системою внутрішніх закритих пір, що призводить до зниження міцності цього коксу. Це підтверджується показниками міцності цього коксу, представленими в таблиці 3.4. Кокс третьої партії характеризується великим обсягом відкритих пір.

Таким чином, великий кокс класу 60-80 мм і 80 мм і більше характеризується більш низькою міцністю за рахунок особливостей його макроструктури. Крім того, наявність в шихті коксу різних класів сприяє лише її ущільненню. Тому відсів необхідний не тільки для видалення великої та дрібної коксу, а й для забезпечення потрапляння в плавильний агрегат вузьких класів крупності, наприклад, тільки класів 40-60 і 60-80 мм.

Таблиця 3.13 - Показники пористості і щільності зразків коксу класу крупності 60-80 мм

Обозначення партії	удавана щільність, г/см^3	удавана пористість, $P_r, \%$	Пористість, $P_r, \%$	обсяг відкритих пор, $V_{\text{оп}}, \text{см}^3$	обсяг закритих пор, $V_{\text{зп}}, \text{см}^3$
1	0,682	0,3504	62,11	62,75	49,37
2	0,659	0,201	63,41	54,19	114,68
3	0,672	0,2611	62,7	63,315	95,72

В результаті досліджень встановлено вплив характеристик коксу на

властивості чавуну:

- на хімічний склад чавуну впливають характеристики коксу, що визначають в ньому вміст вуглецю: зольність, вологість, вміст загальної сірки, вміст фосфору, вихід летючих речовин;
- на форму і розміри включень графіту в чавуні: зольність, вміст загальної сірки, вологість;
- дослідження показали, що нагрівання коксу в процесі плавки призводить до зміни його структури - збільшення розмірів пір і зменшення міжпорового простору, що сприяє зменшенню міцності коксу в процесі плавки;
- встановлено, що великий кокс класу 60-80 мм і 80 мм і більше характеризується більш низькою міцністю за рахунок особливостей його макроструктури і більшої маси;
- встановлено, що оцінка макроструктури коксу з метою прогнозу його якості може здійснюватися розміром пор $< 0,1$ мм і $0,1-0,2$ мм, а також товщиною стінки пори (міжпорового простору) $< 0,05$ мм, $> 0,3$ мм і), $2-0,3$ мм.

3.4 Розробка концепції оцінки і забезпечення якості коксу

3.4.1 Опрацювання концепції оцінки і забезпечення якості коксу

Встановлення для коксу характеристик якості і їх показників є діяльністю з планування (встановлення) якості коксу (рисунок 3.11). Для того, щоб встановити ці характеристики споживачеві необхідно оцінити якість коксу. Оцінка якості коксу повинна здійснюватися методами, що дозволяють об'єктивно визначити відповідність коксу вимогам, в тому числі споживачів. В даний час, це відбувається або перевіркою даних сертифікатів якості на партії коксу, або результатами плавки, які часто не систематизуються. Розробка методів оцінки якості коксу дозволить сформулювати вимоги до якості коксу.

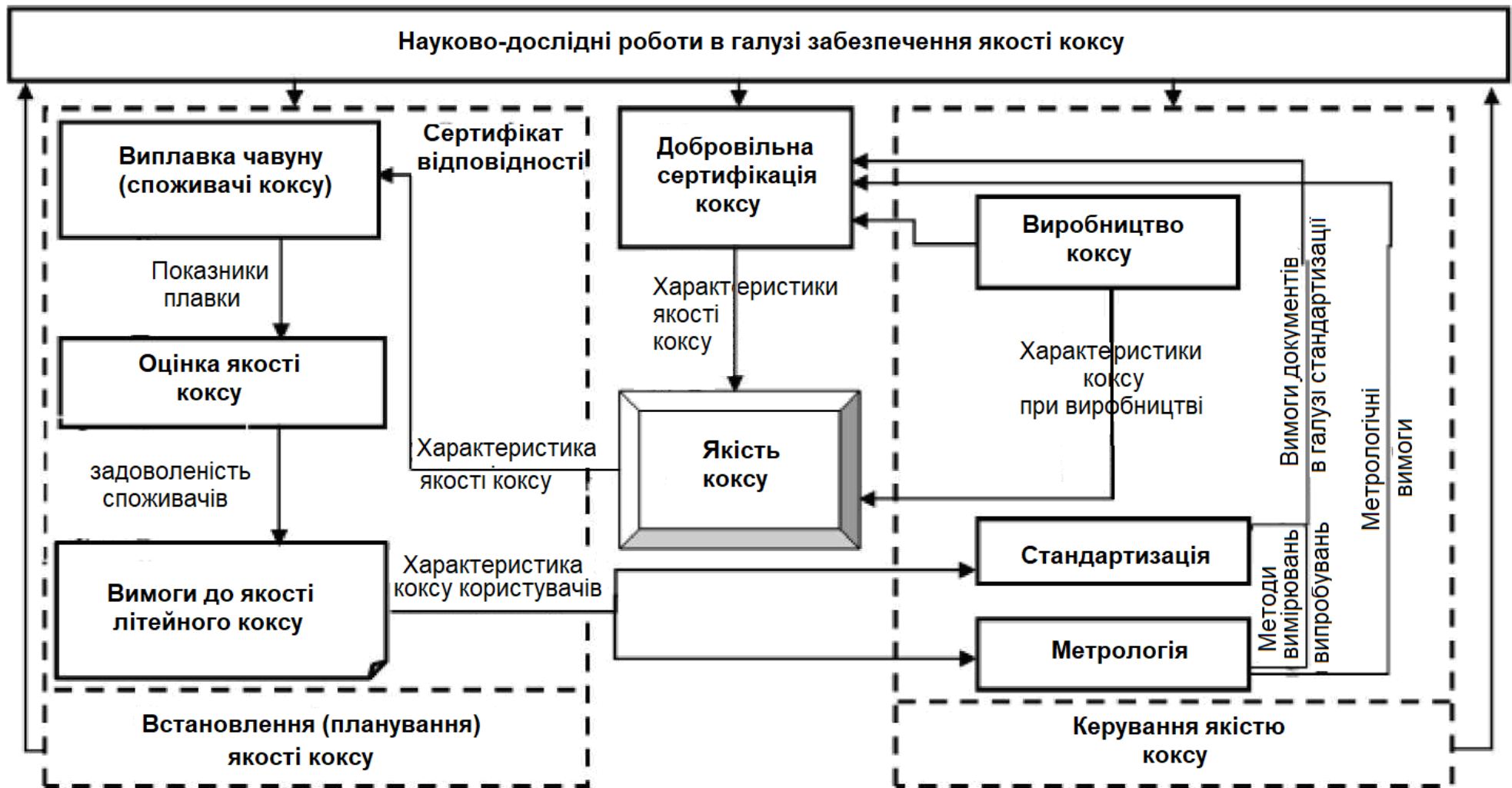


Рисунок 3.11 - Концепція оцінки та забезпечення якості коксу

Вимоги до якості коксу, сформульовані споживачем, повинні бути задокументовані. В даний час найбільш поширеними і затребуваними нормативно-технічними документами, що містять вимоги до характеристик продукції, залишаються національні стандарти [62]. У стандартах встановлюють характеристики продукції, правила здійснення і характеристики процесів, правила і методи досліджень (випробувань) і вимірювань, правила відбору образів, вимоги до термінології, символіки, пакування, маркування або етикеток і правилам їх нанесення. Тому встановлення нових прогресивних вимог до якості ливарного коксу можливо на основі стандартизації.

В даний час існує більше трьох десятків національних і міждержавних стандартів на методи визначення хімічного складу коксу, фізичних і механічних властивостей, технічного аналізу, а також на методи відбору проб. Об'єктами стандартизації в цих стандартах є кокс кам'яновугільний, тверде мінеральне паливо.

Завдання перспективної стандартизації у сфері забезпечення якості коксу наступні [63,64]:

- забезпечення конкурентоспроможності вітчизняного ливарного коксу на вітчизняному і зарубіжних ринках;
- максимальне врахування інтересів споживачів ливарного коксу при розробці стандартів;
- гармонізація національних стандартів з міжнародними;
- стандартизація методів випробувань і вимірювань з метою отримання об'єктивних характеристик якості коксу;
- стандартизація методів відбору проб коксу;
- стандартизація характеристик якості коксу, в тому числі з метою добровільної сертифікації;
- актуалізація фонду національних стандартів, вимоги яких поширюється на кокс.

Встановлення додаткових вимог споживачів до якості коксу, приймальним випробуванням для оцінки показників його якості, вдосконалення технологічних процесів його виробництва, підвищення вимог до економії і екології визначають необхідність вдосконалення метрологічного забезпечення.

Метрологічне забезпечення якості коксу включає в себе наступні складові:

- вибір робочих засобів вимірювань;
- розробка методик повірки та калібрування засобів вимірювальної техніки; методики виконання вимірювань і випробувань;
- метрологічну експертизу;
- атестацію методик вимірювань;
- розробку нормативно-технічної документації – методі виконання вимірювань і інструкцій в частині метрології по веденню технології.

При сертифікації коксу найважливіша роль відводиться відповідності метрологічних характеристик контрольного, випробувального та вимірювального обладнання, як гаранту випуску якісної продукції відповідно до вимог споживачів.

Таким чином, перспективними завданнями метрології в забезпеченні якості коксу є:

- вдосконалення метрологічного забезпечення технологічних процесів відповідно до вимог споживачів до якості коксу;
- забезпечення єдності, необхідної точності і достовірності вимірювань;
- розробка нових і модернізація існуючих засобів вимірювань;
- розробка нових і вдосконалення існуючих методик випробувань для визначення нових характеристик якості коксу;
- проведення метрологічної експертизи проектної, технологічної та конструкторської документації в області виробництва коксу;
- метрологічне забезпечення сертифікації коксу.

Характеристики якості коксу формуються при його виробництві і залежать головним чином від складу вугільної шихти, параметрів процесу коксування, розмірів камери коксування [64]. Для забезпечення якості коксу при його виробництві, перш за все, необхідно:

- при нормуванні характеристик якості коксу враховувати вимоги споживачів;
- визначити оптимальний склад вугільної шихти і оптимальні умови коксування при зниженні частки вугілля, що коксується;
- розробити і застосовувати методи оцінки якості коксу;
- забезпечити стабільність показників якості коксу.

І стандартизація, і метрологія, і виробництво коксу відносяться до управління якістю, оскільки це види діяльності, які «спрямовані на виконання вимог до якості» [8] (рисунок 3.11).

Ливарний кокс є об'єктом добровільної сертифікації. Вимоги до коксу, що підтверджуються під час сертифікації, можуть бути викладені в національних стандартах, технічних умовах, умовах контрактів і в інших документах. Чинний стандарт на якість коксу встановлює максимально допустимі значення тільки п'яти характеристик, тому сертифікація на відповідність вимогам цього стандарту не забезпечує відповідність якості коксу вимогам споживачів. Створення системи добровільної сертифікації дозволить сертифікувати кокс на відповідність вимогам, встановленим споживачами.

Таким чином, завдання здійснення добровільної сертифікації коксу зводяться до наступного:

- посвідчення відповідності коксу вимогам споживачів;
- сприяння підприємствам виробництва в компетентному виборі коксу;
- підвищення конкурентоспроможності коксу на вітчизняному та міжнародному ринках;
- забезпечення якості коксу шляхом встановлення відповідності характеристикам, які підтверджуються при сертифікації.

Забезпечення якості коксу неможливо без науково-дослідних робіт. Основні завдання науково-дослідної діяльності в забезпеченні якості коксу наступні:

- дослідження в області встановлення характеристик і показників якості коксу;
- дослідження методів оцінки якості коксу;
- дослідження в галузі вдосконалення метрологічного забезпечення якості коксу;
- дослідження в сфері стандартизації та добровільного підтвердження відповідності коксу.

Таким чином, забезпечення якості ливарного коксу здійснюють за рахунок реалізації наступних процесів і видів діяльності (рисунок 3.1):

- встановлення (планування) якості коксу шляхом виявлення вимог споживачів;
- управління якістю коксу із застосуванням принципів і методів стандартизації, метрології;
- добровільна сертифікація;

- науково-дослідна діяльність.

3.4.2 Розробка методології оцінки якості коксу

У даній роботі під терміном «оцінка якості» коксу розуміється процес отримання ступеня відповідності значень характеристик якості коксу встановленим вимогам (рисунок 3.12).

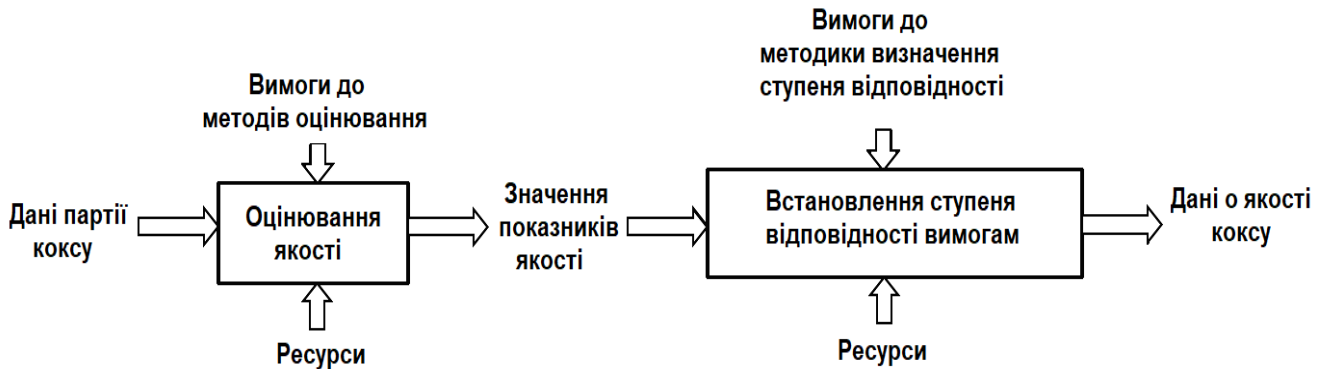


Рисунок 3.12 - Процес оцінки якості коксу

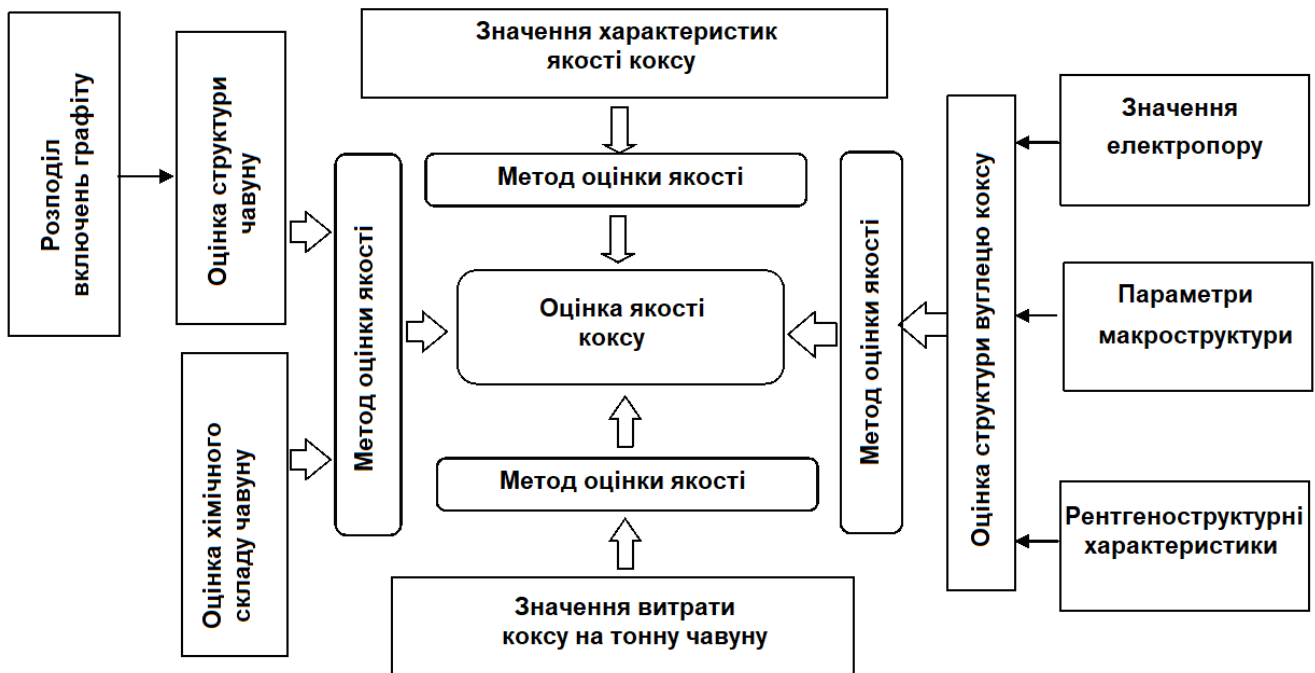


Рисунок 3.13 - Методологія оцінки якості коксу

На рисунку 3.13 представлена методологія оцінки якості коксу, особливість якої полягає в тому, що оцінити його якість можна не тільки отримавши значення характеристик, але і шляхом встановлення впливу на енергоефективність плавки і якість виплавленого чавуну.

ВИСНОВКИ

У роботі розроблено методологічні основи оцінки і забезпечення якості коксу. В роботі представлені результати досліджень, які свідчать про вплив коксу на якість чавуну.

Підсумки досліджень полягають в наступному.

1. Проведений аналіз характеристик якості коксу (реакційна здатність, зольність, вологість, вміст сірки, вміст фосфору, вихід летючих речовин, міцність, стиранисть після реакції з вуглекислим газом, міцність після реакції з вуглекислим газом, міцність по Мікум, міцність на скидання), крупність, пористість, що здається, пористість, насипна маса в великому контейнері, електроопір) із застосуванням QFD-аналізу дозволив встановити взаємний вплив характеристик друг на друга, споживчі властивості коксу (забезпечення плавки теплом, збереження крупності при транспортуванні, зниження вмісту сірки і фосфору в чавуні, забезпечення дренажної здатності, зниження витрати коксу) і зв'язку характеристик якості і споживчих властивостей коксу.

2. Розроблено метод випробувань коксу, що дозволяє оцінити його міцність при **истирающих** навантаженнях, прогнозувати ступінь руйнування при транспортуванні і абразивну здатність. Встановлено, що міцний кокс більш стійкий до **истирающим** навантажень, однак такий кокс має підвищену абразивної здатністю. Стираність великого коксу класу 60-80 мм не залежить від маси зразків, а обумовлена виключно його макроструктурою. Збільшення величини зольності коксу на 0,33% призводить до підвищення показника стирання на 41,35%, до зниження показника абразивної здатності в 2,34 рази.

3. Розроблено рекомендації щодо вмісту документації системи управління якістю в організації, що дозволяють застосовувати її в якості додаткового підтвердження відповідності продукції вимогам до якості і забезпечити ефективність робіт в області добровільної сертифікації продукції на підприємстві.

4. На основі аналізу експериментальних даних встановлено, що на хімічний склад чавуну, форму і розміри включень графіту в чавуні впливають

характеристики коксу, що визначають в ньому вміст вуглецю - зольність, вологість, вміст загальної сірки, вміст фосфору, вихід летючих речовин.

5. На основі виконаних експериментальних досліджень макроструктури коксу і аналізу їх результатів встановлено, що оцінити його якість можна вмістом в одиниці довжини поверхні коксу пір розміром $<0,1$ мм і $0,1-0,2$ мм, а також товщиною стінки пори $<0,05$ мм, $<0,1$ мм і $0,1-0,2$ мм.

6. На основі досліджень зразків ливарного коксу класів крупності $60-80$ мм і 80 мм і більше були встановлені наступні відмінні риси великого коксу:

- макроструктура поверхні коксу характеризується порами розміром менше $0,1$ мм і $0,1-0,2$ мм (більше 80%);
- значення структурної пористості коксу класу крупності 80 мм і більше зростає на 76,29%, а структурної щільності зменшується на 40% в порівнянні з коксом класу крупності $25-40$ мм;
- маса коксу класу 80 мм і більше відрізняється від класу $40-60$ мм більшою масою в 4,29-7,37 рази, а в порівнянні з класом $60-80$ мм - в 1,56-2,31 рази.

7. Експериментально встановлено вплив зольності коксу на структуру виплавленого чавуну - зниження величини зольності коксу на 3,33% сприяє зростанню розмірів графітових включень з 45 до 90 мкм, підвищенню середньої площі, займаної графітом на мікрошліф з 9 до 12%.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Равич, М.Б., Дворин С.С., Ленков А.Я., Певзнер С.И. Metallургическое топливо: справочник / под ред. И.Н. Сушкина, Г.Ф. Кнорре, Т.А. Зикеева. М.: Metallургия, 1965. 653 с.
2. Оренбах, М.С. Реакционная поверхность при гетерогенном горении. Новосибирск: Наука, 1973. 200 с.
3. Нефедов, П.Я., Страхов В.М. Качество и эффективность использования литейного кокса в вагранках // Кокс и химия. 2003. № 7. С. 16-26.
4. Гайниева, Г. Р., Чуднова Н. Т., Бызова В. И., Никитин Л. Д., Базегский Комплексная оценка свойств доменного кокса // Кокс и химия. 2002. № 6. С. 10-12.
5. Плужников, А. И., Риферт О. Г., Трэмбач А.А Критерии оценки качества доменного кокса. Перспективы его улучшения на ОАО «Испат-Кармет» // Кокс и химия. 2001. № 1. С. 8-10.
6. Степанов, Ю. В., Гилязетдинов Р. Р., Попова Н. К., Махортова Л. А. Влияние оптимизации состава шихты и ее зольности на показатели качества кокса // Кокс и химия. 2005. № 7. С. 14-18.
7. Мизин, В. Г., Зиновьева А., Ключкин С. Н. Комплексный подход к оценке металлургического кокса, производимого в условиях ОАО НЛМК / Кокс и химия. 2009. № 9. С. 44-50.
8. Золотухин, Ю. А., Андрейчиков Н. С., Куколев Я. Б. Требования к качеству кокса для доменных печей, работающих с различным удельным расходом пылеугольного топлива / Кокс химия. 2009. № 3. С. 25-31.
9. Пинчук, С.И. Системный анализ природы качества доменного кокса // Кокс и химия. 2001. № 8. С. 12-18.
10. Золотухин, Ю. А., Андрейчиков Н. С., Куколев Я. Б. Требования к качеству кокса для доменных печей, работающих с различным удельным расходом пылеугольного топлива / Кокс химия. 2009. № 3. С. 25-31.
11. Сысков, К.И., Королев Ю.Г. Коксохимическое производство: учебник для проф. -техн.учебных заведений. М.: Высшая школа, 1969. 150с.

- 12.Штольцель, К.Г. Технологические процессы литейного производства. Теоретические и практические основы: перевод с нем. М.: Машиностроение, 1975. 255 с.
- 13.Луазон, Р. Фош П., Буайе А.. Кокс. М.: Metallurgiya, 1975. 520 с.
- 14.ГОСТ Р ИСО 9000-2015. Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь. М.: Стандартинформ, 2015. 48 с.: ил; 29 см.
- 15.Иванов, Е.Б., Мучник Д.А.. Технология производства кокса. М.: Издательское объединение «Вища школа», 1976. 232 с.
- 16.Равич, М.Б., Дворин С.С., Ленков А.Я., Певзнер С.И. Metallургическое топливо: справочник / под ред. И.Н. Сушкина, Г.Ф. Кнорре, Т.А. Зикеева. М.: Metallurgiya, 1965. 653 с.
- 17.Долотов, Г.П., Кондаков Е.А. Печи и сушила литейного производства: Учебник для metallургических техникумов / - 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1990. 304 с.
- 18.Грачев, В.А., Черный А.А. Современные методы плавки чугуна. Саратов: Приволжское книжное издательство, 1973. 342 с.
- 19.Лазаренко А.Я. О рачительном производстве доменного и недоменного кокса / Кокс и химия. 2002. № 8. С. 38-44.
- 20.Липницкий, А.М. Плавка чугуна и сплавов цветных металлов. Л.: Машиностроение, 1973. 192 с.
- 21.Грачев, В.А., Черный А.А. Современные методы плавки чугуна. Саратов: Приволжское книжное издательство, 1973. 342 с.
- 22.Щукин П. А. Исследование свойств metallургического кокса. М.: Metallurgiya, 1971. 184 с.
- 23.Сосненко М.Н. Шихтовщик литейного цеха: Учебник для подготовки рабочих на производстве. М.: Высшая школа, 1971. 232 с.
- 24.Мучник Д.А., Иванов Е.Б.. Сортировка кокса. М.: Metallurgiya, 1968. 296 с.
- 25.Леви М.А., Мариенбах Л.М. Основы теории metallургических процессов и технология плавки литейных сплавов. М.: Машиностроение, 1970. 496 с.
- 26.Реактивность и прочность кокса // Кокс и химия. 2002. № 10. С.44-46. (Hermann W. // Cokemak. Int. 2002. № 1. V. 14. P. 18-31).

27. The investigation of the high temperature properties of the coke used in blastfurnaces of CISCO / Bai Chenguang, Zou Deyu, Li Rensheng et al. // Asia Steel International Conference. 2000. V.B: Ironmaking. C. 72-77.
28. J. Pufpaff, T. Buhles, J. Jahz. Coke properties and behaviours in blast furnace // The 5 European coke and ironmaking congress. 2005/ Stockholm, Sweden. Proceedings. V. 1. P. Mo 2:3-1-Mo 2:3-14.
29. Скляр М.Г., Данг В.Х. Структура и свойства кокса: Труды МЧМ СССР. М.: Metallurgy, 1986. С. 71-94.
30. Лазаренко А.Я., Кононенко В.Е., Сорокин Е.Л., Толстой А.П. Теоретические аспекты газификации кокса в доменных недоменных технологических процессах / Кокс и химия. 2003. № 6. С. 14-18.
31. Улановский, М.Л. Мирошниченко Д.В., Кафтан Ю.С., Лихенко А.Н. Сернистость и реакционная способность кокса // Углекимический журнал. - 2003. № 3-4. С. 45-48
32. Улановский М.Л., Мирошниченко Д.В., Дроздник И.Д. Взаимосвязь реакционной способности и термомеханической прочности кокса / Углекимический журнал. 2004. № 5-6. С. 46-51.
33. Гайниева, Г.Р., Рябченко А.Д., Никитин Л.Г. Составление шихт для коксования по минеральным составляющим золы углей // Кокс и химия. 2003. № 10. С. 18-22.
34. Улановский М.Л. Математические модели температуры растекания золы углей и показателей CSR (CRI) кокса на основе химического состава золы / Кокс и химия. 2010. № 1. С. 21-27.
35. Вейнский В.В., Барский В.Д. Зависимость реакционной способности кокса от величины зольности и состава золы / Кокс и химия. 1990. № 12. С. 9-12.
36. Трегубов Д.Г., Мирошниченко Д.В. Способы снижения сернистости кокса: теория и практика (Обзор) / Кокс и химия. 2005. № 6. С. 21-28.
37. Долгий В.Я., Кривченко А.А., Шамало М.Д. Содержание общей серы в угольных пластах на шахтах Украины // Уголь Украины. 2000. № 1. С. 10-12.
38. Малый Е.И. Снижение сернистости кокса за счет увеличения доли термически подготовленного газового угля в составе шихты для коксования

- / Кокс и химия. 2014. № 5. С. 17-19.
39. Гусак В.Г., Рубчевский В.Н., Ткалич Г.М. К вопросу получения кокса улучшенного качества в условиях межбассейновой сырьевой базы на ПАО «Запорожжкокс» // Кокс и химия. 2014. № 4. С. 16-21.
40. Дробная Л.М. Экономическая эффективность повышения качества доменного кокса: дис. канд. эконом. наук: 08.00.06 / Диссерт. М., 1984. 190 с.
41. Популях Л. А. Исследование поведения фосфора в доменной печи с целью получения чугунов с пониженным содержанием примесных элементов: дис.... канд. техн. наук: 05.16.02. М., 2009. 145 с.
42. Титов В.В., Морозов О.С., Юхименко В.И. Зависимость показателя CSR от прочности пористого тела кокса CBS и химического состава его золы / Кокс и химия. 2004. № 12. С. 21-22.
43. Солдатенко Е.М., Н.А. Валтерс. Изменение структуры и свойств формованного и слоевого коксов при высокотемпературной обработке / Проблемы производства формованного кокса. Тематический отраслевой сборник. М.: Металлургия, 1983. С. 41-45.
44. Сысков К.И., Вербицкая О.В.. Основные закономерности поведения кокса при вторичном нагревании. М.: Metallurgizdat, 1962. 112с.
45. Сысков К.И. Теория поведения кокса в доменном процессе. М.: Изд-во АН СССР, 1949. 199 с.
46. Глушченко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1990. С. 296.
47. Карпин Г.М., Кондратов В.К., Степанов Ю.В., Косарева М.А. Поровая структура - важнейшая характеристика качества углеродных и твердых материалов (обзор). 1. Существующие представления о поровой структуре углей и коксов / Кокс и химия. 2006. № 1. С. 21-26.
48. Мучник Д.А. О методе оценки эффективности работы смесительных машин / Кокс и химия. 1962. №9. С. 11-15.
49. Сухоруков В.И. Научные основы и совершенствование подготовки и коксования углей / Кокс и химия. 1992. №12. С. 2-5.
50. Организация рационального дробления угольной шихты - путь к

- повышению качества кокса для доменной плавки / В.П. Лялюк [и др.] // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2010. №2. С. 48-52.
51. Оптимальная крупность углей при дифференцированном измельчении перед коксованием // В.Д. Мексин [и др.] // *Кокс и химия*. 1975. №3. С. 1-4.
52. Фомин А.П. Расчетное определение необходимой крупности дробления угольной шихты / *Кокс и химия*. 1983. №2. С. 7-10.
53. Определение оптимальной степени измельчения угольных шихт при подготовке их к коксованию / А.П. Фомин [и др.] // *Кокс и химия*. 1986. №5. С. 20-22.
54. Пат. 85803 Україна, МПК С 10 В 57/00. Спосіб підготовки вугільної шихти для коксування / П. Лялюк, Д.О. Кассим, І.А. Ляхова, Ф.М. Журавльов, Н.Ю. Свист, К.О. Шмельцер. -№ и201308845; заявл. 15.07.2013; опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22.
55. Иванова В.А., Хапеева В.В. Программное обеспечение для металлографического количественного анализа / *Технология машиностроения*. 2014. № 5. С. 5-8.
56. Medek J., Weishauptova Z. // *Proc. 9th Int. Conf. on Coal Science* / Ed. A.Ziegler, K. H. van Heek, J. Klein, W. Wanzl. - Essen (Germany): P&W Druckund VerlagGmbH, 1997. V. II. P. 777-780.
57. Вдовин К.Н., Иванова В.А., Феоктистов Н.А. Механизм влияния качества литейного кокса на химический состав чугуна / *Теория и технология металлургического производства*. 2017. № 2. С. 35-41.
58. ГОСТ Р 50779.23-2005. Статистические методы. Статистическое представление данных. Сравнение двух средних в парных наблюдениях. Введ. 2005 -07-01. М.: Стандартинформ, 2005. 5 с.
59. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. *Материаловедение / Учебник для высших технических учебных заведений*. - 5-е изд., стереотипное. М.: ООО «Издательский дом Альянс», 2009. 528 с.
60. *Руководство по коксованию. Том 1* / Под ред. О. Гросскинского. М.: Металлургия, 1966. 408 с.
61. Яворский И.Л. Влияние структуры угля и углеродных материалов на

кинетику реакций в восстановительных процессах / Химия твердого топлива. 1973. № 1. С. 108-114.

62.Иванова В. А., Лаптева Е.Н., Туров А.М. Макропористость литейного кокса / Справочник. Инженерный журнал. 2013. № 2. С. 35-39.

63.Иванова В. А., Попов М.А., Туров А.М. Влияние крупности литейного кокса на его пористость // Metallurgia машиностроения: международный научно-технический журнал. 2012. № 5. С. 15-16.