

**ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕЙ НА  
РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И  
ПОСЛЕРЕАКЦИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ  
КОКСА**

© 2009 Рыщенко А.И. (ИСД),  
Ковалев Е.Т., д.т.н.  
Шульга И.В., к.т.н.,  
Мирошниченко Д.В., к.т.н.  
Шмалько В.М., к.т.н. (УХИИ)

*Установлено, что на показатели реакционной способности и послереакционной прочности кокса заметное влияние оказывают не только зольность, сернистость и химический состав минеральной части угольной шихты, но и ее другие характеристики, в частности, спекаемость. При этом повышение спекаемости шихты, даже при снижении среднего показателя отражения витринита, увеличении индекса основности, зольности и сернистости (до определенного предела), приводит к улучшению показателей реакционной способности и послереакционной прочности кокса. Данное обстоятельство свидетельствует об участии серосодержащих функциональных групп в процессах спекания – в частности, с образованием сульфидных и дисульфидных связей.*

*It is determined that on the coke reactivity indexes and coke strength after reaction the noticeable influencing is rendered by not only ash and sulphur content, chemical composition of mineral part of coal charge but also its other characteristics, in particular, coking ability. Thus the increase of coking ability of coal charge, even at the decline of average index of vitrinit reflection, multiplying the index of alkalinity, ash and sulphur content (to the certain limit), results in the improvement of coke reactivity indexes and coke strength after reaction. This circumstance testifies the participating of sulphur functional groups in the processes of coking ability – in particular, with sulphides formation and disulphide bridges.*

Ключевые слова: угольная шихта, сернистость, зольность, индекс основности, спекаемость, кокс, реакционная способность, послереакционная прочность.

.....  
**П**оказатели реакционной способности и послереакционной прочности кокса, определяемые по методике NSC (ДСТУ 4703:2006, ISO 18894:2006, MOD), во многом определяются качеством используемой для коксования угольной шихты – в частности, ее зольностью, сернистостью, а также химическим составом минеральной части [1]. Эти характеристики шихты, в свою очередь, обусловлены, прежде всего, аналогичными характеристиками входящих в ее состав углей. В то же время показатели реакционной способности кокса зависят и от спекаемости угольной шихты, оцениваемой толщиной пластического слоя, величиной показателя отражения витринита и его распределения по стадиям метаморфизма, а также от технологических параметров процесса коксования [2, 3]. Типичные угли Донецкого бассейна заметно отличаются по своим технологическим свойствам от аналогичных марок углей других месторождений, о чем свидетельствует реакционная способность полученного из них кокса, заметно большая по сравнению с аналогичными показателями других ведущих мировых

производителей [4]. Данное обстоятельство во многом вызвано повышенной сернистостью донецких концентратов и ее негативным влиянием на показатели, определяемые по методике NSC (CRI и CSR). Это обусловило актуальность выполненного нами исследования влияния свойств угольных шихт на показатели реакционной способности и послереакционной прочности кокса.

Вначале определяли влияние зольности кокса. Этот кокс получали из угольной шихты следующего состава (%): Г – 30, Ж – 40, К – 20, ОС – 10 при различных уровнях зольности шихты и ее компонентов. Последние обогащали в лабораторных условиях при различной плотности разделения. Среди компонентов наиболее значительно изменяли зольность газовых углей (от 5,3 до 8,5 %). Учитывая дефицит геологических запасов углей марок Ж, К и ОС, зольность их концентратов изменяли в меньшей степени – в пределах 7,3-9,8 %.

Технологические свойства углей и шихт приведены в табл. 1, из которой видно, что объекты исследования представляют собой

типичные угли Донецкого бассейна с характерным для каждой марки комплексом свойств. Опытные шихты по своим свойствам были весьма близки друг к другу и существенно отличались только уровнем зольности – 7,6 и 8,8 %.

Шихты коксовали в лабораторной электропечи конструкции УХИНа с электрическим обогревом и массой разовой загрузки 3,2 кг (4 секции по 800 г каждая) [5]. Период коксования составляет 6 ч. Полученный кокс (4 коксовых королька) тушили сухим способом в металлических ящиках до полного остывания. Затем определяли выход сухого валового кокса от сухой шихты ( $V_k$ , %), выход кокса крупнее 50 мм, а также показатели технического анализа, физико-химические и физико-механические свойства кокса. Последние характеризовали с помощью следующих величин (%):  $P_{25}$  – выход класса >25 мм после испытания в специальном барабане (промышленный аналог – показатель  $M_{25}$ );  $I_{10}$  – выход класса <10 мм после испытания в специальном барабане (промышленный аналог – показатель  $M_{10}$ ).

Таблица 1

Технологические свойства углей и угольных шихт

Компонент (шахта, ЦОФ)	Марка	Участие в шихте, %		Технический анализ, %			Пласто метрия, мм		Показатель Отражения витринита, $R_0$ , %	Петрографи- ческий состав, %					Индекс Основности, $I_0$
		1	2	$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	x	y		$V_t$	$S_v$	I	L	$\Sigma OK$	
Добропольская	Г	30	0	5,3	1,13	39,0	52	9	0,62	68	-	23	9	23	3,22
		0	30	8,5	1,34	36,2	35	11	0,77	81	1	14	4	15	4,94
Киевская	Ж	40	0	9,4	2,43	32,1	3	30	1,07	91	-	9	-	9	5,36
		0	40	9,8	2,22	32,1	-2	33	1,02	91	-	9	-	9	5,59
Пролетарская	К	20	0	7,3	1,80	23,7	10	16	1,26	89	-	11	-	11	4,65
		0	20	7,7	1,51	22,3	17	15	1,40	94	-	6	-	6	4,82
Колосниковская	ОС	10	0	8,1	0,78	18,7	5	18	1,60	95	-	5	-	5	2,66
		0	10	8,2	1,11	18,3	17	16	1,36	92	-	8	-	8	2,61
Шихта №1		100	-	7,6	1,75	31,2	19	20	1,03	84	-	13	3	13	4,31
Шихта №2		-	100	8,8	1,70	30,0	13	21	1,06	89	-	10	1	10	4,94

Структурную прочность (СП) пористого тела кокса, лишенного трещин, характеризовали по методу Грязнова, а абразивную твердость (АТ) вещества кокса, слагающего стенки пор, – по методу Гинсбурга. Таким образом, используемые показатели отражают свойства кокса на трех уровнях: кусковой

материал, имеющий трещины; зерна, лишенные трещин; и, собственно, материал стенок пор. Физико-химические свойства – реакционную способность (CRI) и послереакционную прочность (CSR) определяли по методу «Nippon Steel Corporation».

Таблица 2

Выход и качество опытного кокса

Вариант кокса	Технический анализ, %		Выход и механическая прочность кокса, %			Абразивная твердость, АТ, мг	Структурная прочность, СП, %	Показатели качества по ISO 18894, %	
	A <sup>d</sup>	S <sup>d</sup> <sub>t</sub>	V <sub>x</sub>	Π <sub>25</sub>	Π <sub>10</sub>			CRI	CSR
1	10,2	1,55	74,7	90,6	7,9	70	87	45,6	39,3
2	11,6	1,54	75,7	90,4	8,0	68	85	55,6	21,2

Полученные результаты приведены в табл. 2. Из нее видно, что снижение зольности шихты привело к заметному улучшению показателей реакционной способности и послереакционной прочности – индекс CRI снизился на 10,0 %, а показатель CSR возрос на 18,1 %. Этот факт не находит объяснения в рамках известных зависимостей влияния свойств шихты на указанные показатели. Действительно, при достаточно высоком уровне сернистости опытных шихт именно этот показатель, а также выход летучих веществ должны в первую очередь влиять на реакционную способность и послереакционную прочность. Шихта первого варианта имеет несколько более высокие сернистость и выход летучих веществ, и это, в соответствии с известными зависимостями [6], должно приводить к незначительному ухудшению показателей CRI и CSR кокса\*. На самом деле происходит их улучшение.

С учетом того, что именно марки Ж и К являются спекающей основой шихты, входящие в их состав серосодержащие функциональные группы способствуют получению более прочного и менее

реакционноспособного кокса, образуя при термической деструкции исходных углей свободные радикалы, в том числе и остающиеся в конденсированной фазе, а затем образующие при спекании сульфидные и дисульфидные мостики, характеризующиеся высокими энергиями связи. Серосодержащие продукты термической деструкции слабоспекающихся углей оказывают меньшее влияние на процессы спекания, так как значительная их часть сразу же переходит в газовую фазу (газовые угли), либо, как в отошенных спекающихся углях, при деструкции образуется слишком мало жидкоподвижных продуктов, роль которых в процессах спекания трудно переоценить [7]. Это согласуется с данными других исследователей в работах которых [8, 9] показана положительная роль сернистых соединений в процессе образования структуры полукокса, что может привести к снижению реакционной способности кокса. Повышенная термостойкость сероорганических соединений в угле и коксе объясняется тем, что атом серы может иметь две, четыре и шесть валентных связей. Для разрыва этих связей требуется аккумуляция гораздо большей энергии, чем для разрыва одной простой связи в молекуле водорода или связи углерода с водородом.

\* По уравнениям  $CRI=14,18+12,39S_t^d+0,376V^{daf}$  и  $CSR=94,23-1,275CRI$  значения CRI/CSR для вариантов 1 и 2 шихт соответственно равны, %: 47,6/33,5 и 46,5/34,9.



Отсюда следует важный практический вывод – для улучшения показателей реакционной способности и после-реакционной прочности нет необходимости снижать зольность и сернистость всех

компонентов шихты, достаточно снизить эти характеристики за счет слабоспекающихся углей. Это позволяет сохранить для коксования дополнительные ресурсы дефицитных хорошо спекающихся углей.

Таблица 3

## Соотношение содержания общей серы в углях отдельных марок в опытных шихтах

Марки углей	Вариант 1	Вариант 2
Г+ОС	1,04	1,28
Ж+К	2,22	1,98
Ж+К/Г+ОС	2,14	1,55

Для проверки гипотезы о влиянии серосодержащих функциональных групп на реакционную способность кокса был проведен второй этап исследований, в котором исследовали кокс, полученный из двухкомпонентных угольных смесей, в определенной степени являющихся модельными для спекающей основы шихты. Это смеси, содержащие 80 % коксового и 20 % жирного угля. При этом использовали по два угля каждой марки. Один из углей каждой пары был типичным высокосернистым углем Донецкого бассейна. Это коксовый уголь ЦОФ «Пролетарская» и жирный уголь ЦОФ «Киевская». Их сравнивали с малосернистыми и маловосстановленными углями Донецкого бассейна – концентратами коксового угля шахты «Красноармейская – Западная № 1» и жирного угля шахты им. Скочинского. Свойства этих углей приведены в табл. 4, и они являются характерными для каждого из использованных углей. Характеристики полученных коксов приведены в табл. 5.

В первых двух опытах к 80 % угля ЦОФ «Пролетарская» добавляли два различных жирных угля. Как и следовало ожидать, в связи с высокой сернистостью коксового угля именно сернистость смеси оказывала определяющее воздействие на показатели реакционной способности и после-реакционной прочности полученного кокса. При добавлении угля шахты им. Скочинского эти показатели заметно улучшались.

В двух других опытах использовали малосернистый коксовый уголь шахты

«Красноармейская – Западная № 1». При этом в смеси с малосернистым углем шахты им. Скочинского оба угля (и жирный, и коксовый) имели меньшую зольность, чем в смеси угля шахты «Красноармейская – Западная № 1» с высокосернистым жирным углем ЦОФ «Киевская». Таким образом, были получены две пробы, одна из которых (смесь № 3) имела более высокие зольность, сернистость, индексы основности всей смеси ( $I_0$ ) и ее минеральной части ( $I_0$ ), а также меньший средний показатель отражения витринита. В то же время из этой смеси был получен менее реакционноспособный и более прочный кокс, чем из смеси № 4. Это, по нашему мнению, связано с более высокой спекаемостью угля ЦОФ «Киевская» и смеси с ее участием по сравнению с углем шахты им. Скочинского. В этом случае в результате образования большего количества жидкоподвижных продуктов (в том числе имеющих серосодержащие функциональные группы) интенсифицируются процессы спекания, приводящие к образованию более прочного и менее реакционноспособного кокса.

Необходимо отметить, что более прочный кокс (по показателям  $P_{25}$  и  $I_{10}$ ) образовывался и при добавке угля ЦОФ «Киевская» к высокосернистому коксовому углю ЦОФ «Пролетарская». Однако в этом случае повышение спекаемости шихты не приводило к улучшению реакционной способности в связи с негативным влиянием на нее слишком большой сернистости угольной смеси и полученного из нее кокса. То есть,

положительное влияние спекаемости на лишь при не слишком большой сернистости реакционную способность кокса проявляется шихты (в наших опытах до 1,1 %).

Таблица 4

**Технологические свойства углей и угольных шихт**

Компонент (шахта, ЦОФ)	Марка	Участие в шихте, %				Технический анализ, %			Пласто-метрия, мм		Показатель отражения витринита, R <sub>0</sub> , %	Петрографический состав, %					Индекс основности I <sub>0</sub>
		1	2	3	4	A <sup>d</sup>	S <sup>d</sup> <sub>t</sub>	V <sup>daf</sup>	x	y		Vt	Sv	I	L	ΣOK	
Киевская	Ж	20	0	20	0	9,4	2,43	32,1	3	30	1,07	91	-	9	-	9	5,36
им. Скочинского	Ж	0	20	0	0	9,2	0,89	32,1	16	17	0,98	91	-	8	1	8	2,43
		0	0	0	20	5,3	0,87	33,2	23	17	1,03	91	-	7	2	7	1,42
Пролетарская	К	80	80	0	0	7,3	1,80	23,7	10	16	1,26	89	-	11	-	11	4,65
Красноармейская Западная №1	К	0	0	0	80	8,2	0,75	31,5	20	16	1,05	95	-	3	2	3	1,96
		0	0	80	0	7,7	0,76	31,7	20	16	1,05	95	-	3	2	3	1,84
Смесь №1		100	0	0	0	7,7	1,93	25,4	9	19	1,22	89	-	11	-	11	4,79
Смесь №2		0	100	0	0	7,7	1,62	25,4	11	16	1,20	89	-	10	1	10	4,21
Смесь №3		0	0	100	0	8,0	1,09	31,8	17	19	1,05	93	-	5	2	5	2,54
Смесь №4		0	0	0	100	7,6	0,77	31,8	21	16	1,05	94	-	4	2	4	1,85

Таблица 5

**Выход и качество опытного кокса**

Вариант кокса	Технический анализ, %		Выход и механическая прочность кокса, %			Абразивная твердость, АТ, мг	Структурная прочность, СП, %	Показатели качества по ISO 18894, %	
	A <sup>d</sup>	S <sup>d</sup> <sub>t</sub>	V <sub>K</sub>	Π <sub>25</sub>	I <sub>10</sub>			CRI	CSR
1	9,8	1,66	78,5	90,8	7,7	70	86	54,8	24,1
2	9,8	1,42	78,5	90,4	8,1	69	86	52,3	24,6
3	10,8	0,94	74,1	90,0	8,8	67	84	31,2	51,1
4	10,2	0,67	74,3	89,5	9,0	65	82	34,6	45,1

Таким образом, до определенного предела спекаемость угольной шихты, в том числе и с по сернистости заметное воздействие на реакционную способность кокса оказывает участием серосодержащих функциональных групп. В связи с этим представляет интерес

изучение структурных характеристик полученных коксов. Это позволит выявить особенности структуры кокса, содержащего различные количества и формы серы, а также определить предельный уровень сернистости хорошо спекающихся углей и шихт на их основе, при котором возможно получение кокса с улучшенными показателями по реакционной способности и послереакционной прочности.

#### Выводы

1. Экспериментально установлено, что на показатели реакционной способности и послереакционной прочности кокса заметное влияние оказывают не только зольность, сернистость и химический состав минеральной части угольной шихты, но и ее другие свойства, в частности спекаемость.

2. Повышение спекаемости шихты приводит к улучшению показателей реакционной способности кокса даже при снижении среднего показателя отражения витринита, увеличении индекса основности, зольности и сернистости шихты до определенного предела, что свидетельствует об участии серосодержащих функциональных групп в процессах спекания, в частности, с образованием сульфидных и дисульфидных связей.

3. Для улучшения показателей реакционной способности и послереакционной прочности кокса нет необходимости снижать зольность и сернистость всех компонентов шихты, достаточно снизить эти характеристики за счет слабоспекающихся углей.

4. Необходимо изучение структурных характеристик кокса для выявления особенностей его структуры, обусловленных различным количеством и формами серы, а также для определения предельного уровня сернистости хорошо спекающихся углей и шихт на их основе, при котором возможно получение кокса с улучшенными показателями по реакционной способности и послереакционной прочности.

#### Библиографический список

1. Кафтан Ю.С., Дроздник И.Д., Мирошниченко Д.В. и др. Взаимосвязь органической и минеральной частей угольной шихты с «холодной» и «горячей» плотностью кокса // Углехимический журнал. – 2007. – № 3-4. – С. 3-13.
2. Todoshuk T.W., Price J.P., Gransden J.F. Increasing coke strength after reaction with CO<sub>2</sub> (index CSR) in Dofasco // Iron and Steel Technology. – 2004. – March. – P. 73-84.
3. Золотухин Ю.А., Андрейчиков Н.С., Гилязетдинов Р.Р. Сравнительный анализ основных факторов, формирующих высокие показатели качества кокса CSR и CRI из шихты «ВНР Steel» и ОАО НТМК // Кокс и химия. – 2006. – № 6. – С. 18-23.
4. Ковалев Е.Т., Шмалько В.М., Шульга И.В., Рыщенко А.И. Формирование свойств кокса. Реакционная способность // Углехимический журнал. – 2006. – № 5-6. С. 13-20.
5. Серик Е.С., Черняев Ю.И. Лабораторный метод получения коксового королька и испытания его физико-механических свойств // Научн. Тр. УХИНа. – М.: Металлургия. – 1964. – Вып. № 15. – С. 138-141.
6. Мирошниченко Д.В. Оптимізація реакційної здатності як інтегрального показника якості коксу // Автореф. дис. ... канд. техн. наук 05.17.07. – Харків: УХІН, 2006. – 20 с.
7. Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. – М.: Металлургия, 1984. – 200 с.
8. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
9. Казмина В.В. Снижение сернистости кокса // Кокс и химия. – 1971. – №6. – С. 25-28.

Рукопись поступила в редакцию 16.04.2009