

## ТВЕРДОСТЬ КОКСА: ВЫБОР МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

© В.М. Кузниченко<sup>1</sup>, С.С. Кубрак<sup>2</sup>*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*<sup>1</sup> Кузниченко Вячеслав Михайлович, канд. техн. наук, с.н.с., ведущ. научный сотрудник, e-mail: ko@ukhin.com.ua<sup>2</sup> Кубрак Сергей Сергеевич, научный сотрудник, e-mail: ko@ukhin.com.ua

*На основании анализа существующих методов определения твердости различных твердых тел вдавливанием и царапанием показана сложность или невозможность применения их для определения твердости кокса. Как наиболее простой и точный метод предлагается метод толчения кокса в коловом аппарате, методику для которого необходимо разработать.*

Ключевые слова: твердость, прочность, трещиноватость, работа разрушения, поверхность кусков, методика.

\*\*\*\*\*

Ранее [1] нами было отмечено, что твердость кокса из шихт с добавками коксовой пыли УСТК, определяемая по методу Гинсбурга, не коррелируется с другими физико-механическими показателями. Причина этого кроется, на наш взгляд, в самой методике определения твердости кокса. Согласно методике [2] пробу воздушно-сухого кокса массой 100-200 г предварительно измельчают до 100 % класса < 0,5 мм. Затем навеску 4-5 г насыпают в стаканчик аппарата диаметром 30 мм, на дне которого находится алюминиевая шлифованная пластинка диаметром 25 мм и толщиной 1 мм. Поверх навески кокса накладывается штемпель, который подвергается давлению 0,25 МПа. Пластинка вращается со скоростью 30 об./мин в течение 16,7 мин (500 оборотов). Для каждой пробы кокса производится пять параллельных определений твердости. В качестве показателя твердости принимается среднеарифметическое значение массы алюминия (в мг), соскобленной коксом с пяти пластинок, которое автор обозначил символом  $T_a$ . Однако поскольку этим методом определяется фактически абразивная твердость кокса, то показатель твердости кокса по Гинсбургу следует обозначать символом  $T_a$  (твердость абразивная), как она и обозначается в настоящее время. Т.е., данная методика относится к склерометрическим методам измерения.

При разработке своей методики Я.Е. Гинсбург правомерно исходил из того, что для определения твердости кокса, как хрупкого высокопористого тела, невозможно использовать приборы, применяемые для определения микротвердости таких материалов, как металлы или твердые горные породы. В этих приборах твердость (микротвердость) материалов определяется по величине отпечатка вдавливаемого стального шарика (метод Бринелля и метод Роквелла), по глубине вдавливания алмазного конуса (метод Роквелла) по площади отпечатка алмазной пирамидки (метод Виккерса), по отношению нагрузки к площади отпечатка алмазной пирамидки (прибор ПМТ-3 Хрущева и Берковича). М.Г. Скляр и Ю.Б. Тютюнников [3], а также М.Е. Тайц [4] указывали на сложность применения прибора ПМТ-3 и на необходимость приобретения больших навыков работы на нем для определения твердости таких хрупких материалов, как угли. Сказанное можно в полной мере отнести и к коксу, как еще более неоднородному материалу, чем угли. Это подтверждает правильность высказанного Я.Е. Гинсбургом мнения относительно применения вышеуказанных методик для определения твердости кокса.

Исследуя различные коксы, полученные из шихт без каких-либо добавок, Я.Е. Гинсбург установил, что определяемая в его аппарате «... твердость материала кокса является показателем готовности кокса и его качества» и что «... с повышением твердости материала кокса увеличивается остаток в барабане (Сундгрена – авт.) и снижается содержание мелочи ниже 10 мм в провале из барабана». [2]. Следовательно, твердость кокса, полученного без каких-либо добавок в шихту, коррелируется с его прочностными показателями. Добавка же коксовой пыли УСТК в шихту приводит к искажению значений  $T_a$  кокса, так как значения  $T_a$  самой коксовой пыли не совпадают со значениями  $T_a$  вмещающего ее кокса. В данном случае [1]  $T_a$  пыли УСТК (114 мг) выше, чем  $T_a$  самого кокса (108 мг). При увеличении добавки пыли УСТК в шихту для трамбования с 5 до 15 %  $T_a$  кокса снизилась со 109 до 104 мг, т.е. всего на 4,8% (отн.), тогда как показатель истираемости кокса в барабане УХИИ на  $M_{10}$  возрос с 7,2 до 10,3 %, т.е. на 43,0 % (отн.). Правомерно предположить, что в процессе коксования  $T_a$  коксовой пыли, поданной в

шихту, повышается. Этому способствует как вторичный нагрев, так и тесный контакт зерен коксовой пыли с продуктами пиролиза углей начиная со стадии пластического состояния и до конца периода коксования. Следует отметить, что содержание инородного кокса во вмещающем его коксе значительно больше, чем в угольной шихте. Так, если коксовая пыль подается в шихту с той же влажностью, что и влажность шихты, то при содержании в шихте 10 % коксовой пыли и выходе валового кокса от шихты 75 %, содержание инородного кокса в полученном коксе составит 13,3 %, а при содержании пыли 15 % – соответственно 20,0 %. Такие количества инородного кокса с другими показателями  $T_a$  вполне могут существенно повлиять на  $T_a$  получаемого кокса. Следовательно, абразивная твердость  $T_a$  кокса, полученного из шихты с добавками коксовой пыли УСТК, не позволяет объективно оценивать его готовность.

Таким образом, для определения твердости кокса из шихты с добавками коксовой пыли УСТК (или другого мелкодисперсного абразивного углеродистого материала) методика Гинсбурга непригодна. Необходима разработка другой методики, позволяющей объективно оценивать твердость кокса, получаемого как с добавками в шихту коксовой пыли, так и без добавок. При этом, прежде всего, необходимо определиться в понятиях «твердость» и «прочность» хрупких материалов и в частности, кокса.

Ряд авторов [5-9] трактуют понятие твердости как сопротивление, оказываемое телом проникновению в него другого тела, т.е. ассоциируют этот показатель с местной прочностью на вдавливание. Однако, как уже указывалось выше, методы определения твердости путем вдавливания стальных шаров или заостренных алмазных или стальных инденторов в полированную поверхность непригодны для определения твердости кокса. Склерометрические методы, основанные на царапании полированной поверхности материала (к которым относится и метод Гинсбурга) являются разновидностью методов вдавливания. Ведь для проведения царапины на поверхности твердого тела острей индентора под действием определенного груза вначале проникает в поверхностный слой этого тела. При этом процесс разрушения ничем не отличается от обычного внедрения заостренного индентора. При протягивании индентора по твердому телу образуется царапина той или иной глубины и ширины в зависимости от приложенной нагрузки на индентор, твердости испытуемого материала, геометрии острей индентора. При этом принимается, что инденторы являются абсолютно твердыми, недеформируемыми телами. Широкое распространение эти методы получили после того, когда Моос в 1822 г. предложил свою шкалу твердости, согласно которой твердость материала определяется по тому, какой из 10 стандартных материалов царапает тестируемый материал, и какой материал из 10 стандартных материалов царапается тестируемым материалом [5]. На сложность не только методики, но и самого процесса царапания указывал Л.А. Шрейнер. Он утверждал, что царапание является более сложным процессом разрушения, чем вдавливание, причем удельную

работу разрушения невозможно вычислить, т.к. невозможно точно измерить объем царапины [5]. А.А. Агроскин [7] также отмечал, что «...процесс царапания сам по себе представляет сложную функцию упругих, пластических и абразивных свойств». Эти определения даны на основе исследований твердых тел с однородной структурой. Кокс же представляет собой твердое хрупкое, высокопористое тело неоднородной структуры. Применение методов вдавливания или склерометрических методов к такому материалу либо невозможно, либо весьма проблематично.

С.Г. Аронов и В.А. Кулясов [10] трактуют понятие твердости материалов с иной точки зрения. По их определению «...под твердостью понимается работа, необходимая для образования новой поверхности». Более подробно такое, – энергетическое, – определение твердости дано П.А. Ребиндером. Оно гласит, что если продуктом разрушения «...является множество мелких частиц, отколотых от разрушаемого тела и значительно меньших по размеру, чем первоначальный образец, понятие прочности становится неподходящим для характеристики сопротивления твердого тела разрушению. В таких случаях ... основной характеристикой становится твердость, измеряемая работой образования новой поверхности измельчаемого твердого тела» [11].

Согласно закону Риттингера, сформулированного еще в 1887 г. энергия, расходуемая на дробление твердого материала, прямо пропорциональна увеличению образующейся поверхности. Это подтверждается опытами Гросса и Циммерлея, изложенными в публикации [12]. В качестве материала для дробления ими был взят кварц, так как поверхность раздробленных кусков может быть точно установлена исходя из скорости растворения их в плавиковой кислоте. Известно, что скорость растворения прямо пропорциональна суммарной поверхности частиц растворяемого материала. В результате была получена прямолинейная зависимость между работой разрушения и образованием новой поверхности. При этом, если по оси абсцисс отложить величину прилагаемой работы, а по оси ординат образующуюся новую поверхность, то больше твердость будет у того твердого хрупкого тела, для которого угол наклона прямой к оси абсцисс меньше.

Кокс, кроме пористости, характеризуется также и наличием трещин, особенно в крупных кусках. Трещины ослабляют тело куска кокса. Поэтому, если к засыпи кусков кокса приложить работу разрушения (например, в барабане), то в начальный период он будет разрушаться в основном за счет реализации трещин, т.е. характер разрушения кокса будет иным, чем материала, лишённого трещин. Это подтверждается при испытании кокса в барабане при наложении усилий разрушения. Нами был испытан доменный кокс в стандартном барабане (загрузка 50 кг) с наложением разрушающих усилий от 100 до 400 оборотов. После каждых 100 оборотов кокс рассевали на классы крупности и загружали обратно в барабан. Гранулометрический состав исходного кокса составлял, кг : +80 – 4,9; 80-60 – 17,3; 60-40 – 21,5; 40-25 – 5,3. Данные по влиянию на гранулометрический состав кокса различного наложения



разрушающих усилий (различное количество оборотов барабана) представлены в таблице

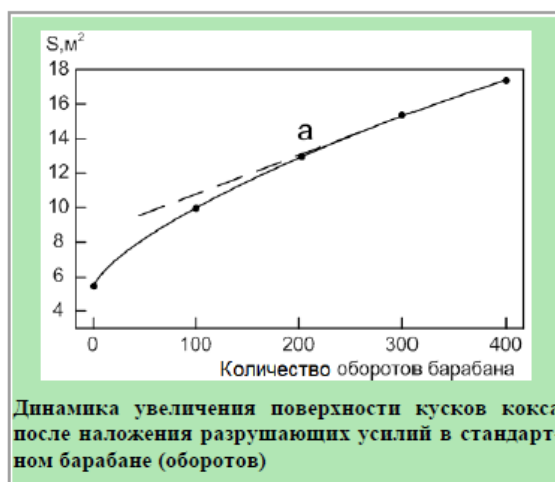
Количество оборотов барабана	Гранулометрический состав кокса (мм), кг					
	+80	80-60	60-40	40-20	20-10	-10
100	4,1	15,2	20,5	6,0	0,5	3,7
200	3,0	10,2	22,8	7,2	0,8	6,0
300	1,9	7,6	23,2	8,4	0,7	8,2
400	1,5	5,6	22,2	9,9	0,7	10,1

Суммарная площадь поверхности засыпи кокса определяли по формуле [6]:

$$S = 6 \sum \frac{G_i}{d_i}, \text{ м}^2 \quad (1),$$

где  $G_i$  – масса  $i$ -того класса крупности кокса, кг;  $d_i$  – средний диаметр кусков  $i$ -того класса, мм.

Средние диаметры классов крупности приняты соответственно 90; 70; 50; 30; 15 и 5 мм. Значения суммарной площади поверхности кусков кокса составили,  $\text{м}^2$ : исходного – 5,4; после 100 оборотов – 10,0; после 200 оборотов – 12,8; после 300 оборотов – 15,4; после 400 оборотов – 17,7. Результаты испытаний представлены также на рисунке.



Из данных, приведенных на рис., видно, что до 200 оборотов барабана наблюдается некоторая криволинейная зависимость, указывающая на ускоренное разрушение кусков кокса; после 200 оборотов – прямолинейная. По мере реализации трещин в коксе прирост поверхности кусков замедляется и в дальнейшем, после точки «а», кривая переходит в прямую линию, т.е. в область, где увеличение поверхности прямо пропорционально работе разрушения, что согласуется с законом

Риттингера. Следовательно, если в стандартном барабане разрушению подвергать кусковой кокс, лишенный трещин, то полученный результат будет характеризовать его твердость, которую можно оценить по величине вновь образованной поверхности. Однако такой метод определения твердости кокса слишком трудоемкий и громоздкий.

В настоящее время для испытания кокса в лабораторных условиях имеются две методики, которые могут быть использованы для определения твердости кокса. Это метод определения структурной прочности по Грязнову [15, 16] и метод определения прочности остатка кокса после реакции с  $\text{CO}_2$  (CSR) [17].

По методу Н.С. Грязнова для испытаний берут класс крупности кокса 3-6 мм, лишенный трещин. Следовательно, получаемый показатель структурной прочности пористого тела кокса (Пс) является характеристикой твердости плотного тела кокса. Разрушение  $50 \text{ см}^3$  кокса производят в аппарате, состоящем из двух цилиндров внутренним диаметром 25 мм и длиной 310 мм с торцевыми крышками, совершающих 1000 оборотов вокруг оси перпендикулярной продольной оси цилиндров. Вместе с коксом в цилиндры загружают по пять стальных шаров диаметром 15 мм. Разрушение кокса производится фактически методом толчения его стальными шарами. В качестве показателя прочности принимается остаток на сите с отверстиями диаметром 1мм. По утверждению Н.С. Грязнова, этот показатель пропорционален работе, затрачиваемой на образование единицы новой поверхности. Это подтверждает, что показатель Пс характеризует твердость кокса. Недостатком данной методики является невозможность определения удельной работы разрушения. Движение в цилиндре шаров и коксовых зерен носит стохастический характер, что не позволяет выяснить, какая доля работы шаров затрачивается на измельчение кокса, а какая на холостые столкновения между собой и со стенками цилиндров. В этом случае работа разрушения может быть оценена только относительно – по количеству оборотов крестовины с закрепленными в ней цилиндрами с коксом и шарами.

В методике для определения прочности кокса после реакции с  $\text{CO}_2$  [17] используется т.н. барабан, представляющий собой трубу с внутренним диаметром 130 мм и длиной 700 мм, вращающуюся вокруг оси, перпендикулярной продольной оси трубы (как и в методике Н.С. Грязнова). Труба совершает 600 оборотов в течение 30 мин. Испытанию подвергают кокс класса 19,0-22,4 мм. Принципиально разрушение кокса в трубе можно сравнить с многократным сбрасыванием кокса на ее стальное днище толщиной 6 мм. При этом высота сбрасывания может быть рассчитана по формуле:

$$H = \varphi \cdot \sin \alpha \cdot 700, \text{ мм} \quad (2),$$

где  $\varphi$  – коэффициент внешнего трения засыпи кокса по стали;  $\alpha$  – угол откоса засыпи кокса, град.

В качестве показателя прочности (CSR) принимается класс крупности +10 мм. Возможность трактовки этого показателя, как твердость кокса, зависит от наличия (или отсутствия) в испытуемых кусках трещин.

Следует сказать, что оба эти метода требуют достаточно сложного оборудования (электрические приводы, автоматика и др.), продолжительного времени испытания (с учетом подготовки пробы) и не позволяют точно определить удельную работу разрушения кокса.

Удельная работа разрушения может быть точно подсчитана, если на навеску кокса сбрасывать металлический груз известной массы с заданной высоты, причем площадь ударной стороны груза должна быть равна площади поверхности, на которой размещена засыпь кокса. Такой метод, метод толчения, может быть осуществлен в аппарате типа копрового. При этом необходим подбор такого класса крупности, в котором отсутствовала бы трещиноватость кусков, а сам класс был бы представительным в гранулометрическом составе пробы кокса. Такой метод будет прост в исполнении и позволит объективно определять твердость кокса из шихты как с добавками в нее пыли УСТК, коксовой мелочи и других углеродистых абразивных материалов, так и без каких-либо добавок.

#### Библиографический список

1. Кузниченко В.М. Технологические аспекты использования коксовой пыли УСТК в шихте для трамбования при производстве доменного кокса / В.М. Кузниченко, А.В. Сытник, С.С. Кубрак // Углехимический журнал. – 2015. – № 3. – С. 32-36.
2. Гинсбург Я.Е. Исследование твердости материала кокса / Яков Ефимович Гинсбург // Технология и теплотехника коксования. Научн. Труды УХИНа, вып. 5. – Харьков – Москва: Металлургиздат, 1952. – С. 123-138.
3. Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых / М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюнников. – Киев: Вища Школа, 1985. – 247 с.
4. Тайц Е.М. Свойства каменных углей и процесс образования кокса / Ефим Моисеевич Тайц. – М.: Металлургиздат, 1961. – 300 с.
5. Шрейнер Л.А. Твердость хрупких тел / Л.А. Шрейнер. – М – Л.: Изд-во АН СССР, 1949. – 144 с.
6. Перов В.А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых / В.А. Перов, Е.Е. Андреев, Л.Ф. Биленко. – М.: Недра, 1990. – 301 с.
7. Агроскин А.А. Физика угля / Анатолий Абрамович Агроскин. – М.: Недра, 1965. – 352 с.
8. Справочник коксохимика. Т. 1 [Под общ. Ред. Л.Н. Борисова, Ю.Г. Шаповала]. – Харьков: ИД «ИНЖЭК», 2010. – 536 с.
9. Саранчук В.И. Физико-химические основы переработки горючих ископаемых / В.И. Саранчук, В.В. Ошиовский, Г.А. Власов. – Донецк, 2001. – 300 с.
10. Аронов С.Г. О дроблении и измельчении углей / С.Г. Аронов, В.А. Кулясов // Кокс и химия. – 1955. – № 2. – С. 5-9.
11. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика. Поверхностные явления в дисперсных системах / Петр Александрович Ребиндер. – М.: Наука – 1979. – 382 с.
12. Янсей Г.Ф. Твердость, прочность и дробимость углей / Г.Ф. Янсей, М.Р. Джир / Сб. Химия твердого топлива. – Т. II. – М.: Изд-во ИЛ. – 1951. – С. 332-352.
13. Сапожников Л.М. Каменные угли и металлургический кокс / Леонид Михайлович Сапожников. – М – Л.: Изд-во АН СССР, 1941. – 78 с.
14. Иванов Е.Б. Физико-механические свойства кокса в процессе его разрушения / Евгений Борисович Иванов // Кокс и химия. – 1964. – № 5. – С. 19-24.
15. Грязнов Н.С. Основы теории коксования / Николай Сергеевич Грязнов. – М.: Металлургия. – 1976. – 311 с.
16. ГОСТ 9521-74. Угли каменные. Метод определения коксуемости. – М.: Гос. Комитет стандартов Совета Министров СССР.
17. ДСТУ 4703: 2006. Кокс. Метод определения индекса реакционной способности кокса (CRI) и прочности остатка кокса после реакции (CSR). – Киев: Госпотребстандарт Украины. – 2008. – 23 с.

Рукопись поступила в редакцию 09.12.2015

#### COKE HARDNESS: THE CHOICE OF TEST METHOD

© Kuznichenko V.M., PhD in technical sciences, Kubrak S.S. (SE "UKHIN")

The analysis has been fulfilled of existing methods for determining of the hardness of various solids units by indentation and scratching. It has been proved the difficulty or inability of application of these methods to determine the hardness of coke. As the simplest and most accurate method has been proposed the technique of pounding of coke in ramming machine, the methodic of which is necessary to develop.

Keywords: hardness, strength, fracture, fracture energy, the surface of the pieces, the methodic.