

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 669.749

Ким В.А., Ульева Г.А.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ СПЕЦКОКСОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЭЛЕКТРОТЕРМИИ

В работе приведены результаты комплексного исследования пористой структуры спецкоксов, полученных по различным технологиям, в том числе и спецкоксов ХМИ, и других восстановителей. Микроскопическое исследование проводилось с целью определения и сравнения значения их пористости.

Ключевые слова: спецкокс, кокс напольного коксования, карбонизат, микроструктура кокса, шубаркольский уголь длиннопламенный, средний размер пор, твердые углеродсодержащие восстановители.

The paper presents the results of a comprehensive study of the porous structure of coke produced by various technologies including HMI and coke, and other reducing agents. Microscopic examination was conducted to determine and compare the value of their porosity.

Key words: coke, coke coke floor, carbonizate, the microstructure of coke, coal Shubarkol long-flame, the average pore size, solid carbonaceous reducing agents

Производство ферросплавов составляет важнейший элемент металлургического производства страны. Казахстан располагает большими запасами слабоспекающихся и неспекающихся углей, которые используются в основном как энергетическое и коммунально-бытовое топливо и непригодны для получения металлургического кокса. Это существенно снижает потенциальные возможности для расширения сырьевой базы производства остродефицитных материалов, прежде всего металлургического спецкокса – специального вида кокса для недоменных производств: ферросплавного, фосфорного, процессов производства кремния, цветных металлов и др. [1].

Углеродистый материал, применяемый в качестве твердого восстановителя при выплавке кремния, а также высокочистых сортов ферросплавов, должен обладать развитой пористой структурой, высокой реакционной способностью и электросопротивлением, достаточной механической прочностью и минимальной зольностью. Опыт промышленного производства различных марок металлургического кремния показывает, что такими свойствами обладают древесный уголь, нефтяной кокс, некоторые сорта малозольного каменного угля, древесная щепа. Однако надо отметить, что требованиям, предъявляемым к твердому восстановителю, полностью не удовлетворяет ни один из названных материалов. Только использование их в различных комбинациях позволяет создать благоприятные условия для эффективного протекания процессов восстановления в электропечи.

В последнее время все больше внимания при изучении свойств кокса уделяют исследованию его микроструктуры, так как она определят сопротивление кокса истирающим воздействиям, его реакционную способность. Как известно, пористость – одна из важнейших характеристик углеродсодержащих материалов, определяющая прочность его пористого тела. При этом общая пористость обусловлена наличием одновременно мелких пор, полостей и трещин. Микропоры углеродистых материалов являются полостя-

ми неплотной упаковки макромолекулярных образований и дефектами их структуры [2].

Для определения влияния природных свойств углей на пористую структуру получаемого кокса были проведены опытные коксования углей отдельных марок:

- неспекающийся шубаркольский уголь марки Д – некоксующийся;
- коксовый концентрат 100% угля марки ГЖ (ш. Распадская) – коксующийся;
- смесь 50%+50% (шихта, состоящая состоящей из двух углей 50% шубаркольского угля марки Д и 50% коксового концентрата марки угля ГЖ).

Далее было проведено комплексное микроскопическое изучение пористой структуры промышленных и лабораторных спецкоксов, полученных по различным технологиям, и других восстановителей с целью сравнения и определения величины их пористости. (Фото микроструктур изученных материалов получены на сканирующем электронном микроскопе марки JEOL-5910.)

Так, на рис.1–3 представлены структуры спецкокса «Сары-Арка», полученного из неспекающегося шубаркольского угля марки Д в шахтной печи при скорости нагрева угля менее 10°C/мин. Шихта засыпалась свободно. Крупность угля 25–100 мм. Как видно, структура поверхности излома данного восстановителя является в основном трещиноватой. Если рассматривать структуру кокса, полученного из угля марки Д при низких скоростях нагрева, то видно, что длиннопламенные угли вступают в межзерновое взаимодействие, образуя участки гомогенной массы (рис. 1, 2). Здесь видно, что микроструктура этого вида кокса характеризуется плотной структурой с низкой пористостью (монолитный конгломерат). Присутствующие неспекшиеся зерна определяют конгломератную (трещиноватую) структуру кокса. При изучении структуры данного образца большое увеличение микроскопа нецелесообразно, так как поры уже были видны невооруженным глазом.

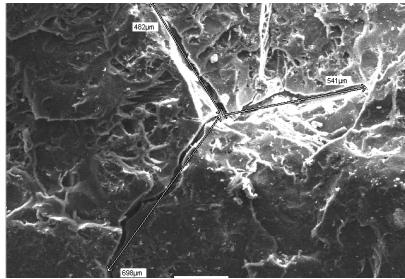


Рис. 1. Микроструктура поверхности спецкокса «Сары-Арка», x80

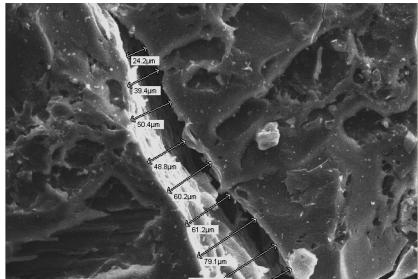


Рис. 2. Микроструктура трещины спецкокса «Сары-Арка», x200

На **рис. 3** представлены структуры лабораторного спецкокса «ХМИ», полученного из шубаркольского угля марки Д при скорости нагрева более 10°C/мин. Шихта также засыпалась свободно. Крупность угля 13–60 мм. Структура кокса из длиннопламенного угля, полученного методом высокоскоростного термоокислительного пиролиза, представлена количественно преобладающими вытянутыми образованиями, достаточно гомогенной вспененной массой. Как видно, структура поверхности спецкокса «ХМИ», по сравнению с коксом «Сары-Арка», пористая. Наблюдаемые тонкие поры по размерам почти одинаковы, структура более однородна. Поры равномерно распределены.

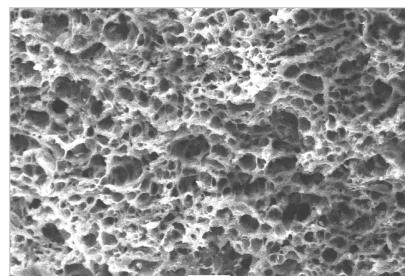


Рис. 3. Микроструктура излома лабораторного спецкокса «ХМИ», x200

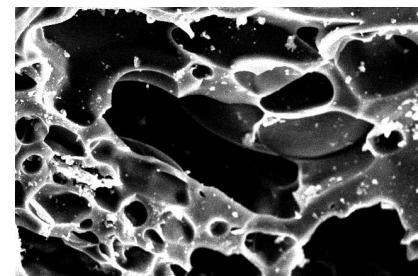


Рис. 4. Микроструктура излома напольного кокса 1, x200

На **рис. 4** представлена структура напольного кокса 1, полученного из коксового концентрата (100%) коксующегося угля марки ГЖ (ш. Распадская, Россия) в промышленной напольной печи. Скорость нагрева угля составила менее 1°C/мин. Шихта трамбовалась. Крупность концентрата 0–3 мм. Свойства исходных углей и шихты оказывают влияние на абсолютное значение пористости кокса. Например, угли низкой (газовые и длиннопламенные) и высокой степени метаморфизма (слабо-, отощенные спекающиеся и тощие) образуют мелкопористый кокс с характерной зернистой структурой. Наибольший размер стенок имеет кокс из жирного угля. Структура напольного кокса 1 является крупнопористой (**рис. 4**). Под микроскопом видны сообщающиеся поры в виде глубоко разветвленной системы и различаются неразрушенные фрагменты кольцеобразной оплавленной формы. Наблюдаемые поры сильно отличаются по размерам, контуры стенок пор плавные, что является следствием влияния спекаемости угля марки ГЖ.

На **рис. 5–7** представлены структуры напольного кокса 2, полученного из шихты, состоящей из 50% шубаркольского угля марки Д и 50% коксового концентрата марки угля ГЖ (ш. Распадская, Россия) в напольной печи. Скорость нагрева менее 1°C/мин. Шихта трамбовалась. Крупность концентрата 0–3, угля 13–25 мм. В шихтах неоднородных углей на развитие пористости влияет распределение компонентов угольной смеси. Это обусловлено тем, что при смешении углей увеличивается неоднородность пластической массы смесей и возрастает ее газопроницаемость. В данном случае газовые угли являются единственным спекающим компонентом шихты, определяющим прочность и однородность структуры материала кокса. Газовые и длиннопламенные угли, взаимодействуя между собой на стадиях пластического состояния и спекания, образуют проплавленную массу с фрагментами неспекшихся или недостаточно спекшихся с ней отощающих компонентов (**рис. 6**). Это приводит к образованию достаточно прочного поверхностного контакта, особенно это касается кокса, полученного трамбованием [3]. Вследствие непрерывного изменения и структурирования в процессе пиролиза спекание углей происходит путем диффузии или адгезии поверхностных слоев остаточного материала соприкасающихся угольных зерен, то есть без их достаточно полного взаимного проникновения. Так, из **рис. 7** видно, что структура кокса формируется из жесткого каркаса, образованного спекающимися компонентами, внутри которого находятся частицы неспекающегося угля.

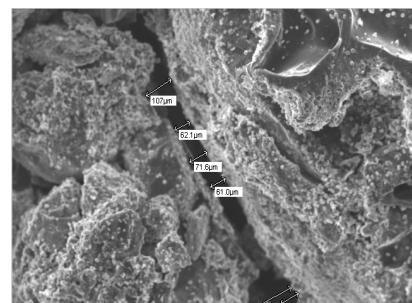


Рис. 5. Микроструктура поверхности напольного кокса 2

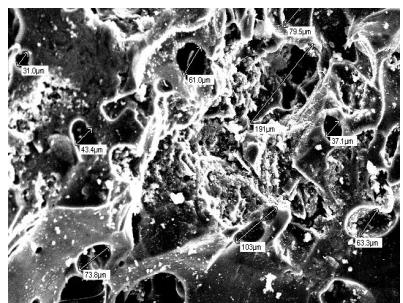


Рис. 6. Микроструктура излома напольного кокса 2, x200

На **рис. 8** представлена структура спецкокса, полученного из шубаркольского угля марки Д термоокислительным коксованием (ТОК) в промышленных условиях на непрерывной установке с цепной колошниковской решеткой. Температура коксования 800–850°C. В общем, спецкокс получается очень мелкопористым, тонкостенным и характеризуется системой сложных сообщающихся ориентированных пор с оплавленными гладкими стенками.



Рис. 7. Микроструктура излома напольного кокса 2, x850

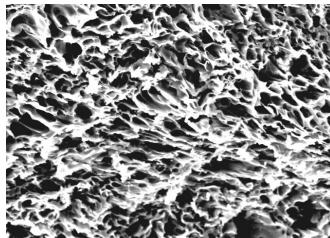


Рис. 8. Микроструктура излома промышленного спецкокса, x200

Значительный практический интерес представляют продукты высокоскоростного термоокислительного обжига неспекающегося каменного угля марки Д, подвергнутого предварительному обогащению. К таковому можно отнести карбонизат рексил, получаемый из шубаркольского угля. Данный продукт представляет собой легковесный высокопористый кусковый материал с серебристо-серым оттенком, крупностью 5–40 мм, со средней насыпной массой 0,30–0,35 т/м³. Карбонизат рексил используется как восстановитель при выплавке кристаллического кремния. Высокоскоростной термоокислительный пиролиз угля и повышенное давление газовой среды в процессе карбонизации способствуют формированию тонкопористой структуры карбонизата с преимущественным образованием микро- и переходных сообщающихся пор (рис. 9) [4].

Древесный уголь – твёрдый микропористый высокоуглеродистый продукт, образующийся при нагревании древесины без доступа воздуха (или при незначительном доступе) воздуха в печах и ретортах. Плотность берёзового угля 380 кг/м³, менее плотные угли дают сосна (300 кг/м³) и ель (260 кг/м³). Большая пористость древесного угля обуславливает его высокие адсорбционные свойства. Особенность древесного угля – низкое содержание таких примесей, как фосфор и сера, что делает его необходимым для некоторых металлургических процессов. Применяется в производстве кристаллического кремния, сероуглерода, чёрных и цветных металлов, активированного угля, электроугольных изделий и т.д., а также как бытовое топливо (удельная теплота сгорания 31,5–34 МДж/кг).

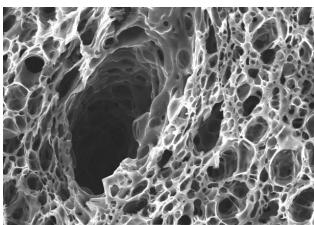


Рис. 9. Микроструктура излома карбонизата, x200

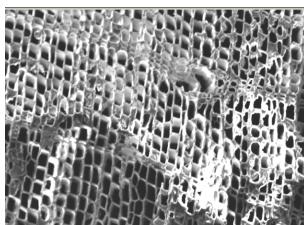


Рис. 10. Микроструктура излома древесного угля поперек волокон, x200

На рис. 10 и 11 представлена структура древесного угля, характеризующаяся ячеистым (точечным) строением.

Как видно по рис. 10 и 11, древесный уголь является анизотропным восстановителем, так как его строение в разных кристаллографических направлениях различно. Следовательно, и свойства его будут

отличаться, хотя структура характеризуется относительно большой контактной удельной поверхностью.

Кокс нефтяной является сложной дисперсной системой, в которой дисперсная фаза состоит из кристаллических образований (кристаллитов) разных размеров и упорядоченности во взаимном расположении молекул и пор, а дисперсионная среда – заполняющая поры кристаллитов непрерывная газообразная или жидкая фаза. Кристаллиты имеют близкие размеры и представляют собой пакеты из параллельных слоев (плоскостей).

На рис. 12 приведена микроструктура нефтяного кокса. Как видно, микроструктура нефтяного кокса характеризуется малочисленными порами больших размеров, находящихся на очень больших расстояниях друг от друга. Как таковой системы пор не наблюдается. Потому нефтяной кокс из-за плохо развитой контактирующей поверхности не может быть использован как эффективный, высокореакционный восстановитель в электротермическом производстве.

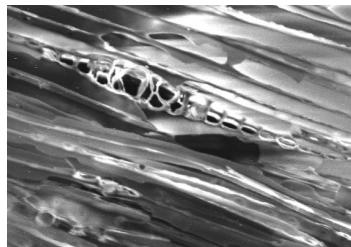


Рис. 11. Микроструктура излома древесного угля вдоль волокон, x400

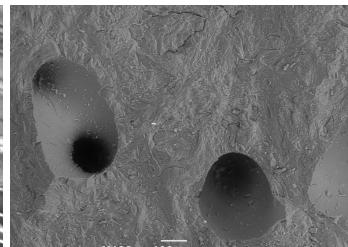


Рис. 12. Микроструктура излома нефтяного кокса, x100

К особому классу углеродного материала можно отнести литейный кокс, который, в принципе, не является восстановителем, а предназначен в качестве топлива для переплавных процессов, и в этой связи должен обладать низкой реакционной способностью и высокой прочностью на сжатие.

Как видно по рис. 13, микроструктура литейного кокса характеризуется очень большими размерами пор. Контуры стенок пор гладкие, оплавленные. Сами стеники пор плотные, толстые. Хорошо различима разветвленная система пор; поры характеризуются соединительными каналами. Тупиковых пор не наблюдается.

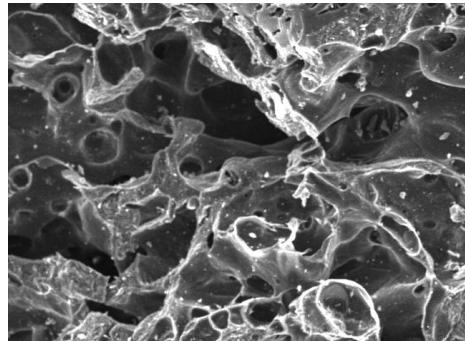


Рис. 13. Микроструктура излома литейного кокса, x100

Причем, характерным является то, что микроструктуры литейного и нефтяного коксов близки и приведены с увеличением не более $\times 100$, так как данные вилы кокса являются крупнопористыми, поэтому дальнейшее увеличение структуры явилось нецелесообразным.

В таблице приводятся данные по пористости и реакционной способности различных углеродсодержащих восстановителей, применяемых в электротермии.

Вид материала	Средний размер пор, мкм	Реакционная способность, мл/(г·с)
Карбонизат (рексил)	8,88	12,30
Сары-Арка	9,90 (средний попечный размер трещин)	2,90
Промышленный ХМИ	11,62	3,10
Древесный уголь	15,10	
Лабораторный ХМИ	21,30	3,10
Напольный кокс 2 (50%+50%)	62,50	1,20
Напольный кокс 1 (100%)	102,14	0,43
Литейный	108,62	0,27
Нефтяной кокс	313,51	2,31

Как видно по таблице, у кокса, полученного из неспекающегося угля марки Д со скоростью нагрева более $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (ХМИ промышленный и лабораторный, карбонизат), размер пор составляет 8,88, 11, 62 и 21,30 мкм соответственно. У кокса, получаемого с участием спекающегося угля размер пор имеет высокое значение (62,50 мкм). Для углей марок Ж и К размер пор увеличивается и достигает до 102,4 мкм. Это объясняется тем, что при получении кокса из углей марок Д и Г, характеризующихся большим выходом летучих, происходит очень сильное газовыделение в стадии наибольшей пластичности с образованием жидкой массы, характеризуемой низкой вязкостью. Это способствует формированию тонкопористой структуры с малыми размерами по и межпоровых стенок. Газовыделение при коксования жирного угля с более низким выходом летучих веществ протекает медленней и равномерней по всей зоне пластичности, пористость кокса из этих углей уменьшается. Далее для коксовых углей (по мере увеличения степени метаморфизма) пористость кокса продолжает уменьшаться, так как в стадии наибольшей пластичности у этих углей образуется меньше пластических веществ, чем для жирных. Причем завершение формирования пористой структуры происходит при температурах выше $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ [5].

Как видно по таблице, древесный уголь также имеет малый размер пор (15,10 мкм), то есть является высокопористым твердым восстановителем, используемым в электротермии. Но получаемые виды спецкокса из неспекающегося угля марки Д по своим технологическим свойствам нисколько не уступают древесному углю, поэтому их можно считать эффективным, недорогим и качественным восстановителем.

Что касается технологии получения кокса, а именно влияния скорости нагрева на формирование структуры твердого восстановителя, то при получении кокса из коксующихся углей, для которых скорости нагрева не превышают $1\text{--}3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, формирование крупнопористой (с оплавленными стенками) структуры происходит только благодаря спекающейся способности угля, и по этой причине для получения металлургического кокса высокой прочности нет необходимости нагревать уголь выше указанной скорости. Шихта размером 1–3 мм формируется в глыбы кокса, которые в дальнейшем необходимо специально дробить. Структура образующегося со скоростью нагрева $1\text{--}3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ кокса характеризуется в основном трещиноватостью (спецкокс Сары-Арка, напольные коксы 1 и 2).

Другой класс угля, традиционно не используемый для получения металлургического кокса, – это угли низкой стадии метаморфизма, в частности некоксующиеся угли марки Д шубаркольского разреза. Угли неспекающиеся, поэтому из шихты крупностью 1–3 мм невозможно получить крупнокусковой кокс. Но из данной марки угля можно получить кусковой кокс, если:

- использовать шихту крупностью 30–50 мм;
- нагревать шихту со скоростью более $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Именно данный фактор приводит к формированию развитой пористой структуры.

Выводы

Как видно, поровая структура кокса из слабоспекающихся и неспекающихся длиннопламенных углей зависит от скорости нагрева угольного вещества в интервале температур его деструкции. Высокоскоростной пиролиз шубаркольского угля обеспечивает развитую поровую структуру спецкокса и его высокую реакционную способность, что характеризуется развитой внутренней поверхностью пористого восстановителя.

Таким образом, имеющиеся технологии коксования, а также разработка и усовершенствование действующих режимов коксования дают различные виды спецкоксов, физико-химические свойства которых позволяют использовать их в качестве эффективного базового восстановителя в электротермическом производстве.

Список литературы

1. <http://www.kazpravda.kz>.
2. Грязнов Н.С. Основы теории коксования. М.: Металлургия, 1976. 312 с.
3. Торяник Э.И. // Кокс и химия. 1987. №3. С. 24–28.
4. Ким В.А. // Промышленность Казахстана. 2010. № 3(60). С. 20–23.
5. Касьян И.И. и др. // Химия твердого топлива. 1987. №1. С. 97–102.

Bibliography

1. Site <http://www.kazpravda.kz>.
2. Gryaznov N.S. Fundamentals of the theory of coking. M.: Metallurgy, 1976. 312 p.
3. Toryanik E.I. // Coke and Chemistry. 1987. № 3. 24–28 p.
4. Kim V.A. // Industry of Kazakhstan. 2010. № 3 (60). 20–23 p.
5. Kasian I.I., etc. // Solid Fuel Chemistry. 1987. № 1. 97–102 p.