



ОАО "ЦЕНТРАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ИНФОРМАЦИИ
И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ"

НОВОСТИ

черной металлургии за рубежом



Качество кокса, его поведение в доменной печи и влияние на ее работу

*Курунов И.Ф. – доктор технических наук, профессор
эксперт ОАО «Черметинформация»*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Роль и функции кокса в доменном процессе.....	3
2. Основные характеристики качества кокса.....	5
3. Анализ поведения кокса в доменной печи.....	6
4. Механизм разрушения кокса в печи.....	14
5. Показатели качества кокса и методы их определения.....	17
6. Оценка характеристик качества кокса по составу угля и условиям коксования.....	18
7. Свойства кокса и работа доменной печи.....	28
Заключение.....	34

1. Роль и функции кокса в доменном процессе

В доменной печи, представляющей собой восстановительно-плавильный реактор, тепло- и массообмен между горячими восстановительными газами, шихтовыми материалами и жидкими продуктами плавки происходит в противотоке. В рабочем пространстве доменной печи можно выделить пять [1–4] относительно независимых реакционных зон (рис. 1):

- 1) зона твердых кусковых материалов (сухая часть шахты).
- 2) зона когезии (зона размягчения железорудных материалов и образования жидких продуктов плавки).
- 3) зона активного, подвижного кокса (зона капельного орошения, эллипсоиды разрыхления),
- 4) зона циркуляции (фурменная зона).
- 5) зона практически неподвижного слоя кокса в горне печи (коксовый тотерман) с конусообразной вершиной

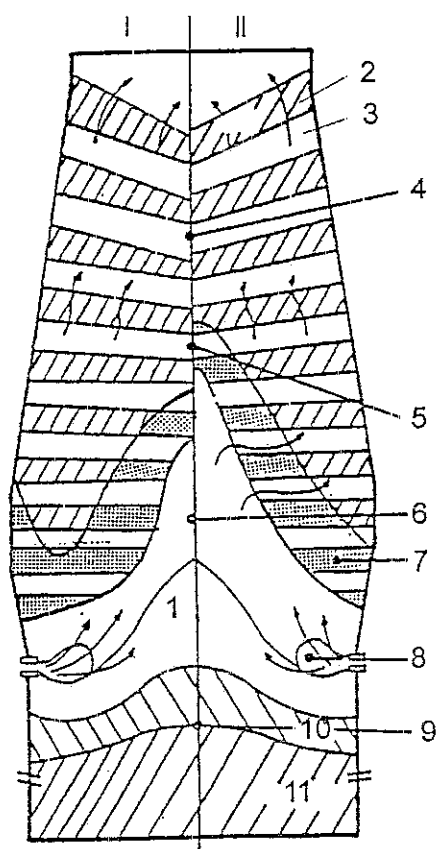


Рис. 1. Структура столба материалов в доменной печи при W-образной (I) и V-образной (II) формах зоны когезии.
 1 — зона неподвижного кокса (коксовый тотерман), 2 — железорудные материалы, 3 — кокс, 4 — зона твердых кусковых материалов, 5 — зона когезии, 6 — зона активного, подвижного кокса (эллипсоиды разрыхления); 7 — непроницаемые слои размягченных железорудных материалов в зоне когезии, 8 — зона циркуляции кокса (окислительная зона), 9 — горн, 10 — шлак, 11 — чугун

Нижняя часть коксового тотермана либо погружена в шлак и чугун и плавает в них (плавающий коксовый тотерман), либо опирается на лещадь (сидящий коксовый тотерман) печи. Зона твердых кусковых материалов при современной концепции загрузки доменных печей сформирована из слоев кокса и железорудных материалов, между которыми, из-за явления перколяции, образуются слои из смеси кокса и железорудной мелочи. Коксовые слои являются структурообразующими и их толщина и конфигурация определяют распределение рудной нагрузки по радиусу печи. Кроме того, слои кокса, благодаря повышенной газопроницаемости, по сравнению со слоями железорудных материалов, обеспечивают повышение газопроницаемости зоны кусковых материалов в доменной печи. Большая часть зоны твер-

дых кусковых материалов соответствует изотермической зоне печи, в которой завершается косвенное восстановление оксидов железа и возможно достижение равновесного состава газа в реакции восстановления железа из вюстита.

В зоне когезии железорудный материал переходит из твердого в пластичное и затем жидкое состояние, формируя непроницаемые для газа слои. В этой зоне газ, образовавшийся в горне при сгорании топлива и в реакциях прямого восстановления железа и других элементов, с температурой 1150-1300 °С проходит исключительно через так называемые “коксовые окна”, т. е. через единственные проницаемые для газа слои кокса.

В зоне подвижного кокса через пустоты между кусками кокса фильтруется поднимающийся вверх газ и стекающие вниз, образующиеся в зоне когезии, продукты плавки. Проницаемость этой зоны зависит от размеров кусков кокса и равномерности его движения.

При загрузке кокса в доменную печь происходит сегрегация кусков кокса по крупности, приводящая к увеличению в центральной зоне печи крупных кусков кокса. В доменной печи кокс теряет влагу, нагревается газом и в пределах изотермической зоны часть углерода кокса газифицируется в реакции: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$. Скорость движения кокса в зоне твердых кусковых материалов совпадает со скоростью движения всего столба шихты и составляет около 60 мм/мин [1].

Далее кокс входит в зону когезии, где слои кокса образуют “окна”, через которые проходит газ из горна. Из зоны когезии кокс попадает в зону подвижного или “активного” кокса (зона капельного орошения), где из-за повышенной скорости движения (около 100 мм/мин) слой кокса имеет повышенную порозность [1]. В этой зоне через слой кокса сверху фильтруется чугун и первичный шлак с повышенным содержанием FeO. Часть углерода кокса из поверхностных слоев его кусков расходуется при этом на восстановление железа из шлака и на растворение в чугуне. Прямое восстановление железа в доменной печи реализуется главным образом в этой зоне.

Основная часть кокса из зоны подвижного кокса, двигаясь с повышенной скоростью, аналогично сыпучим материалам в бункере, приходит в фурменные очаги и сгорает в них, циркулируя под воздействием высокой кинетической энергии струи дутья. Незначительная часть кокса из указанной зоны приходит в горн, формируя коксовый тотерман, где кокс медленно расходуется при взаимодействии с чугуном и шлаком и скорость его опускания составляет около 0,1 мм/мин [1]. Время пребывания кокса в коксовом тотермане составляет две-три недели, тогда как кокс, сгорающий в фурменных очагах пребывает в печи всего 4-7 ч.

По своему характеру, функции кокса, выполняемые им в доменной печи, разделяются на физические, химические и тепловые [1-4].

Выполняя физические функции кокс:

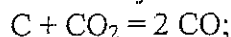
- обеспечивает проницаемость для газа столба шихты в зоне твердых кусковых материалов и в зоне когезии;
- обеспечивает проницаемость для газа и жидких продуктов плавки в зоне подвижного кокса;
- обеспечивает дренаж продуктов плавки в коксовом тотермане;
- поддерживает столб шихтовых материалов в печи, опирающийся на коксовый тотерман.

Таким образом, кокс в столбе шихты в доменной печи является своеобразным конструкционным материалом, обеспечивающим проницаемость этого столба и создающим для него опору. Выполнение этих функций кокса зависит исключительно от его физических свойств. **Никакой другой компонент доменной шихты не может заменить кокс в выполнении указанных физических функций.**

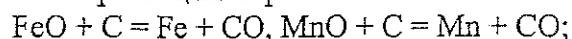
Выполняя химические функции углерод кокса:

- 1) образует восстановительный газ, окисляясь кислородом и парами воды дутья в фурменных зонах — $\text{C} + 0,5 \text{O}_2 = \text{CO}$, $\text{C} + 0,5 \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$;

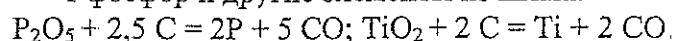
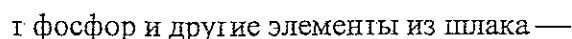
2) образует восстановительный газ, окисляясь углекислотой —



3) восстанавливает железо и марганец из первичных шлаков —



4) восстанавливает кремний из золы кокса и шлака —



Участвуя в этих реакциях, 1 кг углерода кокса образует 1,87 м³ СО.

Первая функция кокса может выполняться любыми вдуваемыми топливами, причем чем ниже отношение С/Н во вдуваемом топливе, тем больший объем восстановительного газа образуется при его сгорании в доменной печи.

Вторая химическая функция кокса может частично выполняться твердыми топливными добавками с повышенной реакционной способностью (коксовым орешком, антрацитом, каменным углем, нефтяным коксом), загружаемыми в доменную печь в узкую кольцевую зону колошника, соответствующую расположению рудного гребня.

Третья химическая функция кокса может частично выполняться твердыми восстановительными добавками, загружаемыми в доменную печь с шихтой (ферросилиций, шлаки производства ферросплавов, шунгит).

Тепловая функция кокса заключается в генерации тепла в фурменной зоне, где, сгорая, 1 кг углерода кокса выделяет около 10 МДж тепла. Тепло от сгорания кокса в современных условиях при отсутствии вдуваемых топлив составляет 2/3 или более от всего прихода тепла в печи. Одну треть тепла приносит горячее дутье [1]. Тепловую функцию кокса также в значительной мере могут выполнять вдуваемые топлива.

2. Основные характеристики качества кокса

Физические свойства

С учетом перечисленных функций, выполняемых коксом в доменной печи, самой главной характеристикой качества кокса является его механическая прочность, обеспечивающая сохранение первоначальных размеров и формы его кусков под воздействием давящих, истирающих и ударных нагрузок на них в доменной печи. Истирание или разрушение кусков кокса оказывает сильное отрицательное воздействие на проницаемость столба шихты и эффективность противоточного тепло- и массообмена в печи и отработку продуктов плавки.

Основные факторы, определяющие газодинамическое сопротивление столба шихты в зоне твердых кусковых материалов, входят в уравнение Эгона, которое обычно используется для оценки потерь напора в слое сыпучих материалов [3]:

$$(\Delta P/L) = 1,75[(1-\epsilon)/(\epsilon^3 De)](G^2/\rho), \quad (1)$$

где ΔP — падение давления в столбе материалов в расчете на 1 м его высоты, Па/м; L — высота столба материалов, м; G — расход газа, м³/с; De — эквивалентный диаметр кусков, м; ρ — плотность газа, кг/м³; ϵ — порозность слоя, м³/м³.

Самое большое влияние на потери напора в слое оказывает порозность слоя, а вторым по важности фактором является диаметр кусков материалов. Уменьшение порозности с 0,30 до 0,28 (на 2 % абс) приводит к увеличению потерь напора на 30 %. Уменьшение среднего размера кусков с 40 до 38 мм приводит к увеличению потерь напора в слое на 10 % [1].

С технологической точки зрения наиболее предпочтительным размером кусков кокса является 50 мм ± 5 или ± 10 мм. (В Японии средний размер кусков бункерного кокса составляет 50 мм при пределах 15–80 мм).

Механическая прочность кокса оценивается показателями холодной и горячей прочности, определяемых с использованием различных методик.

Физико-химические свойства кокса зависят от структурного состояния углерода, который в коксе находится частично в кристаллическом состоянии (имеет анизотропные свойства), а частично — в аморфном (имеет изотропные свойства). Степень кристаллизации углерода в коксе определяется в первую очередь составом угольной шихты и несколько увеличивается с увеличением температуры коксования [1].

Реакционная способность кокса определяется в значительной мере степенью кристаллизации углерода. С углекислотой в первую очередь реагирует аморфный углерод кокса, что уменьшает механическую прочность кусков кокса. Кристаллический углерод кокса практически не реагирует с углекислотой. Кокс с меньшей реакционной способностью, как правило, имеет более высокую механическую прочность в нижней части доменной печи.

Под зоной когезии при контакте с закисью железа железистых шлаков реагирует углерод поверхностных слоев кусков кокса, что уменьшает их размеры, но не влияет на их прочность. При этом степень кристаллизации углерода не оказывает существенного влияния на его газификацию в этом взаимодействии.

Химический состав кокса

Зола в коксе содержит обычно около 50 % SiO_2 и около 30 % Al_2O_3 . Содержание золы в коксе уменьшает приход тепла от горения кокса и увеличивает выход шлака и расход тепла на его нагрев. Увеличение содержания золы в коксе на 1 % приводит в результате к увеличению расхода кокса на 10 кг/т чугуна.

Щелочи (K_2O и Na_2O) повышают реакционную способность кокса, усиливая газификацию изотропной части углерода кокса и снижая, тем самым, механическую прочность кокса в нижней части печи. Кроме того, щелочи сублимируют из кокса при высоких температурах и затем осаждаются на футеровке печи, образуя настлы и способствуя разрушению футеровки.

Влажность кокса уменьшает приход углерода в печь с коксом, что требует обязательного оперативного контроля влажности загружаемого в печь кокса для исключения влияния колебаний влажности кокса на тепловое состояние печи.

Подводя итоги анализа функций кокса в доменной печи можно уверенно сказать, что главными функциями кокса в доменной печи являются физические функции и, следовательно, **главной характеристикой качества доменного кокса является определенный уровень механической прочности и крупности его кусков**, обеспечивающий стабильный, противоток газов с твердыми материалами и жидкими продуктами плавки и свободный выпуск чугуна и шлака из печи.

Остальные характеристики качества кокса, в том числе значительно влияющие на его расход и производительность печи (химический состав), могут варьировать в относительно широких пределах. Их оптимальные значения определяются в первую очередь экономическими критериями (себестоимость чугуна, выплаваемого с использованием кокса с различным химическим составом и, следовательно, с различной стоимостью).

3. Анализ поведения кокса в доменной печи

О поведении кокса в доменной печи и о влиянии его свойств на это поведение позволяют делать выводы результаты исследования и сопоставления качественных характеристик кокса, загружаемого в печь и кокса, извлекаемого из печи на уровне воздушных фурм. Для этого

применяют различные методы зондирования доменной печи на уровне фурм с отбором проб кокса и других материалов. Один из наиболее результативных методов зондирования разработан во Франции научно-исследовательским институтом черной металлургии (IRSID) и фирмой SOLLAC и нашел широкое применение при исследовании поведения кокса в доменных печах Европейских стран. Метод заключается в отборе цилиндрического керна, равного радиусу горна, из материалов, находящихся на горизонте фурм. Керн отбирается на остановке печи (спустя 3 ч после остановки) с помощью цилиндрической толстостенной трубы с внутренним диаметром 300 мм, вводимой в печь через фурменную амбразуру с помощью мощного гидравлического привода (рис. 2). Первое зондирование такого рода выполнено в конце 1984 г. на доменной печи № 2 (диаметр горна 11,2 м, производительность 5800 т/сут) фирмы SOLLAC [5]. После извлечения трубы из печи и ее наружного охлаждения водой трубу разрезали вдоль оси и исследовали гранулометрию и свойства кокса, а также продуктов плавки, по секциям трубы длиной 20 см. Фракции более 3 мм вручную разделяли на кокс, шлак и металлы; фракции менее 3 мм подвергали магнитной сепарации.

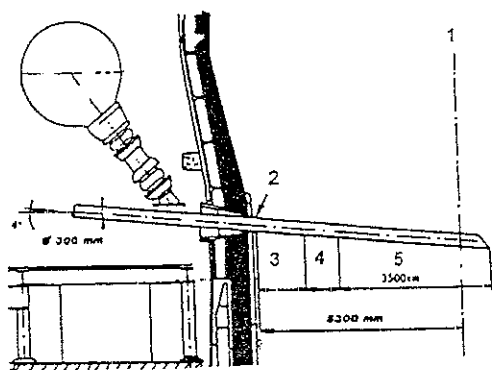


Рис. 2. Схема зондирования доменной печи № 2 фирмы SOLLAC в Фос-сюр-Мер для взятия керна материалов из горна по оси фурмы (протяженность зон указана в мм):
1 — ось доменной печи; 2 — торец фурмы;
3 — зона циркуляции; 4 — птичье гнездо;
5 — коксовый тотерман

Аналогичную, хотя и менее эффективную, методику зондирования горна печи на уровне фурм использовали для изучения поведения кокса в доменной печи специалисты Технологического центра чугуна и стали и металлургического завода фирмы "Kobe Steel" [6]. Использованный ими зонд представлял собой неохлаждаемую трубу диаметром 200 мм с карманами 0,3×0,12 м, расположенными на расстоянии 0,6 м друг от друга. В каждый карман при зондировании набиралось по 10–15 кг материалов. Пробу материалов из каждого кармана зонда разбирали вручную на кокс, металлы и шлак и детально исследовали.

В исследованиях на заводе в Фос-сюр-Мер в 1985–1986 гг. изучали гранулометрию кокса, его химический состав, прочность на сжатие и истирание, производили структурный и дифракционный анализ, а также и изучали структуру кокса с помощью электронного микроскопа.

Перед остановкой печи для зондирования по описанному методу на работающей печи через фурму отбирали пробы газа и продуктов плавки, а также измеряли температуру по радиусу печи с помощью водоохлаждаемого зонда (диам. 90 мм, длина вводимой в печь части зонда — 6 м) известной конструкции. Кроме того, измеряли величину усилия, с которым зонд вводили в печь до ее оси [5].

Изучение топографии керна вдоль его оси выявило следующую (рис. 3) структуру (от фурм к оси печи):

- зона циркуляции кокса (длиной около 1 м) с минимальным количеством мелких (менее 10 мм) фракций кокса;

- переходная зона между зоной циркуляции и коксовым тотерманом, имеющая длину от 0,4 до 1,0 м, в зависимости от условий доменной плавки. Содержит максимальное количество коксовой мелочи, а также корольки шлака и металла. Куски кокса в этой зоне имеют округлую форму. Часто встречаются плотные слипшиеся слои из кокса, шлака, металла и кок-

совой пыли. Данное (авторами методики) этой зоне имя "птичье гнездо" получило к настоящему времени широкое признание;

- коксовый тотерман, состоящий как из крупных кусков кокса, так и из коксовой мелочи. Содержание корольков чугуна и шлака в коксовом тотермане существенно меньше, чем в птичьем гнезде.

Расположение границ между указанными зонами относительно фурмы варьировало от эксперимента к эксперименту и определялось условиями плавки непосредственно перед остановкой печи, в первую очередь - расположением зоны когезии в печи. В случае низкого расположения корней зоны когезии перед остановкой печи, во время которой производили зондирование (эксперимент № 11 на рис. 3), в керне, непосредственно за птичьим гнездом, располагалась зона с полурасплавленными шихтовыми материалами в смеси с коксом и продуктами плавки [5].

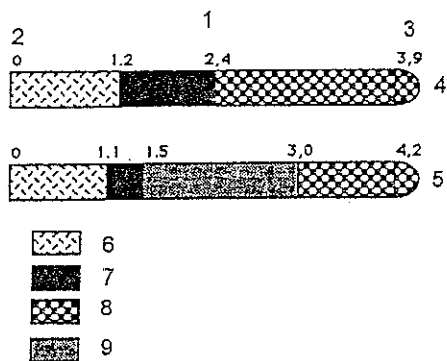


Рис. 3. Примеры структуры кернов, взятых из горна доменной печи:
1 — топография керна материалов;
2 — фурма; 3 — ось доменной печи,
4 — зондирование № 10, 5 — зондирование № 11; 6 — зона циркуляции; 7 — птичье гнездо, 8 — коксовый тотерман; 9 — зона когезии

Крупность кусков кокса по радиусу горна

При достаточно широком варьировании размеров кусков кокса в различных кернах, взятых из печи в различное время, наблюдается, тем не менее, общая тенденция распределения размеров кусков кокса по радиусу горна (рис. 4).

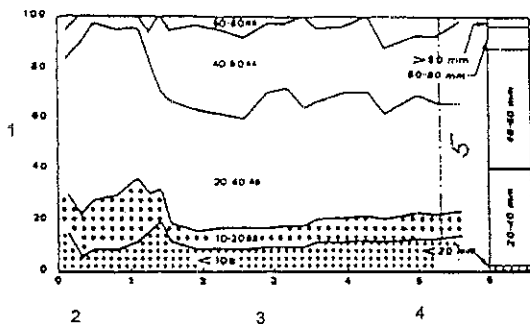


Рис. 4. Распределение кусков кокса разной крупности по длине керна (зондирование 11.09.1985):
1 — кумулятивный % фракций кокса,
2 — фурма; 3 — радиус горна, м; 4 — ось печи; 5 — распределение по фракциям кусков кокса, загружаемого в печь

В зоне циркуляции более 85 % кокса по массе представлено кусками крупностью 10–40 мм. Крупные куски кокса (60–80 мм) полностью отсутствуют, а доля фракции <3 мм в этой зоне практически постоянная и самая низкая по радиусу горна.

В птичьем гнезде значительно увеличивается доля коксовой мелочи (фракции кокса <20 мм) и одновременно увеличивается доля крупных кусков (более 40 мм), средний размер кусков кокса также увеличивается.

В коксовом тотермане доля фракции кокса <10 мм (10–15 %) практически не изменяется до центра печи и также мало изменяется средний размер кусков кокса, который имеет здесь максимальное значение (см. рис. 4).

Максимальное уменьшение среднего размера кусков кокса от колошника до фурм наблюдается в зоне циркуляции. В значительно меньшей мере куски кокса уменьшаются в размере в центральной зоне печи. Степень уменьшения размера кусков кокса в этой зоне незначительно

варьировала во времени в зависимости от условий работы доменной печи и практически не изменялась при применении коксов значительно отличающихся по качеству (рис. 5).

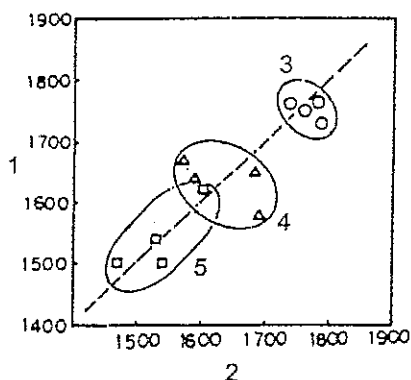


Рис. 5. Зависимость между оценочными температурами зон, из которых отобраны куски кокса и коксовая мелочь:

1 — оценочная температура коксовой мелочи; 2 — оценочная температура кусков кокса; 3 — зона циркуляции; 4 — внутренняя часть коксового тотермана; 5 — центральная часть коксового тотермана

При зондировании по методике ИРСИД доменной печи (рабочий объем 3594 м^3 , диаметр горна $13,6 \text{ м}$) на заводе в Швейцарии фирмы "Thyssen Stahl AG" во время ее остановки пробы кокса отбирали по радиусу горна на расстоянии до 4 м от горца фурмы [7]. Распределение мелких фракций кокса ($<6,3 \text{ мм}$) по радиусу хорошо согласуется с данными зондирования печи в Фос-сюр-Мер. Мелкие фракции в минимальном количестве находили в зоне циркуляции кокса, их максимальное содержание наблюдали сразу за зоной циркуляции, а затем содержание коксовой мелочи снижалось в направлении к центру коксового тотермана. При этом минимальное количество коксовой мелочи в зоне циркуляции наблюдали при работе без вдувания пылеугольного топлива, а максимальное количество коксовой мелочи за зоной циркуляции (в пичьем гнезде) наблюдали при работе с вдуванием угольной пыли и при использовании кокса с рудного двора. Минимум фракции кокса $>20 \text{ мм}$ и минимальный средний размер кусков кокса также приходится на зону пичьевого гнезда.

В экспериментах японских исследователей на заводе фирмы "Kobe Steel" (доменная печь № 3, рабочий объем 1845 м^3) основное внимание было сконцентрировано на анализе причин появления в печи фракции кокса $<3 \text{ мм}$ [6]. Распределение содержания этой фракции в коксе по радиусу горна совпадает с распределением коксовой мелочи ($<20 \text{ мм}$), полученным французскими исследователями (см. рис 4), наличием максимума концентрации мелочи и снижением ее концентрации к центру печи. Практически полное отсутствие фракции $<3 \text{ мм}$ в зоне циркуляции естественно объясняется легкостью частиц кокса такого размера и высокой кинетической энергией струи дутья. Расположение максимума концентрации фракции $<3 \text{ мм}$ ближе к центру тотермана объясняется приходом этой мелочи с коксом из шахты и из зоны подвижного активного кокса.

Для объяснения происхождения тонкой фракции кокса ($<3 \text{ мм}$) в коксовом тотермане изучили зависимость размеров кажущихся кристаллитов углерода в коксе от температуры, при которой этот кокс подвергали термообработке. Затем по размерам кристаллитов углерода в отобранных из горна кусках кокса и в коксовой мелочи оценили температуру, при которой они находились в печи. Сопоставление этих температур для кусков кокса и коксовой мелочи, отобранных из различных радиальных зон горна, показало линейную зависимость (см. рис 5).

Такой анализ позволил заключить, что подавляющее большинство коксовой мелочи (фракция $<3 \text{ мм}$) в коксовом тотермане на горизонте фурм образовалось в шахте или в зоне подвижного кокса под зоной когезии [6].

Качество кокса оказывает влияние на уменьшение размера его кусков в наибольшей мере в зоне циркуляции и в пичьем гнезде. По результатам французских исследователей [5] изменение качества кокса практически не оказывало влияния на средний размер кусков кокса в коксовом тотермане (рис. 6)

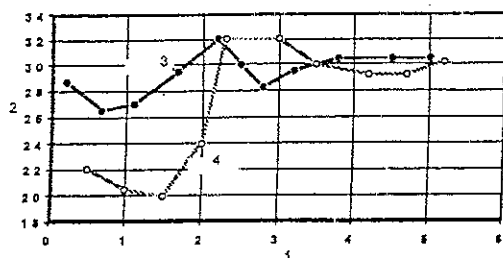


Рис. 6. Влияние качества кокса на уменьшение среднего размера его кусков в различных зонах по радиусу печи:
 1 — расстояние от торца фурмы, м, 2 — средний размер кусков кокса, мм, 3 — кокс А (очень высокого качества), 4 — кокс В (низкого качества)

По результатам нескольких зондирований печей установили наличие тех же зон, какие были найдены французскими исследователями (зона циркуляции, пичье гнездо, коксовый тотерман). Усредненные данные нескольких зондирований почти полностью совпадают с результатами исследований на доменной печи № 2 в Фос-сюр-Мер.

С целью изучения влияния на крупность кокса в горне вдувания пылеугольного топлива на доменных печах № 1–3 “BaoShan Iron and Steel Corporation Ltd.” были проведены зондирования горна с отбором проб кокса во время остановки печей [9]. Расход угля на этих печах перед остановками составлял 230, 170–175 и 200–210 кг/т соответственно. Типичная картина распределения крупности кусков кокса на горизонте фурм по результатам зондирования, проведенного по 3 раза на каждой из печей, качественно повторяет результаты исследований, обсужденных выше (рис. 7).

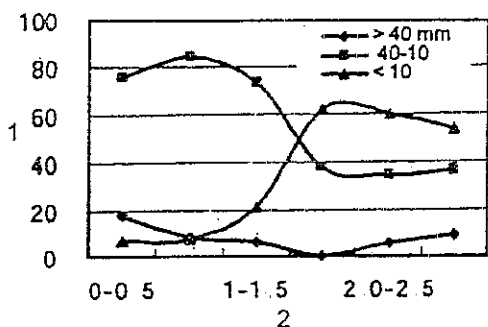


Рис. 7. Типичное распределение различных фракций кокса по радиусу горна на уровне фурм (усредненные результаты зондирования печей в Китае):
 1 — содержание фракций кокса, %, 2 — расстояние от фурмы, м

Прочность кокса

Механическую прочность кусков кокса из кернов (крупностью 19–21 мм) оценивали по выходу фракции +10 мм после вращения пробы (600 оборотов) в вертикальном I-образном цилиндрическом барабане, применяемом в стандартном методе определения горячей прочности кокса (показателя CSR). Минимальную прочность имел кокс из зоны циркуляции.

Оценка прочности кокса на раздавливание показала, что минимальную прочность (почти в 2 раза меньше прочности загружаемого кокса) имел кокс из зоны циркуляции. Кокс из

птичьего гнезда и кокс из большей части зоны коксового тотермана имел прочность на 15–20 % ниже прочности загружаемого кокса, а в центре коксового тотермана прочность кокса даже превышала прочность исходного кокса.

Сравнение прочности кокса, определяемой по описанной выше методике, из зон коксового тотермана и циркуляции с прочностью кокса, загружаемого в печь, и с прочностью этого же кокса, обработанного углекислотой при температуре 1100 °С (показатель горячей прочности кокса CSR), показало, что в доменной печи происходит существенно меньшее снижение прочности кокса, чем в процессе его высокотемпературной газификации, проводимой при определении показателя горячей прочности кокса CSR (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение механической прочности кокса, отобранного из печи, и исходного кокса, подвергнутого газификации по стандартной методике [5]

Прочность кокса (выход фракции >10 мм)			
кокс, отобранный из фурмы		кокс, загружаемый в печь	
коксый тотерман	зона циркуляции	до газификации	после газификации
83,5	76,5	85,1	57,1
83,0	77,0	—	58,0
82,4	75,0	85,3	59,4
81,0	77,0	86,5	62,1

Полученные данные свидетельствуют о том, что либо методика оценки горячей прочности кокса оказывает более разрушительное воздействие на кокс, чем условия в доменной печи, либо механизм разрушения кокса в доменной печи существенно отличается от механизма, который работает при оценке горячей прочности кокса.

Химический состав кокса

Простая оценка содержания золы в коксе показала, что в некоторых зонах по радиусу горна оно превышает 25 %, особенно за пределами зоны циркуляции (в птичьем гнезде), где количество продуктов плавки было максимальным. Это увеличение содержания золы в кусках кокса из этих зон связано с проникновением чугуна и шлака в поверхностные поры кусков. Скорректированное содержание золы в коксе с учетом баланса шлака и металла незначительно превышает содержание золы в загружаемом коксе и оно практически одинаково в кусках кокса по всему радиусу горна.

Изучение образцов кокса с помощью электронного микроскопа отчетливо показало загрязнение поверхности кокса шлаком. При малом увеличении видна неровная и грязная поверхность кокса. При большом увеличении структура углерода кокса кажется полностью разрушенной и покрыта мельчайшими каплями силиката калия. Минералогический состав золы кокса на горизонте фурм отражает химические реакции, происходящие в нижней части печи, в частности перенос кремния и поведение щелочей [5].

Особенно ярко это проявляется в содержании щелочей в коксе. Кокс из зоны циркуляции и птичьего гнезда (на расстоянии 1,0–1,5 м от фурмы) практически не содержит щелочей. Содержание K_2O в коксе этой зоны даже ниже, чем в загружаемом коксе. За пределами этой зоны содержание K_2O резко возрастает и в коксе из зоны коксового тотермана оно достигает 25 % и выше. Аналогичная тенденция наблюдалась и в содержании щелочей в шлаке. Характер распределения содержания щелочей в коксе по радиусу горна является следствием распределения температуры по радиусу. При высокой температуре в зоне циркуляции щелочи

практически полностью испаряются, а в центральной зоне печи пониженная температура способствует их концентрации на конденсированных фазах — в коксе и в шлаке.

Это явление подчеркивает важность создания структуры коксового готермана с высокой порозностью, обеспечивающей успешный вывод щелочей из печи со шлаками во время выпуска. При низкой проницаемости коксового готермана затрудняется дренаж шлака и увеличивается масса циркулирующих в печи щелочей.

Структура кокса

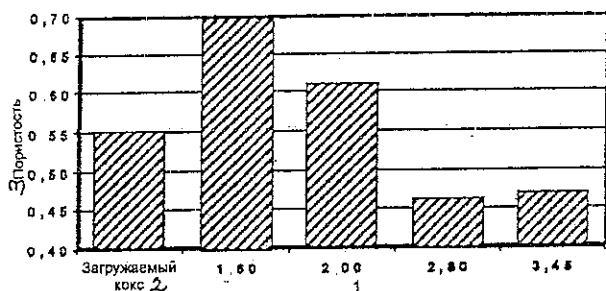


Рис. 8. Изменение пористости кусков кокса по радиусу горна на уровне фурм.

1 — расстояние от фурмы, м; 2 — пористость загружаемого кокса; 3 — пористость, доли единицы

Автоматический анализ полированных образцов кокса под микроскопом в отраженном свете показал значительное изменение пористости кокса по радиусу горна (рис. 8). Максимальная пористость кокса наблюдается в пичьем гнезде и непосредственно за ним. В центральной части коксового готермана пористость кокса даже меньше, чем у загружаемого, что объясняется, вероятно, стабилизацией кокса при его опускании в печи. Увеличение пористости кокса вблизи зоны произошло не за счет образования новых пор, а за счет увеличения размеров существовавших пор в исходном коксе. Средний размер пор в загруженном коксе составлял 60 мкм, а в

коксе из зоны циркуляции — 90 мкм [5]

Результаты изучения пористости кусков кокса по радиусу горна хорошо соответствуют результатам измерения прочности кокса на раздавливание. Более пористый кокс имел меньшую прочность на раздавливание.

Изучение распределения анизотропной текстуры в углеродной матрице кокса показало, что оно претерпевает различные изменения во время опускания кокса от колошника до горна в зависимости от радиального расположения кокса в печи (табл. 2) [5].

Таблица 2. Распределение текстуры углерода кокса из различных зон горна на уровне фурм

Текстура	Загружаемый кокс	Кокс из зоны циркуляции	Кокс коксового готермана
Изотропная	12	10	5
Мелкомозаичная	60	56	45
Грубомозаичная	5	12	18
Распльвчатая	23	22	32

Общий вывод из этого исследования заключается в том, что кокс на уровне фурм содержит больше анизотропных текстур (значит менее реакционных), чем исходный кокс. Наибольшей реакционной способностью обладают изотропные и мелкомозаичные текстуры. Грубомозаичная текстура имеет низкую реакционную способность, а распльвчатая текстура углерода имеет промежуточную реакционную способность, несмотря на ее высокую анизотропию.

Распределение металла и шлака по радиусу печи

Капли металла (менее 5 мм) распределены почти равномерно по всему радиусу от фурмы до оси печи. Шлак практически отсутствует в зоне циркуляции, а на расстоянии 1,5 м от фурмы и до центра горна шлак распределен почти равномерно по радиусу горна. Размеры кусков кокса и содержание мелочи в нем определяют проницаемость коксового готермана и, следовательно, определяют дренаж жидких продуктов плавки в нем. Это нашло подтверждение в корреляционной зависимости между количеством корольков чугуна и шлака и количеством фракции кокса <3 мм.

Состав чугуна значительно изменяется по радиусу горна. Это относится в первую очередь к содержанию кремния, которое в пределах зоны циркуляции изменяется от 8 до 2 %, а затем, в коксовом готермане, вплоть до центра горна оно остается на уровне 0,4 %, близком содержанию кремния в чугуне на выпуске. Повышенное содержание кремния в зоне циркуляции объясняется восстановлением его в этой высокотемпературной зоне печи в период от остановки печи до зондирования. Восстановление кремния происходит из золы кокса с образованием монооксида кремния, что подтверждается зависимостью между содержанием кремния в корольках чугуна в фурменной зоне и степенью газификации SiO_2 из золы кокса (рис. 9), рассчитанной по "истинному" содержанию золы (минеральные составляющие за вычетом шлака и металла в коксе) [5].

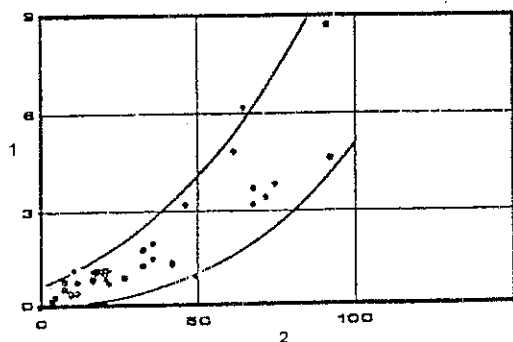


Рис. 9. Зависимость содержания кремния в чугуне от степени газификации SiO_2 из золы кокса

1 — содержание Si в чугуне, %, 2 — степень газификации SiO_2 из золы кокса, %

Аналогичные данные о поведении щелочей и кремнезема золы кокса при термической обработке (рис. 10) получены в работе [24]. Как видно из рис. 10, кремнезем золы кокса помимо перехода в газовую фазу в виде SiO , расходуется еще и на образование карбида кремния, которое начинается при температурах выше 1300°C .

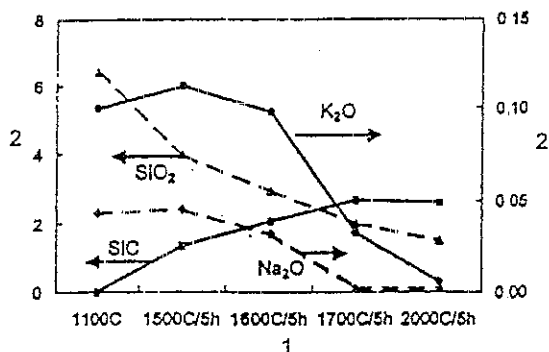


Рис. 10. Изменение состава золы кокса при его высокотемпературной обработке: 1 — температура, ($^\circ\text{C}$)/время выдержки, ч, 2 — содержание в коксе, %

Таким образом, при опускании кокса в доменной печи от колошника до горна происходят следующие изменения качественных характеристик кокса:

- уменьшается средний размер кусков кокса и это уменьшение наблюдается преимущественно в зоне циркуляции и в птичьем гнезде, а в центральной зоне печи уменьшение размера кусков кокса незначительно.

- непосредственно за зоной циркуляции образуется скопление большого количества мелких фракций кокса.

- пористость кокса в центральной зоне печи практически не изменяется, но в зоне циркуляции она увеличивается почти вдвое по отношению к пористости исходного кокса.

- механическая прочность кокса существенно уменьшается в зоне циркуляции и незначительно — в остальной части радиуса горна.

- содержание щелочей в коксе зоны циркуляции снижается, но оно значительно увеличивается в коксе центральной зоны печи.

- в зоне циркуляции значительная часть кремнезема золы кокса газифицируется за счет образования и возгонки монооксида кремния, из которого происходит восстановление кремния и переход его в металл.

4. Механизм разрушения кокса в печи

Факторы, влияющие на разрушение кокса

Реакция газификации кокса считается основной причиной уменьшения прочности кокса в доменной печи. Однако в условиях противоточного массообмена в доменной печи реакция газификации кокса и реакции восстановления оксидов железа водородом и СО протекают одновременно и кинетика этих реакций взаимосвязана. В конечном итоге газификация кокса в шахте доменной печи лимитируется количеством газообразных окислителей (CO_2 и H_2), которые образуются в реакциях косвенного восстановления оксидов железа шихтовых материалов. Это количество соответствует окислению 25–30 % углерода независимо от действительной скорости реакции и времени реагирования.

В условиях доменной печи более важным фактором, определяющим объем газификации кокса, является температурный порог начала этой реакции, который определяет температуру изотермической зоны и эффективность восстановительных процессов в печи. Этот факт неоднократно подтвержден результатами экспериментального определения температурного профиля по высоте печи.

В лабораторных условиях исследовали влияние на разупрочнение кокса процесса газификации при одновременном восстановлении оксидов железа [5]. Эксперименты проводили в противоточном реакторе при температуре 950 °С с использованием газовой четырехкомпонентной смеси (CO , CO_2 , H_2 , H_2O). Параллельно изучали влияние на разупрочнение кокса присутствия щелочей. О разупрочнении кокса судили по выходу мелочи (–2 мм) после барабанных испытаний кокса. Количество образующейся мелочи после барабанных испытаний хорошо коррелируют с потерей массы кокса в реакции газификации.

Щелочные металлы в частности калий являются катализаторами реакции газификации. Экспериментально установлено, что увеличение содержания калия в коксе от 0,3–0,4 % до 1,5–4,3 % снижает температурный порог начала реакции газификации на 20–250 °С, в зависимости от природы угольной шихты, использованной для получения кокса. В максимальной степени щелочи снижают этот порог у кокса, полученного из шихты, содержащей 40 % углей с повышенным содержанием летучих веществ. В меньшей мере они влияют на кокс из хороших коксующихся углей со средним содержанием летучих веществ.

На температурный порог начала газификации формованного кокса (800 °С) щелочи не оказывают влияния.

Непосредственного прямого влияния на прочность кокса при температурах изотермической зоны щелочи не оказывают. Однако при высоких температурах калий может проникать в углеродную матрицу и снижать прочность кокса. Так при 1200 °С содержание калия в изотропной и мозаичной текстурах углерода увеличилось с 0,07 % до 0,7 и 0,25 % соответственно. Испытания прочности кокса на сжатие при температуре 1500 °С в присутствии паров калия показали снижение прочности на сжатие с 26 до 17 МН/м², а модуль упругости кокса снизился с 1540 до 1020 МН/м². Снижение прочности кокса на сжатие при высокой температуре происходит прямо пропорционально концентрации паров калия [5].

Температурный шок практически не оказывает влияния на прочность кокса.

Механизм разукрупнения кокса в доменной печи

В шахте доменной печи кокс подвергается истиранию и газификации (в изотермической зоне). Влияние реакции газификации на разупрочнение кокса определяется не только количеством образующихся в шахте окислителей, но и режимом самой реакции.

Если скорость газификации лимитируется скоростью самой химической реакции, то газификация протекает во всем объеме куска кокса и оказывает влияние на прочность всего куска.

Если газификация лимитируется диффузией окислителей в поры куска, то реакция протекает в поверхностном слое куска кокса, который может газифицироваться на 90 %. В этом случае ядро куска сохраняет свои исходные прочностные характеристики, а разукрупнение куска идет за счет образования мелочи из поверхностного слоя. В этом случае уменьшение среднего размера куска кокса с исходным размером 50 мм не превышает 3 мм.

В доменной печи, в зависимости от условий плавки и свойств кокса процесс разукрупнения его в шахте идет с большим или меньшим участием обоих рассмотренных механизмов.

На основании выше сказанного М. Helleisen, R. Nicolle, J.M. Steiler и другие [5] делают вывод, что любые условия, способствующие снижению температурного порога начала газификации (кокс с повышенной реакционной способностью, наличие щелочей и т. п.), благоприятствуют протеканию реакции газификации в кинетическом режиме и, тем самым, приводят к разупрочнению куска кокса в большей части его объема.

По мнению автора данной работы, это противоречит положению о влиянии кинетического и диффузионного режима реакции газификации на ее проникновение вглубь куска кокса. Снижение температурного предела начала реакции газификации должно способствовать переводу этой реакции в диффузионный режим, а повышение температурного предела — в кинетический.

Ниже зоны, где происходит газификация кокса, термическое и химическое воздействие на кокс определяется его радиальным расположением в печи.

В зоне циркуляции в результате термического шока, окисления и больших ударных нагрузок на кокс идет его разрушение с образованием большого количества мелочи, часть которой уносится газом в зоны с низкими скоростями газа. Воздействие щелочей на прочность кокса определяется их количеством и текстурным составом кокса, зависящим от угольной шихты для его производства. При приходе кокса в зону циркуляции щелочи испаряются под воздействием высокой температуры.

В коксовом готермане отсутствуют ударные нагрузки и температура значительно ниже. Здесь разукрупнение кокса происходит в основном за счет его поверхностного слоя, углерод которого окисляется оксидом железа шлака или растворяется в чугуна. Ядро куска кокса почти полностью сохраняет свойства исходного кокса.

Таким образом, разукрупнение кокса в доменной печи определяется [5]:

- режимом газификации кокса, его горячей прочностью и текстурным составом (анизотропией углерода);

- способностью кокса сопротивляться воздействию щелочей (текстурный состав кокса) и щелочной нагрузкой (приходом щелочей в печь);

- истираемостью кокса, которая определяет образование коксовой мелочи.

Большое влияние на разукрупнение кокса в доменной печи оказывает количество вдуваемого пылеугольного топлива [9]. По результатам зондирования горна доменных печей в Китае увеличение расхода ПУТ от 180 до 230 кг/т приводит к уменьшению среднего размера кусков кокса в горне на 10 мм.

Исследования, проведенные в Японии [6] путем изучения текстуры отобранных из горна образцов кокса и оценки потери веса за счет газификации углерода по содержанию золы, показали, что газификация кокса в доменной печи происходит главным образом в диффузионном режиме и локализуется, таким образом, в поверхностных слоях кусков кокса (рис. 11). Внутренняя часть кусков в пределах 0,8 безразмерного радиуса остается нетронутой процессом газификации

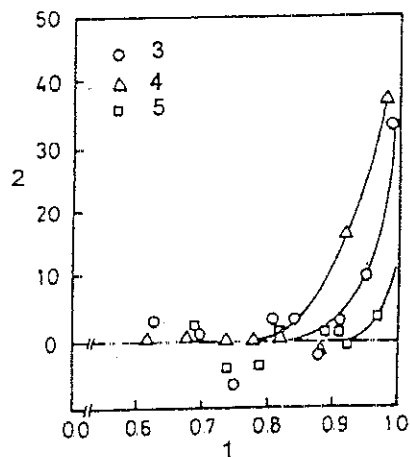


Рис. 11. Распределение потери веса в реакции газификации по радиусу кусков кокса, отобранных из горна. 1 — относительное расстояние от центра куска; 2 — потеря веса, %; 3 — зона циркуляции; 4 — внутренняя часть коксового тотермана; 5 — центральная часть коксового тотермана

Микроскопный анализ текстуры кусков кокса и коксовой мелочи из различных радиальных зон горна показал, что газификация кокса уменьшается от периферии к центру печи. В наибольшей мере оказались подверженными газификации самые мелкие фракции кокса. Это говорит в первую очередь о том, что причиной их происхождения является разупрочнение поверхностных слоев кокса в процессе газификации

По мнению Т. Камидо, Н. Ивакара, Я. Кигучи и Т. Ябата, количество углерода, расходуемого в реакции газификации в доменной печи определяется температурными условиями в печи, изменяется в узких пределах и не зависит от реакционной способности кокса, т. е. средняя величина потери массы кокса в реакции газификации является величиной постоянной [6].

Предложенная модель газификации кусков кокса с различной реакционной способностью позволяет сделать вывод, что реакция газификации в куске кокса с низкой реакционной способностью реализуется в большем объеме куска и ослабляет более глубокий поверхностный слой куска. В куске кокса с высокой реакционной способностью эта реакция протекает в более тонком поверхностном слое и вызывает образование меньшего количества мелочи в результате разупрочнения более тонкого поверхностного слоя куска. Этот вывод подтверждается исследованиями А. Касай, Ю. Матсуи и М.

Шимидзу [11], согласно результатам которых образование коксовой мелочи в доменной печи происходит в основном в результате ослабления поверхностного слоя кусков кокса после реакции газификации, причем увеличение температуры, при которой идет газификация углерода кокса, уменьшает выход мелочи (рис. 12). Результаты получены при испытаниях кокса в I-образном барабане (диам. 130 мм, высота 700 мм, 600 оборотов за 30 ми). Испытывали также кокс после его реакции с расплавленным железистым шлаком. Как видно, газификация кокса в его реакции с расплавленным железистым шлаком практически не приводит к образованию мелочи.

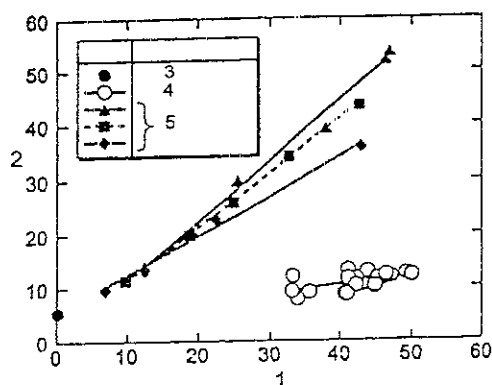


Рис. 12. Влияние химических реакций на выход коксовой мелочи после барабанных испытаний: 1 — потеря массы кокса в реакциях, %; 2 — выход мелочи (<3 мм), %; 3 — исходный кокс; 4 — реакция с расплавленным FeO; 5 — реакции с CO₂ при температурах 1100 °C, 1300 °C и 1400 °C

Влияние реакционной способности кокса на его разрушение в доменной печи после реакции газификации исследовали в экспериментах на горячем стенде с одной фурмой. В экспериментах использовали три типа кокса с различной реакционной способностью (индекс RI, газификация в токе CO_2 при 1100°C) и различной холодной прочностью (индекс DI 150/15 после испытаний кокса в барабане LIS). Исследовали куски кокса, отобранные из фурменной зоны. Исследования показали, что в коксе с повышенной реакционной способностью реакция газификации углерода концентрируется в поверхностном слое, а в коксе с пониженной реакционной способностью она захватывает более глубокие слои куска (рис. 13).

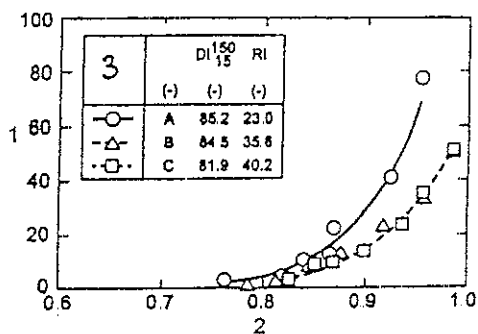


Рис. 13. Распределение степени газификации углерода по радиусу кусков кокса с различной реакционной способностью (RI) и барабанной прочностью (DI 150/15):

1 — степень газификации углерода кокса, %, 2 — относительное расстояние от центра куска, доля радиуса (r/r_0), 3 — номер кокса

Экспериментальные исследования накопления в коксовом тотермане коксовой мелочи, образующейся в шахте печи, выполненные путем загрузки коксовой мелочи на колошник в различные кольцевые зоны, показали, что для обеспечения высокой проницаемости тотермана необходимо уменьшать образование коксовой мелочи в центральной зоне печи с радиусом 0,25 радиуса колошника.

Приведенные выше результаты и выводы японских исследователей противоречат выводам работы [5].

Такая оценка механизма разукрупнения кокса в результате реакции газификации послужила основанием для предпочтительного использования кокса с повышенной реакционной способностью, но с высокой прочностью на растяжение. Это дает основание для использования в шихте для коксования большей доли дешевых углей с повышенным содержанием летучих, имеющих высокую реакционную способность [6].

5. Показатели качества кокса и методы их определения

Как следует из предыдущего, основными показателями качества кокса являются показатели его механической прочности и гранулометрический состав. В настоящее время практически во всех странах механическая прочность металлургического кокса оценивается путем проведения барабанных испытаний. Наиболее распространенным методом испытаний холодной прочности кокса является используется барабан MICUM, имеющий размеры длина 1000 мм, диам. 1000 мм и четыре внутренние полки по 100 мм, расположенные вдоль образующей цилиндра через 90° по окружности барабана. Для испытаний отбирается представительная проба массой 50 мм крупностью >50 мм. После вращения барабана со скоростью 25 об/мин в течение 4 мин определяется выход классов >40 мм (показатель M40) и <10 мм (показатель M10) [12].

Во Франции и в ряде других стран используют барабан MICUM для определения холодной прочности и истираемости (твердости) кокса по методике, разработанной Французским научно-исследовательским институтом черной металлургии (IRSID). По этой методике отбирается представительная проба кокса массой 50 кг крупностью >20 мм. После вращения барабана со скоростью 25 об/мин в течение 20 мин определяется выход класса >40 мм (показатель I40) и класса <10 мм (показатель I10). При определении выхода указанных классов используют сита с круглыми отверстиями.

Барабанные испытания кокса в соответствии со стандартом США ASTM D-3402 проводятся в барабане диам. 914 мм, длиной 457 мм с двумя полками высотой 51 мм вдоль образующей цилиндра, расположенные через 180° [13]. Для испытаний используется проба сухого кокса массой 9,9 кг крупностью 51–76 мм (размер отверстий в грохоте). После вра-

щения в барабане (1400 оборотов со скоростью 24 оборота в минуту) путем рассева на грохотах с квадратными отверстиями определяется выход фракции $>25,4$ мм в процентах (показатель стабильности кокса) и фракции $> 6,5$ мм (показатель твердости кокса) [10]

В Японии испытания кокса на холодную прочность производятся в барабане диаметром 1500 мм и длиной 1500 мм. Для испытаний используется проба кокса массой 10 кг и крупностью 50 мм. Определяются два показателя D 30/15 и D 150/15. Первый определяется выходом фракции > 15 мм (сита с квадратной ячейкой) после 30 оборотов барабана (15 оборотов/мин), второй - выходом фракции > 15 мм после 300 оборотов барабана с той же скоростью.

Разработанный в 70-х годах на фирме "Nippon Steel Corporation" [1] метод испытаний горячей прочности кокса (показатель CSR) и его реакционной способности (показатель CRI) с начала 80-х годов начал широко применяться во многих странах мира. Метод принят в качестве стандартного в США (ASTM D-5341) [14] и в настоящее время применяется на ряде металлургических компаний России (ОАО "НЛМК", ОАО "Северсталь" и др.) Для испытаний по специальной методике отбирается представительная проба сухого кокса массой 200 г крупностью 19x22 мм (размер ячеек в грохоте), которая сначала подвергается высокотемпературной обработке в токе CO_2 , а затем, после охлаждения в азоте, пробу вращают в вертикальном цилиндрическом барабане со скоростью 20 оборотов в минуту в течение 30 мин [1]. Потеря массы кокса (%) в результате реакции газификации является показателем реакционной способности (CRI), а выход фракции $>9,5$ мм после барабанных испытаний (%) является показателем горячей прочности (CSR).

До разработки этого метода в Японии использовали показатель реакционной способности RI, определяемый как % потери массы кокса после обработки пробы в токе CO_2 при температурах от 950 до 1100 °С.

6. Оценка характеристик качества кокса по составу угля и условиям коксования

За последние 50 лет с момента образования в июле 1952 г. Европейского объединения угля и стали в Европе проведено множество исследований, нацеленных как на совершенствование техники и технологии коксования, так и на повышение качества кокса [15]. Исследования первых десятилетий акцентировали внимание на зависимости качества получаемого кокса от свойств коксующихся углей, применяемых в шихте. В 80-х годах исследования с применением электронной микроскопии позволили сформулировать понятие базисной структурной единицы кокса, которая имела локальную молекулярную ориентацию, зависящую от условий коксования и угольной шихты. Многочисленные исследования, направленные на оптимизацию угольной шихты при допущении об аддитивности свойств углей при их смешивании, не привели к успеху. Взаимодействия между различными углями при коксовании не приводили к получению коксов с аддитивными свойствами. Таким образом, единственным средством оптимизации угольной шихты, по мнению Европейского объединения угля и стали, являются опытные спекания кокса в пилотных установках. Они позволяют выявлять влияние на качество кокса, как свойств угля, так и условий коксования.

Оценка качества кокса только путем определения механической прочности его в барабанах МИКУМ или ИРСИД недостаточна для адекватного суждения о поведении кокса в доменной печи. Оценка горячей прочности кокса по методике, разработанной Nippon Steel Corporation (CSR) и этих испытаниях сразу же выявила влияние на горячую прочность большого числа факторов. Например, состав золы кокса оказывает влияние на его реакционную способность. Значительное влияние на горячую прочность оказывает плотность укладки угольной шихты в печи. Основными технологическими мероприятиями, способствующими повышению горячей прочности кокса, которые находят применение в последние годы, являются [15]:

- совершенствование загрузки угольной шихты за счет ее подогрева и подсушки, частичного брикетирования и уплотнения перед загрузкой;
- изучение распределения плотности загрузки шихты внутри печи;
- разработка физических и математических моделей загрузки.

Многочисленные исследования, нацеленные на разработку механизма управления качеством кокса при его производстве, привели к получению некоторых результатов, позволяющих прогнозировать качественные характеристики кокса в зависимости от используемых углей и параметров технологии коксования. Проведенные в Австралии исследования позволили установить статистическую зависимость между характеристиками угля и показателем стабильности получаемого из них кокса [16]. Исследовали зависимость между отношением реакционных (R) и инертных (I) фазовых составляющих угольной шихты и стабильностью получаемого из него кокса:

$$(R/I) = (100 \times R) / [(100 - R) \cdot (VM \cdot Ro)], \quad (2)$$

где R — доля реакционных фаз, определяемая по уравнению (3); VM — содержание летучих веществ в угольной шихте; Ro — индекс отражательной способности угольной шихты.

Под реакционными фазами априори принимали сумму фаз:

$$R = V + E + (1/3) SF + (1/X) PC, \quad (3)$$

где V — виринит; E — экзинит; SF — полуфузинит; PC — нефтяной кокс.

Изменение доли нефтяного кокса X в уравнении (3) во время исследований позволяло добиваться хорошего соответствия между индексом (R/I) и показателем стабильности кокса.

Полученную зависимость между индексом (R/I) и показателем стабильности кокса использовали для определения базовой стабильности кокса, которую затем корректировали с учетом крупности угольной шихты, ее пластичности, содержания летучих веществ в нефтяном коксе и времени коксования. Результаты моделирования стабильности кокса коррелируют с измеренной стабильностью кокса, получаемого в одной коксовой печи с коэффициентом корреляции 0,77 (число измерений 136).

Учитывая, что поступающие на коксование угли не всегда сопровождаются полными характеристиками, необходимыми для моделирования, использовали метод ящичных испытаний. Испытываемую шихту с плотностью 830 кг/м³ помещали в металлический ящик размером 400×240×500 мм. Ящик с шихтой помещали на под печи со стороны выдачи кокса на расстоянии 4–5 м от двери. После этого печь загружали шихтой и проводили коксование по принятой технологии. После выгрузки и тушения кокса определили стабильность и твердость кокса из ящика. Испытания показали, что стабильность и твердость кокса из печи не совпадают с этими характеристиками ящичного кокса. После проведения ряда испытаний установили корреляционную зависимость, позволяющую оценивать стабильность печного кокса на основании характеристик ящичных испытаний:

$$IOS = 14,2 + 0,5487 BVS + 0,447 CS - 0,006138 (CS)^{1,5} MO + 0,8 MO, \quad (4)$$

где IOS — показатель стабильности промышленного кокса, %; BVS — стабильность кокса, полученного при ящичном спекании, %; CS — содержание крупных фракций (>3,5 мм) в угольной шихте, %; MO — влажность угольной шихты, %.

Зависимость между расчетным по уравнению (4) показателем стабильности кокса и показателем стабильности промышленного кокса, характеризуется коэффициентом корреляции 0,75 (число опытов 18).

Индийские исследователи на основе результатов получения кокса на пилотной установке (емкость 250 кг) и на промышленных печах установили корреляционные зависимости между характеристиками угольной шихты и качественными показателями кокса показателями истираемости (твердости) M10 и горячей прочностью CSR [17]:

$$M10 = 20,83 + 0,535 A - 0,92 \ln MF - 12,43 RoR, \quad (5)$$

$$(R^2 = 0,91)$$

$$CSR = 111,4 RoR - 1,65A - 52,0, \quad (6)$$

$$(R^2 = 0,92)$$

где LnMF — логарифм максимальной текучести угля; RoR — индекс отражательной способности;

Текстуальный анализ угля с помощью оптической микроскопии позволил установить линейные корреляционные зависимости между качественными характеристиками кокса, получаемого в пилотной установке и содержание изотропного углерода в угле.

Последующие аналогичные исследования, проведенные в коксохимических цехах металлургических заводов в Бхилаи и Бокаро, позволили получить корреляционные модели показателей твердости (M10) и горячей прочности (CSR) кокса, позволяющие оценивать эти характеристики по составу и характеристикам промышленных угольных шихт:

$$M10 = a_1 A + a_2 VM_{daf} + a_3(CP-20) + a_4(CI-82) + a_5 B/25 + C, \quad (7)$$

$$CSR = C_2 - b_1 VM_{daf} + b_2 (VM_{daf})^2 - b_3 F + b_4 (CP-19), \quad (8)$$

где — VM_{daf} — содержание летучих веществ в коксе на сухую горючую массу, %; CP — период коксования, ч; CI — индекс измельчения угля (% фракции 0–3,2 мм в угольной шихте), %; B — доля брикетированного угля в угольной шихте, %; a_i и b_i — коэффициенты в уравнениях; C_1 и C_2 — константы

Полученные статистические модели показателей кокса дают значения, хорошо коррелирующие с фактическими показателями качества кокса (коэффициенты корреляции более 0,9).

Проведенные исследования позволили оптимизировать угольную шихту для коксования при добавлении к индийским зольнистым углям малозольнистых австралийских углей.

Используя основные характеристические показатели углей (содержание летучих веществ, общее содержание инертных компонентов, и комплексный индекс коксующести), специалисты фирмы "Baowu Steel" [18] разработали статистическую модель показателей горячей прочности CSR, которая дает хорошую сходимость расчетных значений этого показателя с фактическими (рис. 14) Модель в работе не приведена.

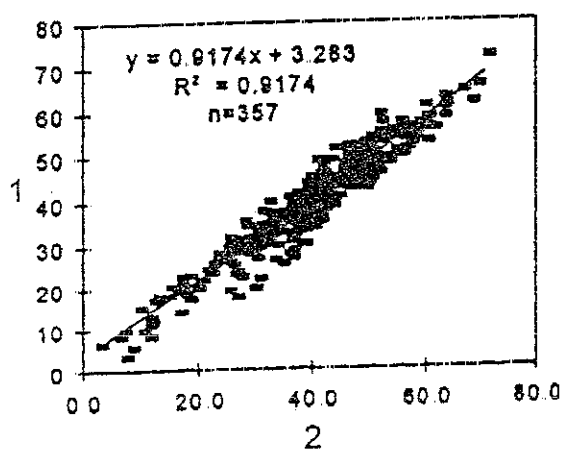


Рис. 14. Связь между измеренными и расчетными значениями показателя горячей прочности кокса:

- 1 — расчетные значения показателя CSR, %;
2 — фактические значения показателя CSR, %

показатели CSR, CRI и M10 остались практически неизменными

Увеличение длительности коксования (при температуре коксования 1180 °C) с 33 до 36 ч привело к увеличению среднего размера кусков кокса на 4 мм, а показателя M40 — на 2 %. Показатели CRI и CSR при этом не изменились. Аналогичное изменение режима коксования в полупромышленной установке привело к увеличению указанных показателей на 0,8 мм и на 1,2 % соответственно. Показатель CSR при этом уменьшился на 1,9 %, а CRI — увеличился на 0,3 % [19].

Специалисты "Deutsche Steinkohl AG" и "Deutsche Montan Technologie" [19] исследовали влияние на качество кокса продолжительности и температурного режима коксования как на полупромышленной установке коксования, так и в промышленной коксовой печи. В результате исследований установлено, что температурный режим и время коксования оказывает значительное влияние на среднюю крупность кусков и показатель холодной прочности кокса (M40) и практически не оказывает влияния на твердость кокса (M10) и его горячую прочность.

При уменьшении температуры коксования с 1320 до 1180 °C показатель M40 увеличился с 63 до 80 %, а средний размер кусков кокса с 55 до 65 мм. В то же время

На металлургическом заводе в Вакаяме [20] разработана и применяется система контроля качества производимого кокса, основанная на использовании моделей прогноза холодной и горячей прочности кокса по характеристикам угольной шихты (рис. 15).

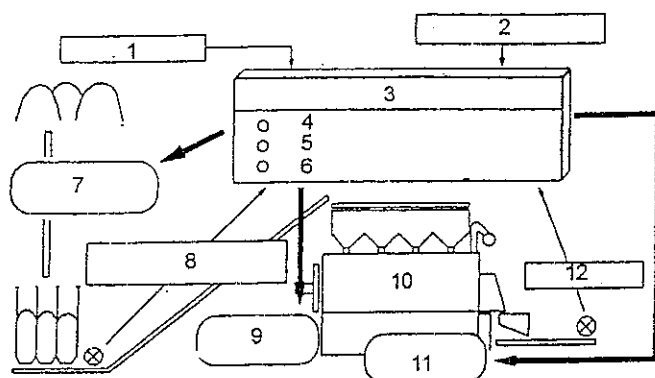


Рис. 15. Технологическая схема контроля качества кокса

1 — свойства угля; 2 — технологические условия коксования; 3 — система контроля качества; 4 — модель оценки качества кокса; 5 — модель расчета шихты для коксования; 6 — модель теплопередачи; 7 — управление составом шихты для коксования; 8 — свойства загружаемого угля (влажность, термическое расширение); 9 — управление временем коксования; 10 — коксовая печь; 11 — управление температурным режимом; 12 — качество кокса

Холодная прочность кокса оценивается показателем барабанной прочности DI в зависимости от микропрочности кокса (MI), индекса (Fv) увеличения объема пор в угле во время коксования (отношение объема пор, появившихся при термическом расширении угля во время карбонизации к объему пор в исходном угле) и пористости (P) угля:

$$DI = 100 \cdot \exp\{-k \cdot [Fv \cdot (a \cdot MI + b) \cdot \exp(-c \cdot P)]^n\}, \quad (9)$$

где a, b, c, k, n — константы.

Модель оценки показателя CSR учитывает тесную линейную связь между реакционной способностью кокса (CRI) и его горячей прочностью (CRI), которая отмечается во всех исследованиях. Показатель реакционной способности кокса рассчитывается в зависимости от пористости угля (P), индекса закрытой пористости (Pc) и степени графитизации (Lc):

$$CRI = b_1 \cdot (P - Pc)^{2/3} \cdot \exp(-b_2 Lc), \quad (10)$$

где b_1 и b_2 — константы.

Влияние на реакционную способность кокса степени графитизации (Lc — размер кристаллитов углерода) и пористости иллюстрируют рис. 16 и 17.

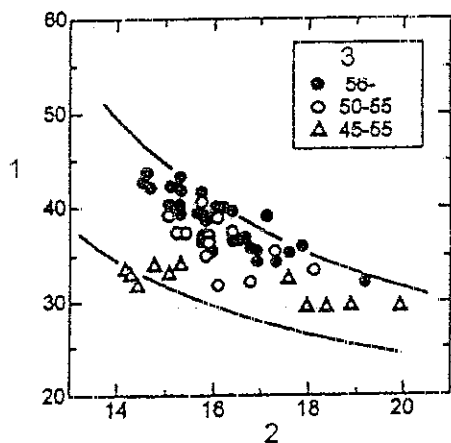


Рис. 16. Зависимость реакционной способности кокса от размера кристаллитов углерода
1 — реакционная способность CRI , %;
2 — размер кристаллитов углерода, Lc (10^{-10} м); 3 — пористость, %

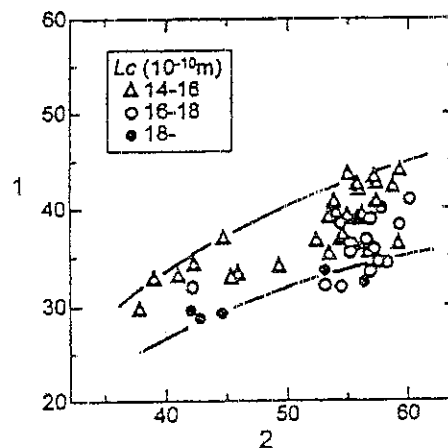


Рис. 17. Зависимость реакционной способности кокса от пористости
1 — реакционная способность CRI , %;
2 — пористость, %

Степень графитизации кокса (L_c) зависит от температуры и длительности коксования. Эта зависимость выражена уравнением:

$$L_c = L_c' [1 + \{c_1 + c_2 \cdot t^m\} (1/T - 1/T_0)], \quad (11)$$

где L_c' — степень графитизации при температуре ниже температуры конвергенции (степень графитизации исходного угля); t — время коксования; T — конечная температура нагрева, К; T_0 — температура конвергенции; c_1, c_2, m — константы.

Величина L_c' зависит (рис. 18) от содержания летучих веществ в угле (VM) и общего содержания инертных веществ (II):

$$L_c' = -d_1 \cdot VM - d_2 \cdot II + d_3, \quad (12)$$

где d_1, d_2, d_3 — константы.

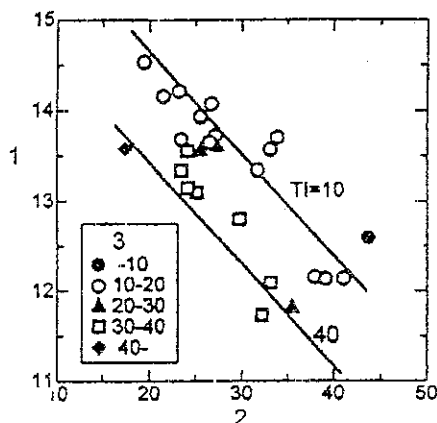


Рис. 18. Зависимость между размером кристаллитов углерода и содержанием летучих веществ в угольной шихте:
 1 — размер кристаллитов, L_c (10^{-10} м);
 2 — содержание летучих веществ в угле на сухую горючую массу, %; 3 — суммарное содержание инертных веществ в угле

Каталитическое влияние компонентов золы кокса на реакцию газификации оценили путем расчета коэффициентов корреляции между реакционной способностью 52-х образцов коксов, спеченных из различных углей, и содержанием золы, степенью графитизации, пористостью, а также содержанием различных оксидов в золе (табл. 3).

Таблица 3. Коэффициенты парной корреляции между показателем CRI и характеристиками золы [20]

Характеристики золы и кокса	Коэффициенты корреляции
Содержание золы в коксе:	0,463
Fe ₂ O ₃	0,037
CaO	0,677
MgO	-0,712
K ₂ O	0,373
Na ₂ O	0,122
L _c	0,110
Пористость кокса	0,095

Наличие высоких коэффициентов корреляции между компонентами золы кокса заставило выполнить специальные исследования по оценке скорости реакции газификации коксов, по-

лученных из угольных шихт, к которым добавили по 2 % одного из компонентов золы, представленных в табл. 3. На скорость реакции газификации коксов по данным этих исследований самое большое влияние оказывают оксиды калия, натрия, кальция и железа. При выводе уравнения зависимости реакционной способности кокса от содержания золы, оксиды калия и натрия не учли в связи с тем, что их вывод из уравнения не влиял на ошибку оценки реакционной способности, а также из-за низких коэффициентов парной корреляции реакционной способности кокса с этими оксидами (табл. 3). Полученное уравнение использовано в модели реакционной способности кокса:

$$CRI = CRI_0 \cdot \{1 + k \cdot (Fe_2O_3 + f_1 CaO + f_2 MgO)\}, \quad (13)$$

где CRI_0 — реакционная способность, рассчитанная по степени графитизации (L_c) и пористости кокса; k — константа, f_1 и f_2 — коэффициенты в уравнении.

Модель прогноза горячей прочности кокса, после ее корректировки с учетом выполненных исследований, демонстрирует удовлетворительную сходимость прогнозных и измеренных значений показателя горячей прочности кокса

Влияние минеральных примесей в составе угольной шихты на качество получаемого из нее кокса исследовали путем добавки этих примесей в шихту для коксования, кокс производили на пилотной печи для коксования емкостью 400 кг [21]. В качестве исходной шихты для коксования использовали угольную смесь с содержанием летучих веществ 24,4 % и содержанием золы 7,6 %. Шихту загружали в печь с влажностью 7 %, плотность укладки составляла 730–750 кг/м³, время коксования 17,5 ч.

В качестве примесей использовали минеральные частицы флотационных хвостов фабрики обогащения и угля с высоким содержанием летучих веществ. Крупные частицы подвергали измельчению вместе с угольной шихтой. Добавляемые в угольную шихту минеральные частицы классифицировали по плотности и размерам. Полученный кокс испытывали на холодную прочность по двум методикам с получением показателей М40, М10 и I40, I10 [21].

Исследования выявили четкое отрицательное влияние на прочность и на твердость (истираемость) кокса количества добавляемых минеральных примесей, их крупности и плотности. В наибольшей степени снижают прочностные характеристики кокса более плотные и более крупные минеральные частицы. Добавка в угольную шихту частиц крупностью менее 0,5 мм в количестве до 5 % практически не оказывала влияния на прочность и истираемость кокса (рис. 19).

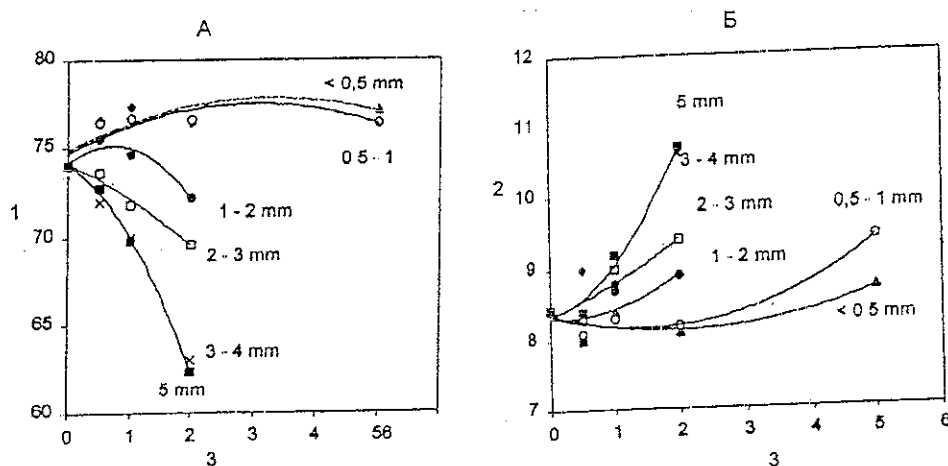


Рис. 19 Влияние размеров частиц минеральных добавок в шихту для коксования на прочность (А) и твердость (В) кокса:

1 — показатель прочности М40, %, 2 — показатель твердости (истираемости) кокса М10, %, 3 — содержание в угольной шихте минеральных примесей, %

Более плотные минеральные частицы оказывали более пагубное влияние на прочностные характеристики качества кокса (рис. 20).

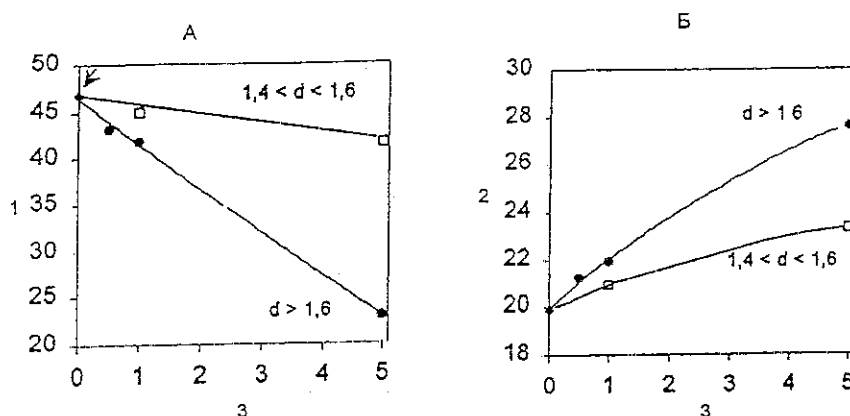


Рис. 20. Влияние плотности частиц минеральных добавок в шихту для коксования на прочность (А) и твердость (В) кокса:
 1 — показатель прочности I40, %, 2 — показатель твердости кокса II0, %, 3 — содержание в угольной шихте минеральных добавок, %, d — плотность частиц, г/см³.

Петрографический анализ показал, что крупные минеральные частицы являются центрами зарождения трещин в куске кокса [21].

Новая технология производства кокса реализованная фирмой "Sun Coke Company" в виде четырех батарей по 67 печей в каждой на фирме "Indiana Harbor Coke Company" [22] позволяет производить металлургический кокс высокого качества из более широкой гаммы углей. Каждая коксовая печь вмещает 41 т угля при номинальной загрузке 38 т угля. Длительность коксования составляет 48 ч. Технология не предусматривает получение побочных продуктов коксования из выделяющихся газов и смол. Поскольку печи работают с небольшим отрицательным давлением в рабочем пространстве, то выделений газа не происходит и все выделяющиеся смолы и газы сгорают в рабочем пространстве печи, обеспечивая генерацию тепла для коксования. Характеристики получаемого кокса за два года работы завода приведены в табл. 4.

Таблица 4. Показатели работы коксового завода "Indiana Harbor Coke Company"

Характеристики используемого угля	1998 г.	1999 г.
Содержание, %		
летучих веществ	28,6	24,5
свободного углерода	65,0	68,4
золы	6,4	7,1
серы	0,79	0,65
Влажность	6,5	6,2
Характеристики качества кокса		
Стабильность, %	60-64	60-64
CSR, %	67-72	67-72
Содержание золы, %	8,6	8,4
Средний размер кусков кокса, мм	50-54	50-57
Содержание серы, %	0,62	0,64

Сравнительный анализ свойств кокса, производимого по трем различным технологиям на трех коксовых заводах выполнил Hardarshan S. Valia (научный сотрудник исследовательской лаборатории Ispat Inland в Западном Чикаго) [23]. Сопоставлялись коксы, производимые на заводах:

1) "Indiana Harbor Coke Company" (IHCC) в США — классическая технология производства кокса в коксовых печах щелевого типа с получением побочных продуктов

2) "Indiana Harbor Coke Company" (IHCC) в США — технология с полным сжиганием выделяющихся газов и смол в камере коксования и с использованием отходящих газов для производства энергетического пара.

3) Коксовый завод в провинции Shanshi (Китай) технология коксования без получения побочных продуктов (аналогичная технологии на заводе IHCC) с загрузкой в печь прессованной угольной шихты.

Геометрические размеры, вместимость печей и время коксования на указанных заводах представлены в табл. 5 [23]

Таблица 5. Размеры печей и время коксования на заводах № 1–3

Параметры печей и процесса	Завод № 1	Завод № 2	Завод № 3
Ширина печи, мм	457,2	4572	3000
Высота печи, мм	6000	2438,4	2800
Длина печи, мм	16662	13716	22600
Высота слоя угля в печи, мм	5721	1016–11143	1800
Масса загружаемого угля, т	31,75	35,40,8	136–181,4
Максимальное время коксования, ч	18	18	252

На первых двух заводах использовали угольную шихту с содержанием летучих веществ (на сухую массу) около 30 %, на третьем заводе — с содержанием летучих веществ — 22,5 %.

Характеристики качества кокса (холодная и горячая прочность, средний размер кусков, структурно-текстурные характеристики и химический состав коксов трех заводов представлен в табл. 6 [23].

Таблица 6. Качественные характеристики коксов трех заводов

Характеристики качества	Завод № 1	Завод № 2	Завод № 3
CSR, %	62	70	69
CRI, %	24	21	22
Стабильность, %	60	65	72
Твердость, %	67	71	73
M40, %	84	86	90
M10, %	7,4	6,1	4,8
Пористость, %	48	50	43
Средний размер кусков, мм	53	54	64
Пиролитический углерод, %	0,7	1,8	2,0
Зернистый углерод, %	26	43	15
Общее содержание инертного, %	21	26	32
Толщина стенки ячейки, мкм	127	174	180
Содержание, %			
летучих	0,53	0,51	0,52
зола	7,2	8,8	10,2
серы	0,74	0,63	0,43
фосфора	0,019	0,014	0,01
щелочей	0,21	0,163	0,08
Модуль основности зола	0,23	0,19	0,11

Прочностные характеристики коксов указанных заводов, выраженные показателями стабильности и M40, достаточно хорошо коррелируют между собой, причем максимальные значения их имеет кокс, полученный по новой технологии с загрузкой уплотненной угольной

шихты. Твердость кокса (по стандарту ASTM), полученного по классической технологии, имеет минимальную величину и не коррелирует с аналогичным показателем M10.

По всем прочностным характеристикам (холодная и горячая прочность, твердость) и по среднему размеру кусков кокс завода № 3 превосходит остальные коксы при максимальном содержании золы в нем. Зола этого кокса имеет минимальную основность. В этом коксе минимальное содержание зернистого углерода и максимальное — пиролигического углерода. Недостатком этого кокса является низкая пористость.

Повышенное содержание пиролигического углерода в коксах заводов № 2 и 3 свидетельствует о проходе летучих веществ из пластической зоны через толстые слои полукокса и кокса при высокой температуре, способствующей выделению и отложению этого углерода в порах.

Более высокие прочностные характеристики коксов заводов № 2 и 3 объясняются более длительным временем и менее жестким температурным режимом коксования особенно на последней стадии карбонизации, т. е. на стадиях образования полукокса и кокса. Это способствует уменьшению трещинообразования. Низкая скорость коксования дает больше времени для образования упорядоченной структуры с анизотропными свойствами. Это обеспечивает получение более плотной структуры кокса и повышает его горячую прочность. Кроме того, это уменьшает пространственную колеблемость горячей прочности кокса, которая заметно проявляется в коксе, получаемом в печах классического типа.

Помимо указанных факторов, при формировании кокса по технологии завода № 3 большое влияние на процесс коксования оказывает повышенная плотность загружаемой угольной шихты. Она затормаживает декомпозицию легких продуктов (с малой молекулярной массой); промотирует взаимодействие угольных частиц с различными свойствами при их пластификации; способствует образованию более плотной структуры кокса [23].

Влияние на качество кокса технологии подготовки угольной шихты исследовали специалисты Австралийской фирмы "BHP Steel". Кокс на коксохимическом заводе этой фирмы производится по классической технологии из смеси углей с высоким содержанием инертрита и с высоким содержанием витринита. Время коксования в печах шириной 432 мм составляет 18–19,5 ч. При мокром тушении кокса его влажность обычно не выходит за пределы 2,5–3,5 %. При транспортировке кокса до печей достигается его стабилизация за счет падения при перегрузках с суммарной высоты 75–85 м. При этом содержание фракции +80 мм в скиповом коксе не превышает 3 % [24]. Metallургический кокс (+32 мм) используется в двух доменных печах объемом по 3200 м³. Кроме metallургического кокса в печи загружается вместе с железорудной шихтой коксовый орешек (10–25 мм) в количестве 45 кг/т.

Качественные характеристики кокса за 1999 г. на metallургическом заводе в Порт Кэмбла характеризовались показателями, превышающими качественные характеристики кокса на европейских заводах (табл. 7).

Таблица 7. Качественные характеристики кокса в Порт Кэмбла в сравнении с характеристиками качества кокса, требуемыми на заводах Европы и США

Показатели качества кокса	Европейские заводы	Кокс заводов США	Кокс в Порт Кэмбла
Средний размер куска, мм	50–55	>50	50
M40(+60), %	86–88		85
M10 (+60), %	5–6,5		6,5
DI 150/15			84,4
Стабильность (ASTM), %		>61	63,6
Твердость (ASTM)		>70	69,1
CSR, %	65–70	>61	74,1
CRI, %	22–25	<22	17,7
Влажность, %	3–4	<5	3,5
Летучие, %	<0,5	<1,0	0,8
Зола, %	8–12	<8,5	11,8
Содержание, %			
серы	0,5–0,9	<0,75	0,38
фосфора	0,02–0,06		0,058
щелочей	0,16–0,32	<0,2	0,15

Угольная шихта имеет средний индекс отражательной способности 1,25. Для увеличения плотности угольной шихты, которая после обогащения имеет повышенную влажность (14 %) при зольности 9,5 %, в шихту добавляют отходы нефтепродуктов в количестве 5 литров на тонну (вязкость не более 100 сС при 40 °С). С целью повышения прочностных характеристик кокса проводится селективное измельчение двух указанных выше компонентов шихты для коксования с различными свойствами. Эффективность этого мероприятия подтверждена результатами зондирования горна доменной печи № 6 завода в Порт Кэмбла во время ее остановок и таблица 8. Проницаемость коксового тотермана на этом заводе оценивается расчетным индексом "чистоты" тотермана (Deadman Cleanliness Index — DCI), который учитывает в основном отклонение содержания углерода в чугуна от предела насыщения, а также основность шлака. При высокой проницаемости коксового тотермана чугун быстро стекает в горн и из-за короткого времени контакта с коксом меньше насыщается углеродом и наоборот.

Таблица 8. Гранулометрия проб кокса из горна печи № 6, содержание в них металла и шлака и индекс DCI

Даты зондирования печи	Февраль 1997 г.	Июнь 1997 г.	Октябрь 1997 г.	Июнь 1998 г.
DCI	126	144	157	162
Доля кокса <8 мм, %	53	26	7	14
Доля кокса <4 мм, %	32	17	5	8
Средний размер кокса, мм	14	26	37	27
Содержание металла, %	17	3	11	7
Содержание шлака, %	17	8	2	4

Высокое содержание коксовой мелочи в горне печи, обнаруженное при зондировании печи в феврале 1997 г., было результатом использования кокса низкой прочности (стабильность по ASTM <61 %, индекс барабанной прочности DI150/15 <82 %). Индекс DCI в этот период был минимальным. Низкая прочность кокса обусловлена грубым помолом угольной шихты и низким содержанием в ней витринита.

Увеличение содержания витринита в угольной шихте в среднем до 55 % по объему и увеличение доли фракции угля < 3,35 мм до уровня не менее 84 % быстро изменило положение с показателями качества кокса в лучшую сторону, но повышение проницаемости коксового тотермана и улучшение работы доменной печи происходило существенно медленнее.

Предшествующая практика работы с различной по степени помола угольной шихтой выявила отчетливую зависимость между долей фракции <3,35 мм и долей фракции >6,3 мм, которая представлена в основном (65 %) инертинитом (рис 21). Увеличение тонины помола угля привело к существенному увеличению барабанной прочности кокса. В результате серии экспериментов с помолом угольной шихты установлено, что максимальную прочность кокса обеспечивает шихта, полученная с применением селективного помола фракции >5 мм до крупности <3 мм. Индекс холодной прочности кокса DI 150/15 увеличился при такой шихте до 86 % [24].

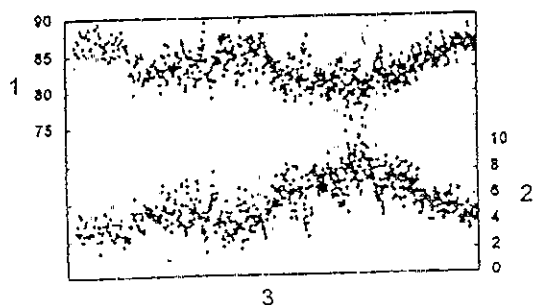


Рис. 21. Среднесуточные значения фракционного состава угольной шихты:
1 — доля фракции 3,35 мм, %, 2 — доля фракции >6,3 мм, %, 3 — периоды с декабря 1992 г. — по декабрь 1998 г

6. Свойства кокса и работа доменной печи

Анализ работы доменных печей фирмы SOLLAC в Фос-сюр-Мер [5] выявил отчетливое влияние характеристик качества кокса на такие показатели работы печи и состояние процесса в ней как: газопроницаемость столба шихты, потери тепла с охлаждающей водой и длительность выпусков.

В работе [6] также приведены данные о влиянии концентрации мелкой фракции кокса (<3 мм) во внутренней части коксового тотермана на индекс газодинамического сопротивления столба шихты в печи (К), который оценивали по отношению:

$$K = [(P_d)^2 - (P_k)^2] / (V_3)^{1,7}, \quad (14)$$

где P_d — давление дутья; P_k — давление газа на колошнике; V_3 — расход газа в заплечиках (фурменный газ + CO прямого восстановления).

Между указанными параметрами наблюдалась прямая зависимость. Приведена также зависимость от концентрации коксовой мелочи (<3 мм) параметра, характеризующего форму и высоту расположения зоны когезии, а именно отношения высоты вершины зоны когезии (от уровня фурм) к высоте корней (от уровня фурм) этой зоны (рис. 22)

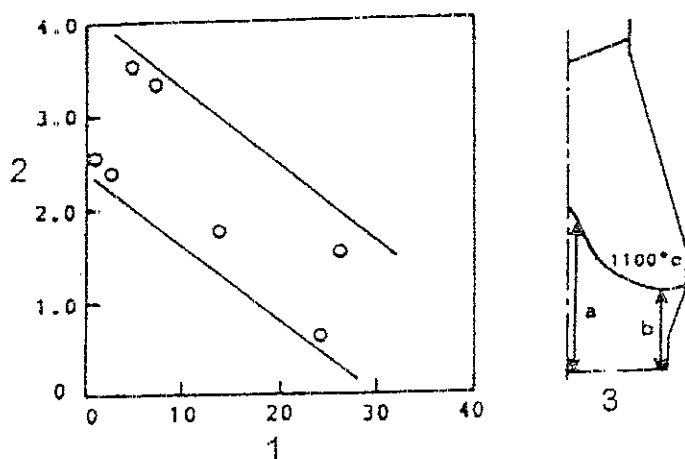


Рис. 22. Зависимость положения и формы зоны когезии от концентрации коксовой мелочи во внутренней части коксового тотермана:

1 — концентрация фракции <3 мм во внутренней части коксового тотермана, %; 2 — индекс высоты зоны когезии, 3 — отношение высот a и b .

Практическим выводом из проведенных исследований было предложение о формировании коксового тотермана с повышенной порозностью путем загрузки кокса в центральную часть колошника [6]. Предложение было реализовано на доменной печи № 2 Kakogawa Works фирмы "Kobe Steel". Для оценки эффективности этого мероприятия применили маркер, в качестве которого использовали нефтяной кокс, количество которого составляло 150 кг в подаче кокса, загружаемого в центр колошника. Зондирование горна этой печи с отбором проб кокса показало, что доля кокса с нефтяным коксом в центре коксового тотермана составила при этом 17%. При этом значительно уменьшилась концентрация коксовой мелочи (<3 мм) по всему радиусу тотермана на уровне

фурм и увеличился средний размер кусков кокса.

Другим практическим выводом было решение о применении коксового орешка (6–20 мм) на доменной печи № 3 Kobe Works, который загружали совместно с железорудными компонентами. Загрузка коксовой мелочи не снижала газопроницаемости и уменьшала участие кускового кокса в реакции газификации [6].

Влияние характеристик качества кокса на показатели работы доменной печи № 7 фирмы "Algoma Steel" [25], использующие в шихте 62% кислых окатышей и 36% суперфлюсованного агломерата ($B = 1,7-2,5$), оценили в связи со значительным увеличением качества кокса, спекаемого из смеси углей с низким и высоким содержанием летучих веществ, в период с 1975 г. по 1980 г. (показатель стабильности увеличился с 55 до 62%, доля кусков кокса

крупностью более 50 мм увеличилась с 20 до 40 %, содержание золы и серы осталось на прежнем уровне 7–8 % и 0,7–0,75 % соответственно).

При увеличении среднего размера кусков кокса (доля кусков >50мм увеличилась с 34,5 % до 43,5 %) газопроницаемость нижней зоны, оцениваемая отношением минутного расхода дутья к нижнему перепаду, давления в кПа, снизилась с 102 до 93. Среднеквадратичное отклонение температуры чугуна на выпуске уменьшилось с 19 до 16 °С. Повысилась температура в центре печи и снизилась на периферии. Весьма тесная зависимость обнаружена между общей газопроницаемостью печи и показателем стабильности кокса (рис. 23), а также между показателем стабильности кокса и числом сторовых фурм в месяц, которое уменьшилось с 8–10 до 1–2 при увеличении стабильности кокса с 55 до 60 %

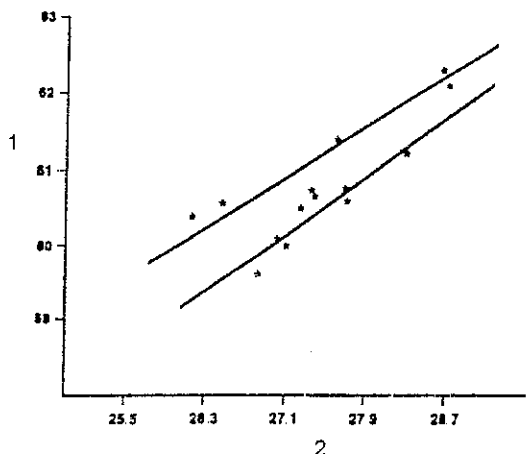


Рис. 23. Зависимость между газопроницаемостью столба шихты в печи и показателем стабильности кокса

1 — показатель стабильности кокса, %, 2 — индекс газопроницаемости столба шихты, (м³/мин)/кПа

м³, полный объем 4173 м³, число фурм — 40, число леток — 4; система охлаждения - заплечики, распар, низ шахты, верх шахты: медные плитовые холодильники; загрузочное устройство — двухтрактовое БЗУ; конвейерная подача шихты на колошник; три воздухонагревателя с выносной камерой горения, температура дутья 1200 °С; шихта: 77–81 % кислых окатышей, 14–20 % агломерата + 2–5 % конвертерного шлака + 1,5–70 кг/т флюса) [26].

Собственный кокс (48 % от всего потребляемого кокса) имел низкую горячую прочность (28 %), покушной кокс имел CSR = 50–58 %. Средневзвешенный показатель CSR составлял 38–40 %. Увеличением доли угля с высоким содержанием летучих веществ в шихте для коксования повысили показатель CSR при некотором снижении показателя стабильности кокса. Результаты сопоставительного анализа работы печи на коксе с различной горячей прочностью представлены в табл. 9.

Таблица 9. Показатели работы печи на коксе с различной горячей прочностью

Показатели работы печи	CSR = 40 %	CSR = 44 %
Производительность, т/сут	8283	8276
Расход кокса, кг/т	440	429
Расход природного газа, кг/т	25	24,5
Температура дутья, °С	1175	1166
Содержание Si в чугуне, %	0,69	0,62
Среднеквадратичное отклонение Si, %	0,13	0,11
Число осадок в сутки	0,5	0,2
Показатель стабильности кокса, %	62,9	59,2

Дальнейшее увеличение горячей прочности кокса за счет оптимизации угольной шихты в течение 1985–1987 гг. привело к повышению показателя CSR до уровня 55–60 %, что существенно повысило показатели работы доменной печи (табл. 10).

Таблица 10. Показатели работы доменной печи на коксе с низкой (1984 г.) и высокой (1987 г.) горячей прочностью [26]

Показатели работы печи	CSR = 41,6 %	CSR = 58,1 %
Производительность печи, т/сут	7594	8045
Расход кокса, кг/т	425	413,6
Расход природного газа, кг/т	26,3	22,7
Температура дутья, °С	1157	1230
Содержание кремния в чугунае, %	0,70	0,49
Среднеквадратичное отклонение Si, %	0,136	0,093
Число осадков в сутки	1,1	0
Показатель стабильности кокса, %	63,0	62,9
Продолжительность выпусков, мин	91	108
Простой печи, ч : мин	39:11	19:11

По мнению доменщиков различных металлургических заводов Европы показателями качества кокса, которые в максимальной степени отражают поведение кокса в доменной печи и влияют на результаты ее работы, являются: горячая прочность кокса (показатель CSR), реакционная способность кокса (показатель CRI), крупность кусков кокса, холодная прочность (показатели M40, I40) и твердость кокса (показатели M10, I10). Требования доменщиков к этим показателям выражаются величинами: CSR — не менее 60–70 %; CRI — не более 22–30 %; средний размер кусков — не менее 50 мм; M40 — не менее 80–87,5 %; I40 — не менее 50–65 %; M10 — не более 6–8 %; I10 — не более 18–19 % [4].

Учитывая влияние химического состава золы кокса на его свойства и на качество выплавленного металла, к количеству и составу золы кокса также предъявляются достаточно жесткие требования. Требования в Германии [27] к химическому составу и физическим характеристикам кокса золы кокса иллюстрируются табл. 11 и 12

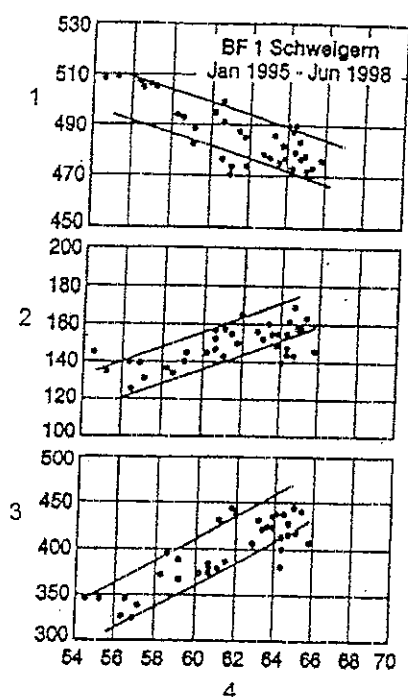
Таблица 11. Требования к химическому составу кокса в Германии

Содержание золы,	%
золы	<9,0
летучих веществ	<0,75
серы	<0,70
щелочей (Na ₂ O+K ₂ O)	<0,20
хлора	<0,05
цинка	<0,003
фосфора	<0,03
железа	<0,70

Таблица 12. Требования к физическим свойствам кокса в Германии

CSR, %	> 65 % (тенденция > 70 %)
CRI, %	< 23 % (тенденция < 20 %)
I40, %	> 55 %
I10, %	< 15 %
Доля фракции, мм	
>60	< 10 %
<40	< 18 %
<20	< 3 %

Удовлетворение этих требований осуществляется при составлении угольных шихт для коксования с учетом состава углей.



Примеры статистических связей некоторых показателей работы печи № 1 завода в Швельгерне с горячей прочностью кокса представлены на рис. 24. Требования американских доменщиков к качеству кокса в первую очередь ориентированы все же на холодную прочность (показатели стабильности и твердости кокса). Обобщенные Американским институтом чугуна и стали в 1995 г. результаты ответов металлургических компаний США на вопрос о требуемых показателях качества металлургического кокса [28] представлены в табл. 13.

Рис. 24. Связь между горячей прочностью кокса и показателями работы доменной печи №1 в Швельгерне (январь 1995 г. – июнь 1998 г.). 1 — суммарный расход топлива (кокс + ПУТ), кг/т; 2 — расход вдуваемого ПУТ, кг/т; 3 — показатель газопроницаемости столба шихты в печи отношение выхода газа из печи к общему перепаду давления; 4 — показатель горячей прочности кокса, CSR %.

Таблица 13. Требования к качеству кокса. Обобщенные результаты исследований Американского института чугуна и стали

	Современные требования	Современное качество		Будущие требования
		собственный кокс	импортный кокс	
Стабильность, %	60	59	59–64	>61
Твердость, %	68	69	68	>70
Средний размер, мм	50	50	50	>50
Фракция, %:				
>50 мм	46	25–75	21–75	>50
>25 мм	94	93	93	>96
<12,5мм	2	2	3	0
Влажность, %	5	5	5	<5
Содержание, %				
зола	8,5	8,5	7,5–10,0	<8,5
серы	0,75	0,70	0,6–0,7	<0,75
летучих	0,9	0,75	0,8	<1,0
щелочей	0,20	0,18	0,17	<0,20
CSR, %	61	61	60–65	>61
CRI, %	23	25	25–19	<22

Одновременно металлургические кампании представили свои оценочные значения коэффициентов пофакторного анализа, характеризующих влияние на расход кокса различных его показателей качества и полученные путем статистической обработки результатов работы доменных печей с использованием кокса различного качества. Обобщенные институтом коэффициенты представлены в табл. 14

Таблица 14. Влияние на расход кокса изменения показателей качества кокса на 1 %. Усредненные опытные данные 12 металлургических кампаний США [28]

Изменение показателей качества кокса	Изменение расхода кокса, (кг/т)/%	Пределы изменения показателей
Стабильность +1 %	-8 -4 -2	<55 55-62 >62
Влажность +1 %	+2,5	При $T_{хол} < 107^\circ\text{C}$
Содержание золы +1 %	+10	
Содержание серы +0,1 %	+5	
CSR +1 %	-1,5	<58
CSR +1%	-0,75	>58

Влияние влажности кокса на его расход отмечено в ответах нескольких кампаний и оно характерно для доменных печей Северной Америки, где большинство печей работает на 100 % привозных окатышей в шихте, имеющих влажность 1–4 %. При такой шихте увеличение влажности кокса значительно снижает температуру на колошнике, что уменьшает зону косвенного восстановления в печи.

Связь показателя стабильности кокса с показателями работы доменной печи отметили все опрошенные кампании. В то же время, ни одна из кампаний не отметила связи между показателями работы печи и твердостью кокса. В ответах лишь указаны требуемые пределы твердости кокса. Примеры статистических связей некоторых показателей работы доменной печи № 5 Stelco Hilton Works (среднее число осадок шихты в сутки, среднее за квартал число сгоревших фурм, расход вдуваемого топлива) с показателем стабильности кокса приведены на рис. 25–27. Коэффициенты влияния на расход кокса его горячей прочности (показателя CSR) были приведены в ответах только четырех кампаний и они варьируют в очень широких пределах. Уменьшение расхода кокса при увеличении показателя CSR на 1 % варьирует от 0,3 до 8,1 кг/т, что свидетельствует о трудности точной количественной оценки влияния этого показателя на расход кокса.

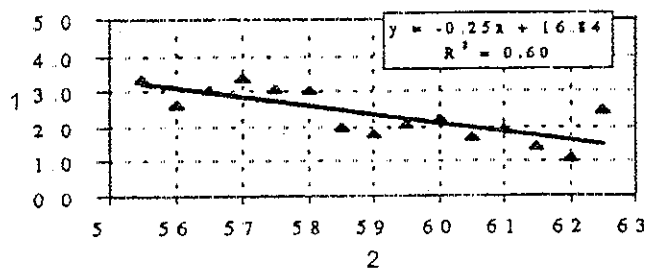


Рис. 25. Связь между показателем стабильности кокса и ровностью схода шихты.
1 — среднемесячное число осадок шихты в сутки, 2 — показатель стабильности кокса, %

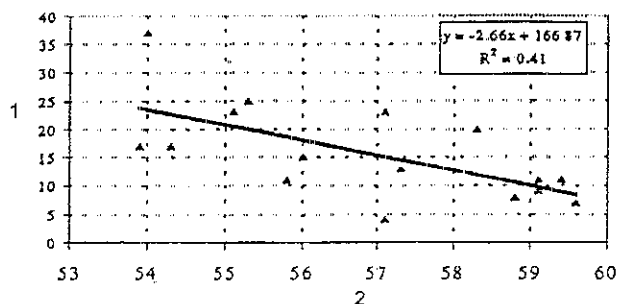


Рис. 26. Связь между числом сгоревших фурм и показателем стабильности кокса на
1 — среднеквартальное число сгоревших фурм, 2 — среднеквартальные показатели стабильности кокса, %

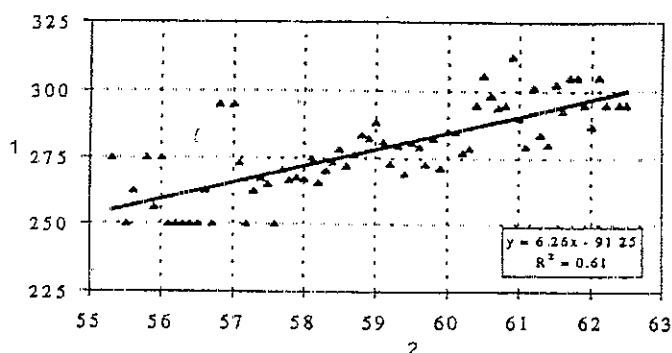


Рис. 27. Связь между расходом вдуваемого топлива и показателем стабильности кокса.

1 — расход вдуваемого топлива, фунтов/т, 2 — показатель стабильности кокса, %

Общие требования к крупности кокса выразились величиной среднего размера кусков 50 мм. Несколько кампаний привели сведения о влиянии на расход кокса среднего размера кусков кокса и содержания мелких фракций в нем. Данные одной из этих кампаний приведены в табл. 15.

Таблица 15. Влияние среднего размера кусков и содержания мелких фракций в коксе на расход кокса в доменной плавке

Изменение показателей крупности кокса	Изменение расхода кокса, кг/т	Пределы изменения показателей крупности кокса
Средний размер кусков кокса + 1 мм	-2,3 (кг/т)/мм	47-63 мм
Содержание фракции <25 мм -1 %	-3	0-8 %
Содержание фракции < 12,5 мм -1 %	-21	0-10

Интересный эксперимент, демонстрирующий влияние крупности кокса и распределения крупного кокса в центральную зону колошника, проведен на доменной печи № 13 (диаметр горна 12 м) завода в Гэри фирмы USS. Печь работала на привозных окатышах с вдуванием около 200 кг/т различных топлив (ПУТ, мазут и природный газ) при расходе кокса около 300 кг/т. Производительность печи была ограничена низкой газопроницаемостью столба шихты из-за недостаточной крупности применяемого кокса, поступающего от пяти различных американских поставщиков (А, В, С, D, E). С целью повышения производительности печи было решено применить около 15 % импортного (дальневосточного) кокса повышенной крупности и загружать его в центральную зону печи. Характеристики применяемого на заводе кокса (включая импортный) приведены в табл. 16.

Таблица 16. Характеристики кокса, применяемого на доменной печи №13 завода Гэри

Поставщик кокса	% кусков >50 мм	Стабильность, %	CSR, %
А	54,2	62,5	57,7
В	60,2	61,1	65,6
С	42,5	61,5	63,0
Д	46,8	59,4	60,4
Е	39,1	64,6	61,0
Импортный	73,5	69,7	69,8
D1	81,8	64,3	60,4
E1	75,2	64,0	61,0

Загрузка импортного кокса повышенной крупности и более прочного по показателям стабильности и горячей прочности в центральную зону колошника привела к значительному повышению газопроницаемости столба печи и позволила увеличить расход дутья с 5090 до 5900 м³/мин, суммарная степень использования газа увеличилась с 45 до 47 %, суммарный расход топлива уменьшился с 560 до 520 кг/т, а производительность печи выросла с 8432 до 8955 т/сут. При этом понизилась на 10–50 °С и стабилизировалась температура периферийных блоков футеровки горна печи.

Успешный эксперимент стимулировал кампанию к производству на нескольких коксовых батареях крупнокускового кокса. Для этого несколько изменили состав угольной шихты, увеличили время коксования и изменили технологию грохочения кокса. Характеристики полученного кокса приведены в двух нижних строках таблицы 16. Эксперименты на доменной печи № 4 завода Гэри показали, что полученный собственный крупнокусковой кокс вполне может заменять импортный, имеющий более высокую горячую прочность и стабильность.

Влияние на работу доменной печи и на поведение кокса различного качества в ней при вдувании пылеугольного топлива исследовали специалисты BaoShan Iron and Steel Corporation Ltd. [9]. Увеличение расхода вдуваемого ПУТ приводил к значительному разукрупнению кокса, поступающего в горн. Увеличение горячей прочности кокса на 5–6 % не уменьшало его разукрупнения. Это является результатом более длительного пребывания кокса в зоне капельного орошения под зоной когезии, где кокс уменьшается в размерах благодаря участию в реакции восстановления железа из железистых первичных шлаков. При увеличении расхода вдуваемого ПУТ доля сгорающего углерода кокса в фурменных зонах снижается, а скорость опускания кокса в коксовом готермане уменьшается. Средняя рудная нагрузка в шахте печи при этом увеличивается и увеличивается доля углерода кокса, участвующего в реакции газификации. Все это способствует разукрупнению кокса в печи и свидетельствует о необходимости увеличения горячей прочности кокса при увеличении расхода ПУТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Важнейшей функцией кокса в доменной печи является создание хорошо проницаемой для жидких продуктов плавки коксовой насадки — коксового готермана, который поддерживает столб шихты и обеспечивает дренаж продуктов плавки, стекающих из зоны когезии, участвуя при этом в химических реакциях формирования чугуна, а также его участие в образовании газопроницаемой структуры столба шихты в сухой части шахты. Эта функция кокса не может выполняться никакими другими видами топлива и именно полноценное выполнение этой функции требует применения в доменной плавке кокса с высокой механической (холодной и горячей) прочностью и крупностью (средний размер кусков не менее 50 мм).

2. Химические функции кокса (генерация тепла и восстановительного газа, восстановление железа из жидких шлаков, восстановление марганца, кремния и других элементов) в большей или меньшей степени могут выполняться вдуваемыми и загружаемыми с шихтой топливными и восстановительными добавками.

3. Основными характеристиками качества доменного кокса являются:

- холодная прочность, количественно оцениваемая в барабанных испытаниях показателями M40, M25, I40 и стабильность (по стандарту ASTM);
- твердость (истираемость), количественно оцениваемая в барабанных испытаниях показателями M10, I10, твердость (по стандарту ASTM), %;
- реакционная способность (наиболее часто применяется показатель CRI, разработанный фирмой “Nippon Steel Corporation”);

- горячая прочность кокса (оценивается в барабанных испытаниях после высокотемпературной обработки кокса в токе CO_2 ; общепринятым показателем горячей прочности считается показатель CSR, предложенный фирмой "Nippon Steel Corporation");

- химический состав кокса (зольность, содержание летучих, содержание щелочей).

4. В доменной печи кокс подвергается истирающим и давящим механическим воздействиям, а также химическому воздействию уголекислоты доменного газа и оксидов железа первичных шлаков. Газификация углерода кокса в реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2 \text{CO}$ в изотермической зоне доменной печи приводит к ослаблению поверхностного слоя кусков кокса, вызывая образование коксовой мелочи и уменьшение размера кусков кокса. Взаимодействие кокса с железистыми шлаками уменьшает размеры кусков кокса, не снижая их прочности. Значительное количество коксовой мелочи образуется в результате истирания кусков кокса в зоне циркуляции.

5. Зондирование доменных печей во время их остановок с отбором проб кокса по радиусу горна от фурмы до центра печи, проведенное на ряде доменных печей в Европе, Японии и Китае с применением различных методик, выявило существование в слое кокса по радиусу горна трех различных зон, кокс в которых существенно отличается по крупности, химическому составу и прочностным свойствам: зона циркуляции, птичье гнездо и коксовый тотерман.

6. Зона циркуляции протяженностью около 1 м на 85 % представлена кусками кокса с минимальным средним размером (в основном крупностью 10–40 мм). В ней практически отсутствуют куски крупностью 60–80 мм и содержится минимальное количество коксовой мелочи (<3 мм). Механическая прочность кокса в зоне циркуляции вдвое ниже прочности кокса, загружаемого в печь. Кокс в зоне циркуляции практически не содержит щелочей. Кокс в этой зоне содержит больше анизотропных текстур, чем исходный кокс. Корольки металла в зоне циркуляции содержат от 8 до 2 % Si, что свидетельствует о его восстановлении в этой высокотемпературной зоне в период после остановки печи до момента зондирования.

7. В птичьем гнезде (протяженность от 0,4 до 1,0 м) сосредоточено максимальное количество коксовой мелочи при увеличении доли крупных (>40 мм) кусков, а также максимальное количество корольков шлака и металла. Средний размер кусков кокса в птичьем гнезде выше, чем в зоне циркуляции. Прочность кокса в этой зоне на 15–20 % ниже прочности исходного кокса. Кокс в птичьем гнезде также содержит меньше щелочей, чем исходный кокс. В птичьем гнезде часто встречаются плотные слипшиеся слои из кокса, шлака, металла и коксовой пыли.

8. Коксовый тотерман состоит как из крупных кусков, так из коксовой мелочи, которая равномерно распределена по его протяженности по радиусу горна. В этой зоне средний размер кусков кокса максимален. В коксовом тотермане сосредоточена коксовая мелочь (<3 мм), образующаяся в шахте и в зоне подвижного кокса (в эллипсоидах разрыхления). Средний размер кусков кокса в коксовом тотермане в меньшей степени, чем в предыдущих зонах отличается от среднего размера кусков загружаемого кокса. При этом уменьшение размера кусков кокса в этой зоне (при его прохождении от колошника до горна) практически не зависит от горячей прочности исходного кокса. Прочность кокса в центре коксового тотермана иногда превышает прочность исходного кокса. Кокс в коксовом тотермане содержит максимальное количество щелочей.

9. Основными механизмами разукрупнения кокса при его движении от колошника до горна являются: газификация углерода кокса уголекислотой доменного газа, истирание кокса при движении в столбе шихты, окисление и ударные нагрузки в зоне циркуляции, взаимодействие кокса с первичным железистым шлаком. Большое влияние на разукрупнение кокса в доменной печи оказывает количество вдуваемого пылеугольного топлива. Увеличение расхода ПУТ со 180 до 230 кг/т чугуна уменьшает средний размер кусков кокса при его движении от колошника до горна на 10 мм.

10 По мнению французских исследователей повышение реакционной способности кокса (снижение температурного порога начала реакции газификации) благоприятствует протеканию реакции газификации в большом объеме куска кокса, приводя к его большему разрушению и образованию большего количества коксовой мелочи.

Результаты экспериментов японских исследователей показывают, что в кусках кокса с повышенной реакционной способностью реакция газификации сосредотачивается в основном в периферийном слое куска, что приводит к меньшему его разукрупнению. При малой реакционной способности кокса реакция газификации протекает в большом объеме куска, что приводит к его большему разрушению.

11. Исследования, направленные на оптимизацию состава угольной шихты с использованием допущения об аддитивном влиянии углей с различными свойствами на качество кокса, получаемого из смеси этих углей, не привели к успеху. Наиболее эффективным средством оптимизации угольной шихты являются опытные спекания кокса в пилотных установках, а также разработка и применение математических моделей, позволяющих прогнозировать качественные характеристики кокса в зависимости от свойств угольной шихты и условий коксования.

12. Оценка качества кокса только путем определения его механической прочности в барабанах МИКУМ, IRSID или ASTM недостаточна для адекватного суждения о поведении кокса в доменной печи. Оценка горячей прочности кокса по методике Nippon Steel Corporation (показатель CSR) позволяет выявить влияние на качество кокса большего числа факторов.

13. Помимо оптимизации угольной шихты, основными технологическими мероприятиями, применяемыми для повышения горячей прочности кокса, являются: оптимизация помола угольной шихты, подсушка и подогрев шихты, частичное брикетирование и уплотнение шихты, оптимизация распределения плотности шихты внутри печи.

14. В применяемых для прогноза качественных характеристик кокса (показателей холодной и горячей прочности) математических моделях в качестве аргументов используют фазовый и фракционный состав угольной шихты, индекс отражательной способности углей, содержание летучих веществ в углях, период и температуру коксования, степень уплотнения шихты, долю брикетированного угля, пористость угля, степень графитизации угля, состав золы кокса.

15 Сравнение качественных характеристик коксов, полученных по трем технологиям:

- классическая (размеры печи 457×6000×16662 мм, время коксования 18 ч);
- технология с дожиганием выделяющихся газов и смол в камере коксования (размеры печи 4572×2438×13716 мм, время коксования 48 ч);
- технология с дожиганием выделяющихся газов и смол в камере коксования, уплотнение угольной шихты в печи перед коксованием (размеры печи 3000×2800×22600 мм, время коксования 252 ч);

показала преимущество последней по всем показателям качества (CSR, CRI, стабильность (ASTM), твердость (ASTM), M40, M10, средний размер куска) при более высоком содержании золы в коксе, получаемом по этой технологии.

16. Исследования на доменных печах Европы, Австралии, Японии и Китая выявили достоверные статистические зависимости между показателями работы печи (расход кокса, расход суммарного топлива, газопроницаемость столба шихты в печи и другие) с показателем горячей прочности кокса (CSR). По данным исследований на фирме "Algoma Steel" устойчивую связь с показателями работы печи демонстрирует показатель стабильности (ASTM) кокса. При этом между показателем стабильности кокса и показателем горячей прочности кокса (CSR) связи не обнаружено.

Обобщенные Американским институтом чугуна и стали результаты опроса основным металлургическими фирмами США согласуются с мнением доменщиков большинства стран относительно высокой информативности показателя CSR и его связи с показателями работы до-

менной печи. Однако при близости существующих показателей стабильности (59–64 %) и горячей прочности (60–65 %) коксов на металлургических заводах США изменение стабильности кокса оказывает более сильное влияние на расход кокса в доменной плавке (8 кг/т чугуна на 1 % изменения стабильности кокса) по сравнению с изменением горячей прочности кокса (0,75–1,5 % расхода кокса на 1 % изменения горячей прочности).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hashimoto S. Coke in the Blast Furnace — Property Requirements and How to Realize Them. McMaster Symposium on Iron and Steelmaking № 17. Coke Properties Required by the Blast Furnace for Stable Operation. McMaster University. Hamilton. Canada. 1989. P. 1–22.
2. Poveromo J.J., Hodson N.D., Auslander E.L., Lesko J.E. Effect of Coke Properties on Bethlehem Steel's Blast Furnace Operations. McMaster Symposium on Iron and Steelmaking № 17. Coke Properties Required by the Blast Furnace for Stable Operation. McMaster University. Hamilton. Canada. 1989. P. 229–267.
3. Poveromo J.J. Burden Distribution and Aerodynamics. Blast Furnace Ironmaking. An Intensive Course/ McMaster University. Hamilton. Canada. June, 2002. Volume Two. Lecture 15-1 - 15-56
4. Grosspietsch K.-H., Lungen H.B., Dauwels G., Ferstl A., Karjalanti, Negro P., Van der Velde B., Willmers R. Coke Quality Requirements by European Blast Furnace Operators on the Turn of the Millennium. 4-th European Coke and Ironmaking Congress. June 19-22, 2000. Paris, La Defense, France. Proceedings. First Volume. P. 2–11.
5. Helleisen M., Nicolle R., Steiler J.M., Jusseau N., Depoux M., Thirion C. Characterization of Behaviour of Coke in the Blast Furnace by Dead Man Coke Samples. McMaster Symposium on Iron and Steelmaking № 17. Coke Properties Required by the Blast Furnace for Stable Operation. McMaster University. Hamilton. Canada. 1989. P. 23–53
6. Kamijo I., Iwakiri H., Kiguchi J., Yabata T. Estimation of Coke Degradation in the Blast Furnace by the Analysis of Dead-Man Coke. McMaster Symposium on Iron and Steelmaking № 17. Coke Properties Required by the Blast Furnace for Stable Operation. McMaster University. Hamilton. Canada. 1989. P. 204–220.
7. Peters K.H., Peters M. On the Way to a Coke Rate of Less Than 300 kg/thm. McMaster Symposium on Iron and Steelmaking № 17. Coke Properties Required by the Blast Furnace for Stable Operation. McMaster University. Hamilton. Canada. 1989. P. 324–359.
8. Monson J.R., Willmers R.R. Investigation of Coke Behaviour in British Steel Blast Furnace. McMaster Symposium on Iron and Steelmaking № 17. Coke Properties Required by the Blast Furnace for Stable Operation. McMaster University. Hamilton. Canada. 1989. P. 360–378.
9. Junming Ch., Wanren Hu, Hui Q. Influence of High PCR Operation on Coke Degradation in the Blast Furnace. 3rd International Conference on Science and Technology of Ironmaking. METEC Congress 03. Proceedings. Dusseldorf, 16–20 June, 2003. P. 160–165.
10. Van der Velden B., Irouw J., Atkinson C., Boi L.C.G.M. High Temperature Properties of Coke, Critical for The Lower Part of Blast Furnace. 3rd International Conference on Science and Technology of Ironmaking. METEC Congress 03. Proceedings. Dusseldorf, 16–20 June, 2003. P. 496–501
11. Kasai A., Matsui Y., Shimizu M. Coke Quality for a High Rate of Pulverized Coal Injection in Blast Furnace. 4-th European Coke and Ironmaking Congress. June 19-22, 2000. Paris, La Defense, France. Proceedings. First Volume. P. 218–223. (23)
12. Доменное производство. Справочник. Том 1 / Под редакцией Вегмана Е.Ф. — М. Металлургия. 1989. С. 46, 47
13. Driessen J.M., Toxopeus H.L., Flierman G.A. Coke Quality and its Influence on the Blast Furnace operation. McMaster Symposium on Iron and Steelmaking № 17. Coke Properties Required by the Blast Furnace for Stable Operation. McMaster University. Hamilton. Canada. 1989. P. 171–203
14. Hardarshan S. Valia. Coke Production For Blast Furnace Ironmaking. An Intensive Course. Blast Furnace Ironmaking. June 2002. McMaster University, Hamilton, Canada. Volume Two. P. 1–64

15. Vogt D., Arendt P., Huhn F., Alvarez R. 50 Years of Research and Development in Cokemaking — The Contribution of European Coal and Steel Community. 3rd International Conference on Science and Technology of Ironmaking. METEC Congress 03. Proceedings. Dusseldorf, 16-20 June, 2003 P.12-16.
16. Angeleri Ronaldo Australian Coking Coals Indirect Determination of the Reactivity of Their Semifusinites. 4-th European Coke and Ironmaking Congress June 19-22, 2000 Paris, La Defense, France. Proceedings. First Volume. P. 94-99.
17. Ghosh N.K., Parthasarthy L., Sharma R.P. Design of Multicomponent Coal Blends Using High and Low Ash Coals for BF Cokemaking. 4-th European Coke and Ironmaking Congress June 19-22, 2000. Paris, La Defense, France Proceedings. First Volume. P. 110-115
18. Desheng Hu. Control and Prediction of Coke Quality at Baosteel. 4-th European Coke and Ironmaking Congress June 19-22, 2000. Paris, La Defense, France. Proceedings. First Volume. P. 157-160.
19. Stoppa H., Opdenwinkell H., Essmann W., Arendt P., Huhn F., Kuhl H. Enhancement of Flexibility in Coke Production and Effects on Coke Quality. 4-th European Coke and Ironmaking Congress. June 19-22, 2000 Paris, La Defense, France. Proceedings. First Volume. P. 161-166
20. Uebo K., Kano H., Chikata T., Kashiwara Y. Improvement of CSR Estimation Model in Coke Quality Control System. 4-th European Coke and Ironmaking Congress June 19-22, 2000 Paris, La Defense, France. Proceedings. First Volume. P. 174-181.
21. Permot P., Dumay D., Brun B. Effect of Impurities on the Coke Quality. 4-th European Coke and Ironmaking Congress. June 19-22, 2000 Paris, La Defense, France. Proceedings. First Volume. P. 76-81.
22. Westbrook R. W., Schuett J. Two Years of Heat Recovery Coke Production at Sun Company's Indiana Harbor Facility. 4-th European Coke and Ironmaking Congress June 19-22, 2000. Paris, La Defense, France Proceedings. Second Volume. P. 654-657
23. Hardarshan S. Valia. The Comparison of Coke Quality From a By-Product (USA), a Non-Recovery (China), and a Heat Recovery Coke Plant (USA). 4-th European Coke and Ironmaking Congress. June 19-22, 2000. Paris, La Defense, France Proceedings. First Volume. P. 148-156.
24. Horrocks K.R.S., Cunnigham R.B., Ellis J.F., Nightingale R.J. Coke Quality at BHP Steel Port Kembla. 4-th European Coke and Ironmaking Congress June 19-22, 2000. Paris, La Defense, France Proceedings. First Volume. P. 167-173
25. Khan M.A., Cheng A., Jonasson W.W. Algoma coke: Past, present and Future. McMaster Symposium on Iron and Steelmaking № 17. Coke Properties Required by the Blast Furnace for Stable Operation. McMaster University. Hamilton. Canada 1989. P. 54-89.
26. Reimer J., Greenawald P. Effects of Coke CSR on Operation of Inland Steel Company's № 7 Blast Furnace. McMaster Symposium on Iron and Steelmaking № 17. Coke Properties Required by the Blast Furnace for Stable Operation. McMaster University. Hamilton. Canada. 1989. P. 284-302.
27. Nashed G., Rohde W., Wessiepe K., Winzer G. Modular and 2-Product Technology the Cokemaking Process for the Future. 4-th European Coke and Ironmaking Congress. June 19-22, 2000. Paris, La Defense, France Proceedings. Second Volume. P. 646-653
28. O'Donnell E.M., Poveromo J.J. Coke Quality Requirements From a North American Perspective. 4-th European Coke and Ironmaking Congress. June 19-22, 2000. Paris, La Defense, France Proceedings. First Volume. P. 12-19.

Отпечатано в типографии ОАО «Черметинформация»

Заказ 32

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор - С.З.АФОНИН

Г.И.АВДЕЕВ, Л.И.АЛЕКСАНДРОВ, Е.Д.БАЧЕВА, И.А.БЕЛОЗЕРОВА,
В.Ф.ВОРОНОВ (зам.главного редактора), Г.П.ВОРОНОВА, А.В.ЗИНОВЬЕВ, Л.М.КАПУТКИНА,
Г.И.КУЗНЕЦОВ, Н.А.КУЗНЕЦОВ, Л.А.НИКИТИНА, Ф.Д.НУРИАХМЕТОВ, И.Г.ОЧАГОВА,
Т.В.РЯБОВА (секретарь редакции), Н.А.САВЧУК (зам.главного редактора), Г.С.УХМЫЛОВА,
В.М.ФЕДЧЕНКО, А.Г.ШАЛИМОВ