Chemistry, Technology and Application of Substances

Vol. 7, No. 1, 2024

Д. В. Мірошниченко[1], К. О. Шмельцер[2], І. Г. Михайлова[3], С. О. Кравченко[4], Є. Л. Соловйов[1]

[1] НТУ "Харківський політехнічний університет",
кафедра технології переробки нафти, газу і твердого палива

[2] Державний університет економіки і технологій, кафедра хімічної технології та інженерії

[3] Остравський технічний університет, факультет матеріалознавства та технології, металургійної технології

[4] Державне підприємство "Державний інститут по проектуванню підприємств коксохімічної промисловості (ГИПРОКОКС)"

dvmir79@gmail.com

ПИТОМИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР ЯК ПОКАЗНИК УПОРЯДКУВАННЯ СТРУКТУРИ КОКСУ

https://doi.org/10.23939/ctas2024.01.078

Вивчено вплив кінцевої температури процесу коксування на питомий електричний опір коксу. Із урахуванням того, що на питомий електричний опір та післяреакційну міцність впливають деякі спільні фактори, такі як рівень температур та готовність коксу, яка свідчить про упорядкованість його структури, встановлено взаємозв'язок між зазначеними показниками. Аналіз залежностей та їх статистична оцінка вказують на те, що досліджені взаємозв'язки характеризуються високими значеннями коефіцієнтів кореляції (0,77–0,84) і детермінації (59,29–70,56 %).

Ключові слова: питомий електричний опір; структура коксу; температура процесу; післяреакційна міцність; готовність коксу.

Вступ

Якість коксу є ключовим фактором для задовільної роботи печі. Її можна оцінити з погляду фізичних характеристик (показники стійкості коксу до стирання і подрібнення, гранулометричний склад), хімічного складу, індексу реакційної здатності коксу і міцності коксу після реакції. За хімічним складом для металургійних процесів потрібен кокс із максимальним вмістом вуглецю та мінімальним вмістом золи і сірки. За гранулометричним (фракційним) складом кокс повинен бути однорідним за розміром з мінімальним вмістом найменшого (<25 мм) і найбільшого (>80 мм) класів [1].

В умовах удосконалення доменної плавки і застосування енергозбережних технологій вимоги до якості коксу такі: дробимість (M_{25}) не менше ніж 90 %, стираність (M_{10}) не більше ніж 6 %, вміст класу (>80 мм) не більше за 5 %, вміст класу (<25 мм) не більше ніж 5 %, коливання вологості не більше за ±0,5 %, індекс реакційної здатності коксу *CRI* = 23–26 %, і міцність коксу після реакції *CSR* = 70 % [2].

До фізичних властивостей коксу належать мікроструктура, дійсна та уявна густина, пористість, електропровідність, електроопір, структурна міцність, абразивна твердість та теплофізичні характеристики (теплоємність, теплота згоряння, температуропровідність) [3]. До основних факторів впливу на фізичні властивості належить структура речовини коксу. А сировина (вугілля різних стадій метаморфізму) і технологічні фактори (період і температура) коксування визначають вуглецеву структуру доменного коксу та його фізико-механічні властивості. Поглиблення термохімічних перетворень вугільної речовини також сприяє поліпшенню структури коксу. Тому, щоб отримати високоміцний кокс з низькою абразивністю, необхідний відповідний компонентний склад вугільної шихти із достатнім рівнем спікливості, оптимальний рівень її подрібнення і відповідний тепловий режим її коксування [4, 5].

Молекулярна будова органічної маси коксу зумовлена кінцевою температурою процесу. Кількісно вона характеризується даними рентгеноструктурного аналізу із використанням таких показників: d_{002} – середня відстань між сусідніми площинами у сусідніх блоках; C_b – частка вуглецю, який міститься у блочних структурах, %; L_a – середньостатистичний розмір когерентних блоків за спрямування нормалі до площин вуглецевих шарів, нм; L_c – середньостатистичний розмір вуглецевих шарів у площині, нм [3].

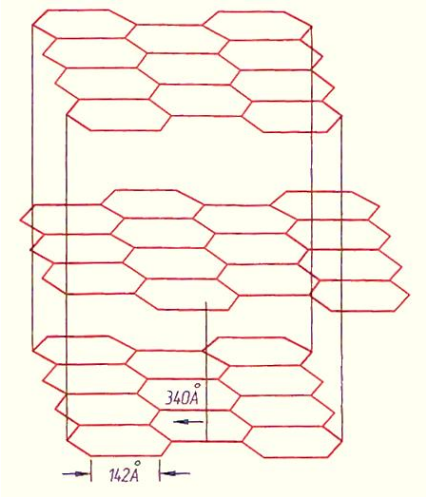

Рис. 1. Схема будови графіту [4]

Із підвищенням ступеня метаморфізму вугілля ароматичні ядра також збільшуються, а ароматична структура змінюється після термічної обробки [6]. Загалом зі зростанням температури піролізу розмір ароматичних ядер збільшується, про що свідчать розмір кристалітів (L_{11}), ароматичність (f_a) та міжшарова відстань (d_{002}/d_γ). У дослідженні [7, 8] зазначено, що після нагрівання за 1200 °С значення L_{11} сирого вугілля збільшилося з ~5,9–6,5 до ~7,8–10 Å, тоді як f_a змінився із 58–72 % до 75–82 %. Одночасно d_{002} зменшився з ~3,5–3,59 Å для сирого вугілля до ~3,46–3,53 Å для нагрітого вугілля, тоді як d_γ зменшився з ~4,72–5,01 Å до ~4,33–4,74 Å, відповідно.

Вивчення структури коксу основане на дослідженнях вуглецю коксу, розподілі атомів вуглецю за гібридними станами і ступені упорядкування, тобто співвідношенні впорядкованого і невпорядкованого вуглецю. Вугілля є діелектриком [9] через наявність у бічних ланцюгах його макромолекули великої кількості σ-зв'язків, утворених вуглецем у стані sp^3-гібридізації. Внаслідок впливу високих температур під час коксування та глибокого крекінгу макромолекули практично позбавляються бічних ланцюгів і переважна частина вуглецю у коксі міститься у вигляді конденсованих поліароматичних структур, в яких вуглець перебуває у sp-гібридизації. Це зумовлює підвищення ступеня впорядкованості структури коксу, наближаючи її до структури графіту (рис. 1), монокристали якого складаються з великої кількості паралельних шарів, утворених шестикутниками з атомів вуглецю. В просторі між шарами π-електрони утворюють єдину електронну хмару, достатньо рухливу. Цим пояснюються високі значення електропровідності вуглецевих матеріалів.

У високоякісному коксі d_{002} = 0,346–0,356 нм (для графіту 0,340 нм), кількість вуглецю, що міститься в блокових структурах (C_b), становить 72–88 %, L_c = 2,1–2,2 нм, L_a = 5–6 нм. Зі зростанням кінцевої температури значення d_{002} і L_c зменшуються, а C_b і L_a збільшуються [3].

Отже, ступінь упорядкування структури коксу та інших вуглецевих матеріалів можна контролювати за значенням питомого електроопору.

Можна вважати, що питомий опір є мірою температурної дії під час процесу термічної деструкції вугілля і перетворення коксу. Залежно від кінцевої температури процесу питомий електричний опір зменшується тим більше, чим вища ця температура. Тому показник питомого електроопору може характеризувати ступінь готовності коксу.

У роботах [10–12] показано, що питомий електричний опір деревного вугілля зменшується зі зростанням температури термообробки і наближається до питомого опору вуглецевих матеріалів за температур понад 1400 ^{0}С. Автори також зазначають, що температура термообробки вуглецевого матеріалу є основним впливовим параметром, тоді як час витримки лише неістотно впливає на питомий електричний опір.

Кокс за значенням електроопору належить до напівпроводників.

Електричний опір насипної маси коксу істотно залежить від його розмірів та тиску: зі

зменшенням розмірів та підвищенням рівномірності коксу опір зростає; зростання тиску, що призводить до збільшення щільності контакту між частинками коксу, знижує електроопір [13].

Мета досліджень – теоретичне та експериментальне обґрунтування взаємозв'язку показника питомого електричного опору (ПЕО) з упорядкованістю структури коксу.

Матеріали та методи досліджень

У роботі для дослідження використано вугільні шихти різного компонентного складу (табл. 1), основні характеристики та технологічні властивості яких подано в табл. 2. Умови коксування зазначених вугільних шихт ілюструють дані табл. 3.

Для визначення характеристик вугільної сировини використовували стандартизовані методики:

– ДСТУ 4096–2002 "Вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторних досліджень" [14];

– ISO 1171-97 "Паливо тверде мінеральне. Методи визначення золи" [15];

– ISO 589-81 "Вугілля кам'яне – Визначення загальної вологості" [16];

– ISO 562:2010 "Кам'яне вугілля та кокс. Визначення летких речовин" [17];

– ISO 334:2020 "Вугілля та кокс. Визначення загальної сірки. Метод Ешка" [18]

– ISO 7404-3-84 "Методи петрографічного аналізу кам'яного вугілля та антрациту – Частина 3: Метод визначення мацерального групового складу" [19];

– ISO 7404-5-85 "Методи петрографічного аналізу вугілля – Частина 5: Метод мікроскопічного визначення коефіцієнта відбиття вітриніту" [20];

– ДСТУ 7722:2015 "Вугілля кам'яне. Методика визначення пластометричних показників " [21].

Марки вугілля у табл. 1 вказано відповідно до чинного ДСТУ 3472-2015 (Г – газове, ГЖП – газове жирне піснувате, ГЖ – газове жирне, Ж – жирне, К – коксове, ПС – піснувате спікливе, КС – коксове слабоспікливе) [22].

Таблиця 1

Марочний склад дослідних шихт

№ проби	Марочний склад шихт							
	Г1	Г2	ГЖП	ГЖ	Ж	К	ПС	КС
1			6	44	6	16	13	15
2		10	3	33	15	2	14	23
3				40	20	10	20	10
4			20	43	10	9	9	9
5		37			46	5	5	7
6	30	25	4	10	4	27		
7	34	23	5		10	28		
8	24	29	10		7	30		
9	35	8	5	23		29		
10		30		15		55		
11		31		12		57		
12		31		12		57		
13		31		12		57		
14		31		12		57		
15		42				58		
16		43				57		
17		43				57		

Таблиця 2

Петрографічний, технічний та пластометричний аналізи дослідних шихт

№ проби	Петрографічний аналіз, %		Технічний аналіз, %				Товщина пластичного шару *Y*, мм
	Показник відбиття вітриніту R_o	Вміст вітриніту *Vt*	Вихід летких речовин V^{daf}	Во-ло-га, W^r_t	Зольність A^d_t	Сірчистість S^d_t	
1	1	71,6	29,7	9,9	8,5	0,51	14
2	1,01	74,9	30	8,6	8,7	0,96	17
3	1	73,2	29,8	9,9	8,8	0,8	16
4	0,95	73,7	31,9	9,1	9,7	0,56	18
5	0,95	79	32,4	10,4	9,5	1,84	20
6	0,86	77	35,1	10	11,3	1,59	12
7	0,91	86,8	35	10,4	12	1,54	13
8	0,85	81,7	34,1	7,8	11,1	1,47	15
9	0,83	84,6	35,8	8,2	12	1,82	14
10	0,95	81,7	32,3	8,7	9	1,34	15
11	0,98	80,2	32,7	8	7,3	1,32	18
12	1	87	32,8	8,8	7,8	1,17	16
13	1,02	85	31,3	8,7	7,3	1,23	15
14	0,97	86,1	32,9	8,6	7,4	1,24	16
15	1	82,4	32,9	9,1	8	1,34	14
16	1	82	30,7	8,2	8,4	1	14
17	1,02	87	32,6	8,7	7,7	1,19	14

Таблиця 3

Умови коксування вугільних шихт

№ проби	Період коксування, год	Температури в контрольних вертикалах, °С	
		машинна сторона	коксова сторона
1	23,46	1230	1265
2	19,69	1220	1260
3	37,58	1150	1170
4	58,74	1100	1160
5	50,09	1100	1160
6	28,11	1160	1180
7	21,05	1200	1240
8	17,56	1200	1230
9	36,8	1150	1170
10	18,9	1240	1265
11	18,7	1240	1265
12	18,41	1250	1270
13	18,30	1250	1280
14	18,9	1240	1275
15	24,26	1200	1245
16	22,55	1230	1265
17	21,26	1230	1265

Питомий електричний опір коксу визначали за ДСТУ 8831:2019. Кокс. Метод визначення питомого електричного опору порошку коксу кам'яновугільного [23]. Сутність методу полягає у визначенні фактичного опору стовпчика проби коксу з крупністю менше ніж 0,2 мм, який розташований в матриці між двома пуансонами під тиском 100 кгс/м^2, та розрахунку питомого електричного опору (ρ) за формулою (1):

$$\rho = \frac{U \cdot S}{I \cdot L}, \qquad (1)$$

де S – площа перерізу зразка, см^2; L – відстань між зондами, см; U – спад напруги, В; I – сила струму, А.

Термомеханічні властивості визначено за стандартною методикою ISO 18894:2006 "Coke. Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR)" [24].

Зазначені показники якості коксів подано в табл. 4.

Результати досліджень та їх обговорення

Вивчаючи взаємозв'язок між питомим електричним опором коксу та іншими його характеристиками, параметрами процесу коксування, ми отримали залежності, наведені на рис. 2–4.

Одержані математичні залежності та їх статистичні оцінки наведені в табл. 5.

Аналіз залежностей та їх статистична оцінка вказують на те, що досліджені взаємозв'язки характеризуються високими значеннями коефіцієнтів кореляції (0,77–0,84) і детермінації (59,29–70,56 %).

Інверсія знака у рівняннях свідчить про те, що показники CSR і CRI обернено пропорційні.

Опрацювавши експериментальні дані за допомогою методів математичної статистики, ми отримали регресійне рівняння (2):

$$\rho = -0{,}0095 \cdot CSR - 0{,}061 \cdot CRI, \; r = 0{,}85. \qquad (2)$$

Встановлений взаємозв'язок між питомим електричним опором, реакційною здатністю та післяреакційною міцністю є логічним. Питомий електричний опір та реакційна здатність різні за природою. Аналіз багатьох досліджень [25–28] дає підстави стверджувати, що на *CRI* впливають властивості використовуваного вугілля (зольність, вміст сірки, склад мінеральної частини, вихід летких речовин, петрографічний склад), технологія підготовки шихти і теплотехнічний режим її коксування, період коксування. Водночас обидва ці показники змінюються синхронно, оскільки на них впливають деякі спільні фактори, такі як рівень температур та готовність коксу, яка свідчить про упорядкованість його структури.

Таблиця 4

Характеристики коксів

№ проби	Термохімічні характеристики коксу, %		Питомий електричний опір, Ом·см
	реакційна здатність CRI	післяреакційна міцність CSR	
1	34,3	49,5	0,045
2	41,7	34,4	0,066
3	39,6	41,6	0,059
4	41,9	37	0,066
5	46,1	30,9	0,068
6	51,5	23,8	0,068
7	54,9	20,2	0,087
8	53,9	22,2	0,093
9	56	21	0,079
10	43,8	41,6	0,062
11	43,4	40,5	0,069
12	41,3	42,6	0,064
13	42,5	42,7	0,074
14	43	40,7	0,073
15	43,8	39,2	0,065
16	43,4	40,8	0,065
17	43,6	40,4	0,068

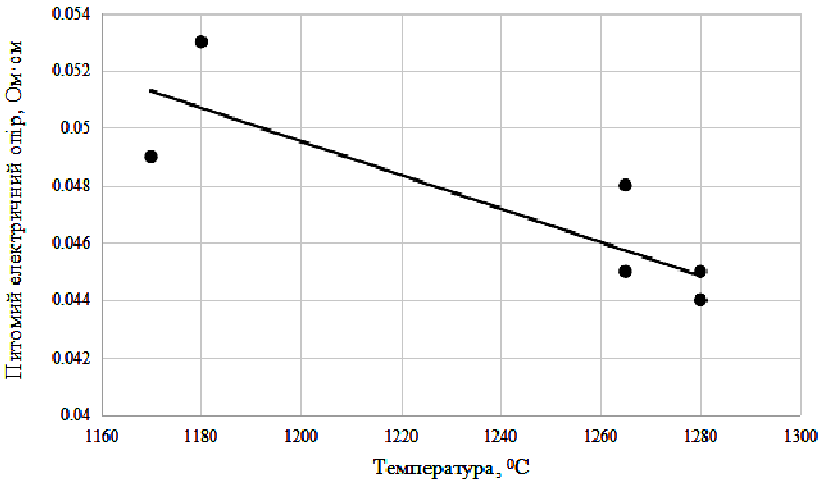

Рис. 2. Залежність питомого електричного опору коксу від кінцевої температури процесу коксування

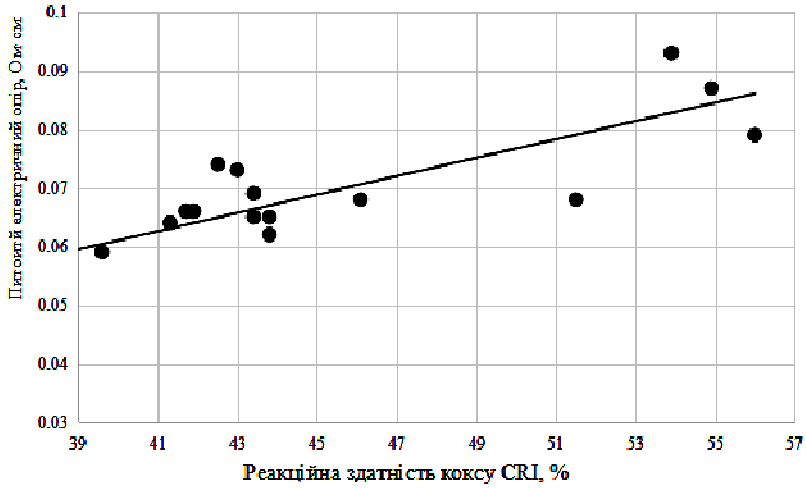

Рис. 3. Взаємозв'язок між питомим електричним опором коксу та його післяреакційною міцністю CRI

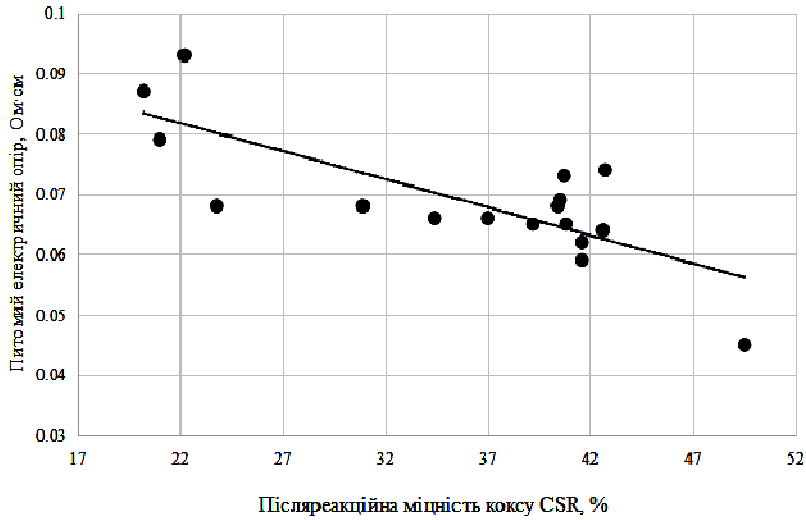

Рис. 4. Взаємозв'язок між питомим електричним опором коксу та його післяреакційною міцністю CSR

Таблиця 5

Математичні залежності

№	Вид залежності	Рис.	Статистична оцінка	
			коефіцієнт кореляції *r*	коефіцієнт детермінації *D*, %
(2)	$\rho = -0{,}0016 \cdot CRI - 0{,}0016$	2	0,84	70,56
(3)	$\rho = 0{,}0019 \cdot CSR + 0{,}1022$	3	0,77	59,29

Висновки

За результатами досліджень встановлено взаємозв'язок між ПЕО та термохімічними властивостями коксу (реакційною здатністю та післяреакційною міцністю).

У роботі використано стандартизовані методи вивчення технологічних властивостей вугілля та вугільних шихт (визначення технічного аналізу, петрографічного аналізу, пластометричного аналізу). Якісні характеристики коксу вивчали з використанням термохімічних методів дослідження стандартизованих показників: реакційної здатності (CRI), післяреакційної міцності (CSR). Для аналізу впливу параметрів процесу коксування на характеристики коксу застосовували методи математичної статистики.

Дослідження дали змогу встановити залежність між питомим електричним опором та реакційною здатністю, що обґрунтовано, оскільки обидва ці показники характеризують структуру коксу та ступінь її впорядкованості.

References

1. Lyalyuk, V. P., Kassim, D. A., Shmeltser, E. O., Lyakhova, I. A. (2019). Improving the technology of preparing coal for the production of blast-furnace coke under the conditions of multi-basin raw material base. Message 1. Optimizing the composition of coal batch by means of petrographic characteristics. *Petroleum and coal, 61(1),* 90–93. Retrieved from https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2019/01/PC_x_2018_Shmeltzer_154_rev1.pdf

2. Miroshnichenko, D., Shmeltser, K., Kormer, M. (2023). Factors Affecting the Formation the Carbon Structure of Coke and the Method of Stabilizing Its Physical and Mechanical Properties. *C.-Journal of Carbon, 9(3),* 66. https://doi.org/10.3390/c9030066

3. Borisov, L. N., Shapovalov, Y. G. (eds.). (2010). *Handbook of coke chemist. In 6 volumes. Vol. 1. Coals for coking. Coal enrichment. Preparation of coals for coking*. Kharkov: Publishing House "Inzhek".

4. Shmeltser, E. O., Lyalyuk, V. P., Sokolova, V. P., Miroshnichenko, D. V. (2018). The using of coal blends with an increased content of coals of the middle stage of metamorphism for the production of the blast-furnace coke. Message 1. Preparation of coal blends. *Petroleum and coal, 60(4),* 605–611. Retrieved from https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2018/06/PC_4_2018_Miroshnichenko_30.pdf

5. Shmeltser, E. O., Lyalyuk, V. P., Sokolova, V. P., Miroshnichenko, D. V. (2019). The using of coal blends with an increased content of coals of the middle stage of meta-morphism for the production of the blast-furnace coke. Message 2. Assessment of coke quality. *Petroleum and coal, 61(1),* 52–57. Retrieved from https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2019/01/PC_x_2018_Shmeltzer_155_rev1.pdf

6. Zhang, L.; Wang, G.; Xue, Q.; Zuo, H.; She, X.; Wang, J. (2021). Effect of preheating on coking coal and metallurgical coke properties. *Fuel Process. Technol., 22,* 106942. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106942

7. Lu, L., Sahajwalla, V., Harris, D. (2000) Characteristics of chars prepared from various pulverized coals at different temperatures using drop-tube furnace. *Energy Fuels, 14,* 869–876. DOI: 10.1021/ef990236s

8. Saranchuk, V. I., Oshovsky, V. V., Lavrenko, A. T., Koshkarev, Y. M. (2013). Method for determining the value of electrical resistance of coal depending on temperature. *Scientific Journal of DonNTU. In: Chemistry and chemical technology, 134,* 138–143.

9. Gerrit Ralf Surup, Tommy Andre Pedersen, Annah Chaldien, Johan Paul Beukes, Merete Tangstad (2020). Electrical Resistivity of Carbonaceous Bed Material at High Temperature. *Processes, 8,* 0933. DOI: 10.3390/pr8080933

10. Antal, M., Grønli, M. The art, science, and technology of charcoal production (2003). *Ind. Eng. Chem., 42,* 1619–1640. DOI: 10.1021/ie0207919

11. Adinaveen, T., Vijaya, J.J., Kennedy, L. (2014). Comparative Study of Electrical Conductivity on Activated Carbons Prepared from Various Cellulose Material. *Arab. J. Sci. Eng.,* 41, 55–65. DOI: 10.1007/s13369-014-1516-6

12. Eidem, P.; Tangstad, M.; Bakken, J. (2007). *Measurement of material resistivity and contact resistance of metallurgical coke. In Proceedings of the International Ferro-Alloys Congress XI*, New Delhi, India, 18–21 February 2007, 561–571. Retrieved from https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconXI/561-Eidem.pdf

13. Buryak, V., Vasil'chenko, G., Chirka, T., Konstantinov, S. (2013). Specific electrical resistance of carbon materials. *Refract. Ind. Ceram., 54,* 215–219. DOI: 10.1007/s11148-013-9577-8

14. State standard of Ukraine 4096-2002. Brown coal, hard coal, anthracite, combustible shale and coal briquettes. Methods of sample selection and preparation for laboratory tests. Technical Committee of Ukraine on standardization TK-92: Kyiv, Ukraine, 2002.

15. ISO 1171-97. Solid mineral fuels. Methods for determination of ash. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1997.

16. ISO 589-81. Hard coal – Determination of total moisture. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1981.

17. ISO 562:2010. Hard coal and coke. Determination of volatile matter. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1981.

18. ISO 334:2020. Coal and coke. Determination of total sulfur. Eschka method. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2020.

19. ISO 7404-3-84. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 3: Method of determining maceral group composition. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1984.

20. ISO 7404-5-85. Methods for the petrographic analysis of coal – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1985.

21. State standard of Ukraine 7722:2015. Hard coal. Method of Determining Plastometric Characteristics. State enterprise "Ukrainian scientific research and training center for problems of standardization, certification and quality": Kyiv, Ukraine, 2015.

22. State standard of Ukraine 3472:2015. Brown coal, hard coal and anthracite. Classification.Kyiv: UkrNDNC SE, 2015.

23. DSTU 8831:2019. Coke. Method for determining the resistivity of coal coke powder. Kyiv: UkrNDNC SE, 2019.

24. ISO 18894:2006. "Coke. Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR)". International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2006.

25. Ryshchenko, A. I., Kovalev, E. T., Shulga, I. V., Miroshnichenko, D. V. (2009). Influence of coal properties on reactivity and post-reaction strength of coke. *J. Coal Chem., 5–6*, 11–16.

26. Dash, P. S., Guha, M., Chakraborty, D., Banerjee, P. K. (2012). Prediction of coke CSR from coal blend characteristics using various techniques: A comparative evaluation. *Int. J. Coal. Prep. Util., 32*, 92–169. DOI: 10.1080/19392699.2011.640301

27. Grigore, M., Sakurovs, R., French, D., Sahajwalla, V. (2012). Properties and CO_2 reactivity of the inert and reactive maceral derived components in cokes. *Int. J. Coal Geol., 98*, 1–9. DOI: 10.1016/j.coal.2012.04.004

28. Pusz, S. Krzesińska, M. Smędowski, Ł. Majewska, J. Pilawa, B. Kwiecińska, B. (2010). Changes in a coke structure due to reaction with carbon dioxide. *Int. J. Coal Geol., 81,* 92–287. DOI: 10.1016/j.coal.2009.07.013

D. V. Miroshnichenko[1], K. O. Shmeltser[2], I. G. Mykhailova[3], S. O. Kravchenko[4], E. L. Soloviev[1]

[1] National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",
Department of Oil, Gas and Solid Fuel Refining Technologies

[2] State University of Economics and Technology, Department of Chemical Technology and Engineering

[3] Technical University of Ostrava, Faculty of Materials Science and Technology,
Metallurgical Technology

[4] State Enterprise "State Institute for Designing Enterprises of Coke Oven and By-Product Plants
(SE GIPROKOKS)"

SPECIFIC ELECTRICAL RESISTANCE AS AN INDICATOR ORDERING OF COKE STRUCTURE

The influence of the coking process temperature on the resistivity of coke was studied. Taking into account that the resistivity and post-reaction strength are affected by some common factors, such as temperature level and coke readiness, which indicates the orderliness of its structure, the relationship between these indicators was established. The analysis of dependencies and their statistical evaluation indicates that the studied relationships are characterized by high values of correlation coefficients (0.77–0.84) and determination (59.29–70.56 %).

Key words: resistivity; coke structure; process temperature; post-reaction strength; coke readiness.