



Analiza materiałów

Część węglowa

Ćw. W1

Oznaczanie reakcyjności i wytrzymałości mechanicznej koksu

Opracowane przez:
dr hab. inż. Piotr Rutkowski, Prof. PWr
Dr inż. Katarzyna Chomiak

Wrocław 2020

Oznaczanie reakcyjności i wytrzymałości mechanicznej koksu

1. KOKS

Koksowanie jest procesem odgazowania węgla prowadzonym w temperaturze około 1000°C w celu produkcji koksu. Surowcem dla przemysłowego koksowania są mieszanki węglowe złożone z kilku, a nawet kilkunastu węgli przechodzących przez stan plastyczny. Obok głównego produktu koksowania powstają również ciekłe (smoła koksownicza) i gazowe (gaz koksowniczy) produkty uboczne. Tworzenie kawałkowego koksu o dużej wytrzymałości i odpowiedniej reaktywności zależy od składu i właściwości koksowniczych mieszanki. W skład mieszanki wsadowej mogą też wchodzić dodatki schudzające (węgiel antracytowy, antracyt, koksik), mające na celu obniżenie zawartości części lotnych mieszanki.

Otrzymanie koksu kawałkowego o dobrej wytrzymałości mechanicznej i odpowiedniej reaktywności chemicznej wymaga użycia do procesu koksowania węgli charakteryzujących się zdolnością przechodzenia w stan plastyczny podczas ogrzewania bez dostępu powietrza w obszarze temperatur 350-500 °C. Właściwości takie wykazują jedynie węgle kamienne zajmujące **środkową** pozycję w skali uwęglenia. W polskiej klasyfikacji są to:

- węgiel gazowy (typ 33),
 - węgiel gazowo-koksowy (typ 34),
 - węgiel ortokoksowy (typ 35),
 - węgiel metakoksowy (typ 36),
 - węgiel semikoksowy (typ 37),
- nazywane potocznie **węglami koksującymi**.

1.1 Rodzaje koksu

Z mieszanek węglowych w procesie koksowania produkowane są trzy główne rodzaje koksu:

- **Koks wielkopiecowy (metalurgiczny)** jego najważniejszym zastosowaniem jest proces wielkopiecowy gdzie jest wykorzystywany głównie w reakcji redukcji rudy żelaza do surówki.
- **Koks odlewniczy** jest to specjalny koks wykorzystywany w odlewniach stopu żelaza i do różnych stopów miedzi, ołowiu, cyny i cynku. Jest on źródłem ciepła, a także pomaga utrzymać wymaganą zawartość węgla w czasie produkcji metalu. Podstawowe wymagania koksu odlewniczego są takie same jak dla koksu metalurgicznego ale specyfikacja i rozmiar koksu różni się w zależności od rodzaju i wielkości żeliwiaka – pieca do wytopu żeliwa. Koks odlewniczy jest prawie zawsze o większych rozmiarach niż koks metalurgiczny. W czasie produkcji koksu odlewniczego stosuje się niższą temperaturę ale za to dłuższy czas koksowania niż przy produkcji koksu metalurgicznego.
- **Koks opalowy** jest stosowany jako paliwo. Jest to koks o niskiej zawartości popiołu, wysokiej kaloryczności i o bardzo niskiej zawartości siarki.

1.2 Koks metalurgiczny

1.2.1 Właściwości koksu metalurgicznego

Wskaźniki zużycia jednostkowego oraz wydajność i równomierność pracy wielkiego pieca w głównej mierze zależą od jakości koksu wielkopiecowego, która jest określana za pomocą jego cech *chemicznych, fizycznych i fizykochemicznych*.

Właściwości chemiczne decydują głównie o przydatności koksu jako paliwa i reduktora. Wśród wielu parametrów, kluczowe znaczenie ma zawartość:

- ✓ *Wilgoci* – wahania związane z zawartością wilgoci mogą mieć zły wpływ na gospodarkę cieplną w wielkim piecu. Dlatego należy ograniczyć jej zawartość do minimum. Wzrost zawartości wilgoci w koksie o 1% wymaga zwiększenia jego zużycia o 1,2% w procesie wielkopiecowym.
- ✓ *Popiołu* – zwiększona zawartość popiołu w koksie obniża jego wartość opałową i może pogarszać jego wytrzymałość mechaniczną. Zwiększa również ilość powstającego żużla wielkopiecowego oraz zużycie topników. Wzrost zawartości popiołu w koksie o 1% zwiększa jego jednostkowe zużycie o 2-3%.
- ✓ *Siarki* - jej związanie przez zasadowe składniki żużla wymaga odpowiedniej ilości topników, co w konsekwencji zwiększa zużycie koksu. Przyrost zawartości siarki całkowitej w koksie o 0,1% powoduje zwiększenie ilości topników o 1,2%, jednostkowe zużycie koksu o 0,3-1,1% oraz zmniejszenie wydajności wielkiego pieca o 2%.
- ✓ *Części lotnych.*

Właściwości fizyczne odpowiadają za zapewnienie odpowiedniej gazoprzepuszczalności wsadu. Odpowiednią gazoprzepuszczalność słupa materiałów wsadowych uzyskuje się wtedy, gdy uziarnienie koksu jest zbliżone do uziarnienia pozostałych składników wsadu. Koks jest jedynym składnikiem wsadu, który w strefie mięknięcia i topnienia rud żelaza, pozostaje w stanie stałym i powinien zachować odpowiednie wymiary ziaren, aby umożliwić przepływ uplastycznionego materiału do strefy gazu i swobodny ruch gazów w górę pieca.

Własności fizykochemiczne oddziałują na: skład gazu w poszczególnych strefach wielkiego pieca, przebieg spalania koksu, zmianę uziarnienia koksu oraz jego teksturę. Spośród własności fizykochemicznych koksu wielkopiecowego za najważniejsze uważa się *reakcyjność wobec CO₂* oraz wytrzymałość mechaniczną. Badanie reaktywności koksu jest uznawane za podstawową miarę jakości koksu. Obejmuje wyznaczenie: wskaźnika reakcyjności koksu (CRI) i wytrzymałości koksu po reakcji (CSR). Węgiel, który po koksowaniu osiąga niską wartość CRI i wysoką wartość CSR jest bardzo ceniony na rynku, głównie dlatego, że badanie to odnosi się do wydajności wielkiego pieca, a zwłaszcza ilości paliwa i wskaźnika przepuszczalności. Właściwości węgla, które wpływają na reakcyjność koksu to stopień uwęglenia, skład petrograficzny oraz skład i zawartość popiołu. *Wytrzymałość mechaniczna* koksu jest jedną z podstawowych cech świadczących o jakości koksu w odniesieniu do jego wykorzystania w wielkim piecu.

1.2.2 Reakcyjność koksu

Reakcyjnością koksu nazywa się jego zdolność do reagowania z wybranym czynnikiem utleniającym w ściśle określonych warunkach (temperatura, ciśnienie, ilość medium zgazowującego, masa i uziarnienie koksu).

Ponieważ spalanie i zgazowanie koksu ma duże znaczenie praktyczne, ilość opracowanych dotychczas metod służących do oceny szybkości przebiegu tych procesów, a więc i reakcyjności koksu, jest bardzo duża. W praktyce reakcyjność koksu, ale również i innych paliw stałych ocenia się najczęściej względem:

- ✓ ditlenku węgla (karboksyreakcyjność),
- ✓ tlenu (oksyreakcyjność, palność lub spalność),
- ✓ pary wodnej (hydroksyreakcyjność).

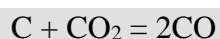
Wybór czynnika utleniającego uzależniony jest przede wszystkim od kierunku zużycia koksu lub karbonizatu. W przypadku zużycia koksu do celów hutniczych najczęściej bada się jego karboksyreakcyjność. W procesach zgazowania mających na celu otrzymanie gazu syntezowego najistotniejsza jest hydroksyreakcyjność, natomiast oksyreakcyjność koksu bada się głównie gdy koks (karbonizat) stosowany jest do celów opałowych.

Koks stosowany w różnego typu urządzeniach jest poddawany w wysokich temperaturach działaniu utleniających składników gazów, par lub cieczy (O₂, CO₂, H₂O). Mechanizm tych

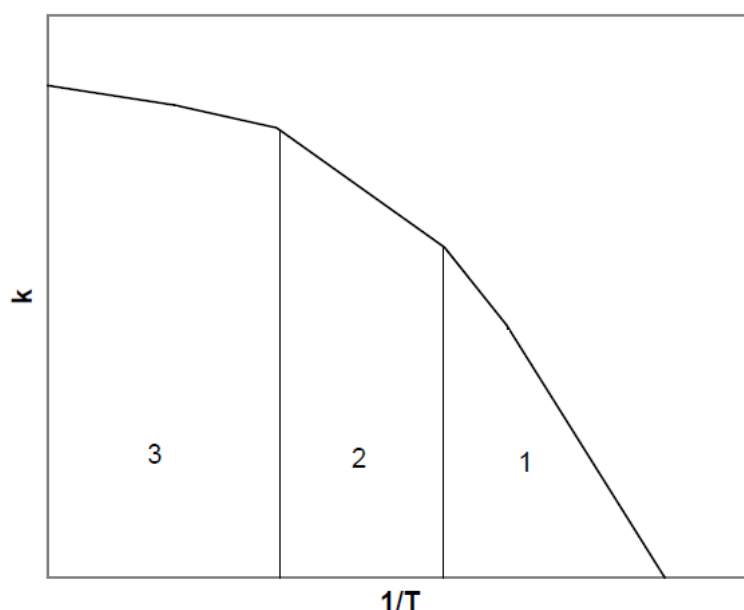
skomplikowanych, heterogenicznych procesów spalania czy zgazowania koksu składa się z następujących etapów:

- ✓ dopływu utleniacza i jego sorpcji na powierzchni koksu,
- ✓ właściwej reakcji chemicznej,
- ✓ desorpcji i odpływu produktów reakcji z powierzchni koksu do otaczającej fazy ciekłej lub gazowej.

Największym odbiorcą koksu jest hutnictwo, gdzie w procesie wytopu surówki żelaza koks stosowany jest jako składnik wsadu wielkopiecowego. Dlatego też rozważania dotyczące kinetyki procesu zgazowania koksu najlepiej prześledzić na przykładzie reakcji Boudouarda:



Na rys. 2 przedstawiono wykres zmian stałej szybkości tej reakcji w funkcji temperatury, na którym można stwierdzić istnienie trzech obszarów:



Rys. 2. Zmiana stałej szybkości reakcji k od temperatury w procesie zgazowania koksu CO_2 .

1 – Obszar najniższych temperatur, który dla reakcji koksu z ditlenkiem węgla sięga do temperatury $1100\text{ }^\circ\text{C}$ charakteryzuje się stosunkowo małą szybkością reakcji. W zakresie tym udział w reakcji biorą tylko centra aktywne na powierzchni kawałków koksu i dlatego stopień rozwinięcia powierzchni koksu (obok energii aktywacji E) decyduje o wartości stałej szybkości reakcji. W związku z tym, że szybkość reakcji chemicznej na granicy faz koks-gaz decyduje o szybkości zgazowania, zakres ten nazywany jest zakresem kinetycznym.

2 – W obszarze tym ($1100\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$) szybkość reakcji, wskutek wykładniczej zależności stałej szybkości reakcji od temperatury wzrasta na tyle, że czynnikiem decydującym o wydajności procesu jest dyfuzja substratów do wnętrza porów koksu.

3 – Obszar najwyższych temperatur (powyżej $1300\text{ }^\circ\text{C}$) szybkość zgazowania jest uzależniona od dyfuzji przez warstwę gazów otaczających ziarno koksu i dlatego nosi on nazwę obszaru dyfuzyjnego.

Szeroko stosowaną metodą oznaczania reakcyjności koksu jest znormalizowana (ISO 18894:2006, ASTM D 5341–93a, PN-C-04312:1996) metoda opracowana przez „Nippon Steel Corporation”. W tej metodzie miarą reakcyjności koksu jest ubytek jego masy podczas reakcji z CO_2 . Metoda ta polega na zgazowaniu próbki koksu CO_2 w temperaturze $1100\text{ }^\circ\text{C}$ i obliczeniu dwóch wskaźników: reakcyjności koksu (*coke reactivity index*) CRI oraz

wytrzymałości mechanicznej koksu po oznaczeniu reakcyjności (*coke strength after reaction*) CSR.

Celem takiego oznaczenia jest ocena reakcyjności koksu oraz jego wytrzymałości w warunkach jak najbardziej zbliżonych do panujących w wielkim piecu. W porównaniu z dotychczas stosowanymi metodami oceny jakości koksu metalurgicznego, jest pomiar reakcyjności koksu kawałkowego (ziarno $19 \div 21$ mm) i ocena wytrzymałości koksu po wcześniejszym poddaniu go reakcji z CO₂. Zgazowanie koksu odbywa się w ściśle określonych normą warunkach takich jak: temperatura i czas reakcji, wielkość i uziarnienie próbki, przepływ mediów zgazowujących. Miarą reakcyjności koksu w tej metodzie (wskaźnik CRI) jest wyrażony w procentach ubytek masy próbki koksu poddanego działaniu CO₂. Natomiast miarą wytrzymałości koksu po reakcji z CO₂ (wskaźnik CSR) jest masa koksu, która pozostaje na sicie o oczkach kwadratowych 10 mm po obróbce mechanicznej w znormalizowanym bębnie obrotowym odniesiona do masy próbki pozostałej po oznaczeniu reakcyjności. Wskaźniki te oblicza się z następujących wzorów:

$$CRI = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$$

gdzie: CRI – wskaźnik reakcyjności, %

m_1 – masa próbki koksu przed oznaczeniem reakcyjności, g

m_2 – masa próbki koksu po oznaczeniu reakcyjności, g

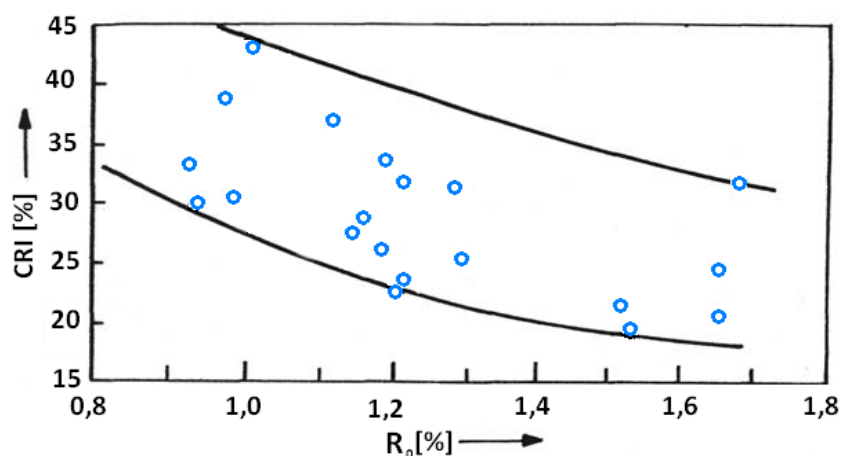
$$CSR = \frac{m_3}{m_2} \cdot 100\%$$

gdzie: CSR – wskaźnik wytrzymałości po reakcyjności, %

m_3 – masa koksu o uziarnieniu powyżej 10 mm po bębnowaniu, g

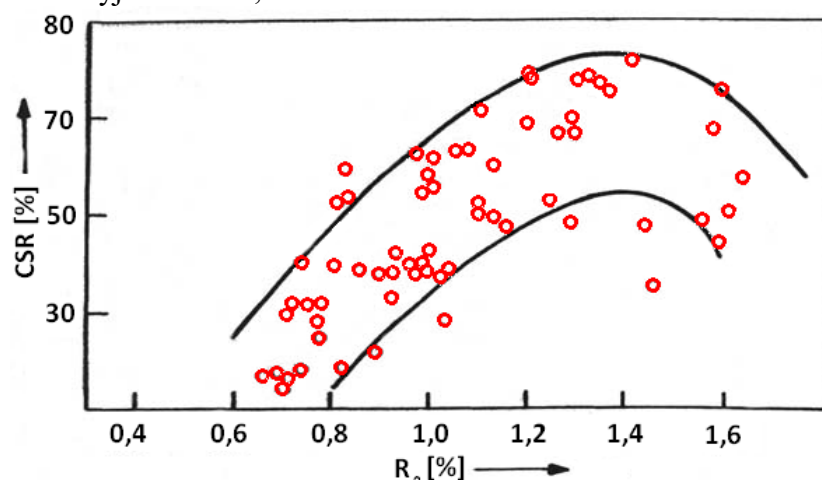
m_2 – masa koksu po oznaczeniu reakcyjności, g

Wyznaczone w metodzie Nippon Steel Co. wartości wskaźników CRI i CSR zależą od stopnia uwęglenia surowca, z którego koks został wyprodukowany. Zależności te przedstawiono na rys. 2 i 3. Ze wzrostem stopnia uwęglenia, którego miarą może być refleksyjność (R_0), reakcyjność otrzymanego koksu względem CO₂ maleje (rys. 2).



Rys. 2. Wpływ stopnia uwęglenia surowca węglowego na wartość wskaźnika reakcyjności CRI koksu.

Na rys. 3 można zauważyć, że koks osiąga maksymalną wartość CSR dla węgla wykazujących refleksyjność ok. 1,4%.



Rys. 3. Wpływ stopnia uwęglenia surowca węglowego na wartość wskaźnika wytrzymałości po reakcyjności CSR koksu.

1.3 Rola koksu w procesie wielkopiecowym

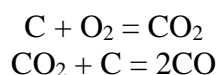
Przemysł stalowy jest największym odbiorcą koksu, wykorzystującym go w procesie wielkopiecowym redukcji rudy żelaza do surówki. Schemat budowy i pracy wielkiego pieca przedstawiono na rys. 4. Koks wielkopiecowy spełnia funkcje:

- ✓ *paliwa wytwarzającego ciepło* potrzebne do nagrzania i stopienia materiałów wsadowych oraz przebiegu reakcji chemicznych (głównie endotermicznych reakcji redukcji tlenków żelaza),
- ✓ *reduktora* dostarczającego odpowiednią ilość CO do redukcji pośredniej oraz węgla redukującego bezpośrednio tlenki metali (głównie FeO),
- ✓ *składnika zapewniającego odpowiednią gazoprzepuszczalność* słupa materiałów wsadowych w poszczególnych strefach wielkiego pieca,
- ✓ *nawęglacza* surówki.

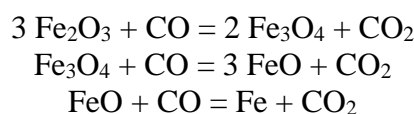
W trakcie przemieszczania mieszanki koks/ruda w dół pieca ziarna koksu są narażone na mechaniczną i chemiczną degradację. Wielkość kawałków koksu zmniejsza się na skutek:

- ✓ reakcji z CO₂ w zakresie temperatur 900-1100°C;
- ✓ reakcji z oparami metali alkalicznych w temperaturze do 1450°C, co powoduje też zmniejszenie odporności koksu na ścieranie;
- ✓ skurcze termiczne w temperaturach do 1500°C, co może dodatkowo osłabić wytrzymałość koksu i zmniejszenie jego uziarnienia.

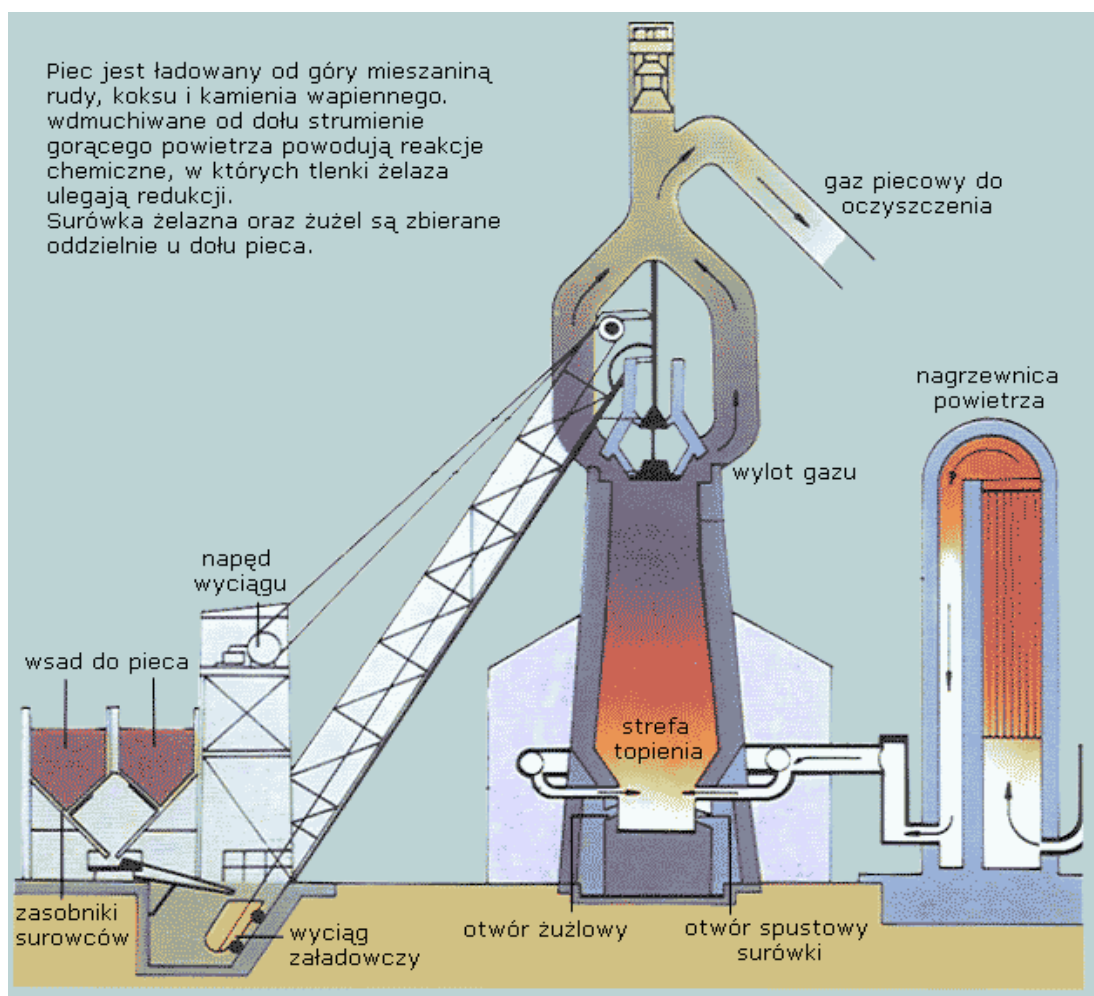
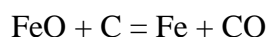
W górnej części pieca, w strefie utleniania zachodzą reakcje prowadzące do powstania CO:



CO łatwo reaguje ze stopioną, w wysokiej temperaturze, pod wpływem topników rudą żelaza. Zachodzą następujące reakcje:



Jest to tzw. redukcja częściowa, redukcja właściwa, czyli redukcja węglem zachodzi w dolnej strefie wielkiego pieca, w której panuje najwyższa temperatura, dochodząca do ok. 1200 - 1500°C.



Rys. 4. Schemat wielkiego pieca

Jakość koksu w wielkim piecu mierzona jest jego odpornością na degradację. Rola koksu jako paliwa oraz jako środka redukującego nie są czynnikami ograniczającymi wydajność wielkiego pieca. Jednak rola koksu jako przepuszczalne medium ma zasadnicze znaczenie dla sprawnego działania pieca. Degradacja koksu zależy od strefy w wielkim piecu, ale we wszystkich przypadkach obejmuje połączenie reakcji z CO_2 , H_2O lub O_2 i ścieranie kawałków koksu względem siebie i innych składników.

2. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie:

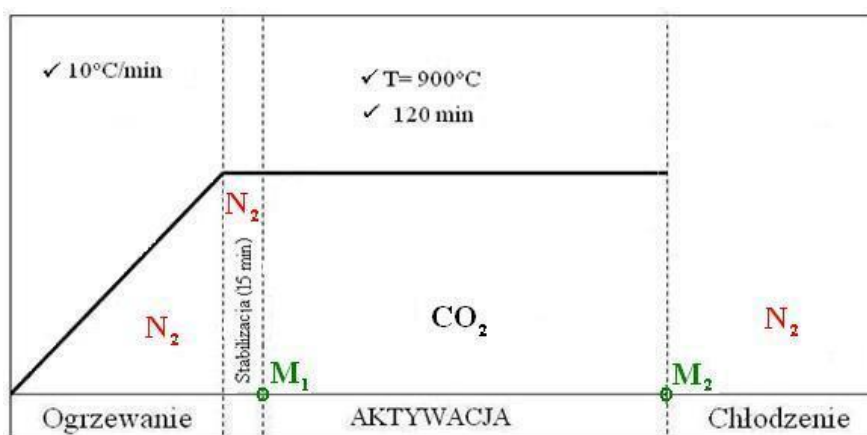
- ✓ wskaźnika reakcyjności koksu,
- ✓ wskaźnika wytrzymałości koksu po reakcyjności,
- ✓ mikrowytrzymałości koksów.

3. Wykonanie ćwiczenia

3.1 Oznaczenie reakcyjności koksu wobec CO₂

Opis wykonania oznaczenia (rys. 5):

1. Zważyć koszyk na wadze technicznej.
2. Zawiesić koszyk na wadze analitycznej umieszczonej nad piecem do aktywacji, następnie wagę wytarować.
3. Do koszyka naważyć ok. 2g próby koksu (na wadze technicznej) o uziarnieniu 0,63 – 1,25 mm i ogrzewać w piecu pionowym w atmosferze azotu (20 dm³/h) do 600°C ogrzewać próbkę z szybkością 20°C/min następnie z szybkością nagrzewania 10°C/min do 900°C.
4. Po osiągnięciu temperatury 900°C i stabilizacji (15 minut) odkręcić CO₂ (20 dm³/h) oraz zakręcić dopływ azotu. Próbkę utrzymywać w tych warunkach przez 2 godziny, rejestrując na termowadze ubytek jej masy w zależności od czasu.
5. Po ochłodzeniu próbki do ok. 100°C, zakręcić dopływ azotu, wyciągnąć próbkę z pieca i umieścić w ekssykatorze. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej zważyć próbkę i obliczyć ubytek masy.



Rys. 5. Schemat badania reakcyjności

3.2 Karbonizacja próbki półkoksu w temperaturze 900°C w piecu poziomym

Przedmiotem badań będzie próbka półkoksu otrzymana w temperaturze 600°C.

Opis wykonania oznaczenia:

1. Zważyć łódkę kwarcową. Próbkę półkoksu umieścić w łódce kwarcowej oraz zważyć, następnie łódkę umieścić w piecu poziomym.
2. Dokładnie zamknąć korkami wlot i wylot retorty.
3. Ustawić przepływ azotu na poziomie 20 dm³/h.
4. Zaprogramować piec tak, aby nagrzewał się z szybkością 20°C/min do temperatury 600°C oraz z szybkością 10°C/min do temperatury 900°C. Próbkę wygrzewać w 900°C przez 30 min. (program 7).
5. Po zakończeniu procesu włączyć wentylator w celu ochłodzenia pieca do temperatury pokojowej, następnie łódkę wraz z koksem zważyć.

3.3 Oznaczenie mikrowytrzymałości kokсів (0,63- 1,25 mm) przed zgazowaniem

Wytrzymałość mechaniczną kokсів o małym uziarnieniu oznacza się stosując test Marsha i Ragana. Metoda polega na wyznaczeniu wskaźników mikrowytrzymałości R1, R2, R3 w urządzeniu złożonym z dwóch stalowych cylindrów o długości 30 cm, zamykanych stalową

zakrętką, umieszczonych pod kątem prostym na statywie. Wskaźniki R1, R2, R3 wyrażają wagowe udziały procentowe poszczególnych frakcji. Wskaźnik R1 charakteryzuje wytrzymałość substancji koksowej, a wskaźnik R3 oznacza odporność na ścieranie.

Opis wykonania oznaczenia:

1. Próbkę przygotowanego wcześniej koksu rozdrobnić do ziarna 0,63–1,25 mm. Zważyć około 1,5 g (na wadze technicznej).
2. W dwóch cylindrach umieścić 12 stalowych kul o średnicy 8 mm oraz naważkę koksu.
3. Badane koksy poddać 8 minutowemu bębnowaniu z szybkością 25 obr./min.
4. Po bębnowaniu, wykonać analizę sitową w tym oznaczyć wagowo ilość frakcji o uziarnieniu powyżej 0,63 mm (R1), w zakresie 0,2–0,63 mm (R2) oraz poniżej 0,2 mm (R3).

3.4 Oznaczenie mikrowytrzymałości kokсів (0,63- 1,25 mm) po oznaczeniu reakcyjności

1. Zważyć ok. 1,5 g próbki po oznaczeniu reakcyjności.
2. Próbkę poddać badaniu mikrowytrzymałości zgodnie z metodą opisaną w punkcie 3.3.

3.5 Opracowanie wyników oznaczeń – sprawozdanie

W sprawozdaniu należy umieścić wyniki wykonanych oznaczeń oraz obliczenia następujących parametrów koksu:

1. Wskaźnik reakcyjności (WR) kokсів obliczyć według wzoru:

$$WR = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \cdot 100\%$$

gdzie:

M₁- masa próbki koksu przed oznaczeniem reakcyjności, g

M₂- masa próbki koksu po oznaczeniu reakcyjności, g

2. Wskaźnik wytrzymałości koksu (WM_{CO₂}) po oznaczeniu reakcyjności obliczyć ze wzoru:

$$WM_{CO_2} = \frac{M_3}{M_2} \cdot 100\%$$

gdzie:

M₂- masa próbki koksu po oznaczeniu reakcyjności, g

M₃- masa próbki o uziarnieniu powyżej 0,2 mm po bębnowaniu, g

3. Wykres zależności ubytku masy koksu (u) w czasie badania reakcyjności koksu wobec CO₂.
4. Wyniki testów mikrowytrzymałości dla kokсів przed oraz po badaniu reakcyjności jako procentowe udziały poszczególnych frakcji R1, R2 oraz R3. Dane zestawić w tabeli.
5. Wnioski z przeprowadzonych analiz.

Bibliografia

1. Falkus B., Wpływ własności węgla kamiennych ortokoksowych i gazowo- koksowych na reakcyjność wobec CO₂ i wytrzymałość po reakcyjności uzyskanego koksu,
2. Mazurek E., Przygotowanie wsadu wielkopiecowego, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1968.
3. Długosz A., i In, Reakcyjność i wytrzymałość kokсів hutniczych badana metodą opracowaną przez Nippon Steel Co, Karbo- energochemia- ekologia, s. 281, 282, 1992.
4. Karcz A., Koksownictwo cz. I, skrypt AGH, Kraków 1991.