

УДК 621.745.34:662.665/.667

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛИТЕЙНОГО КОКСА И АНТРАЦИТА*

Феоктистов А.В.¹, к.т.н., доцент, проректор по учебной работе –
первый проректор (umu@sibsiu.ru)

Якушевич Н.Ф.¹, д.т.н., профессор кафедры металлургии цветных металлов
и химической технологии

Страхов В.М.², к.т.н., начальник коксовой лаборатории Кузнецкого центра

Селянин И.Ф.¹, д.т.н., профессор кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства

Модзелевская О.Г.¹, старший преподаватель кафедры менеджмента качества

¹ Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Кирова, 42)

² ОАО «ВУХИН»

(654038, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Климасенко, 19)

Аннотация. Проведен термогравиметрический анализ на дериватографе фирмы Setaram образцов литейного кокса и антрацита методом разбавления навески в порошкообразном термоинертном растворителе. Показана применимость метода для сравнительной оценки свойств различных углеродистых материалов. В процессе нагревания до 1500 °С поведение кокса и антрацита отличается незначительно, что свидетельствует о возможности замены кокса антрацитом. Образование расплава зольных остатков и их кристаллизация при последующем охлаждении зависит от количества и состава золы и может существенно влиять на ход технологического процесса.

Ключевые слова: термогравиметрический анализ, дериватограф, литейный кокс, антрацит, углеродистые материалы.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-11-837-845

В настоящее время во многих высокотемпературных технологических процессах, связанных с использованием углеродистых материалов в качестве топлива или восстановителя, высококачественные коксы заменяются более дешевыми и недефицитными углями (антрацитом, тощими или бурыми углями и др.). Если в соответствии с требованиями технологического процесса и качества получаемой продукции к углеродистым материалам применяются жесткие требования по содержанию примесей, то заменителями кокса часто служат низкосольные сорта антрацита, углей, полукокс [1 – 9]. Поведение различных углеродистых материалов при нагревании может отличаться весьма существенно, что соответственно влияет на ход технологического процесса: скорость химических реакций, протекающих в реакторе в процессе нагрева; сорбцию газообразных компонентов из газовой фазы; образование шлаковых расплавов в различных зонах реактора, приводящих к спеканию материалов; выделение паров воды, летучих веществ и смольных фракций из углеродистых материалов, их горение и взаимодействие с компонентами шихтовых смесей. Физико-химические процессы протекают с выделением или поглощением

тепла, что также может оказывать существенное влияние на распределение температурных полей в используемом реакторе.

В настоящей работе исследовалось поведение при нагревании с последующим охлаждением литейного кокса марки КЛ-1 и антрацита марки А разреза Красногорский (Кемеровская обл.) методом термогравиметрического анализа на дериватографе фирмы Setaram, позволяющем производить нагрев до 1500 °С.

Термогравиметрический метод анализа физико-химических процессов, происходящих при нагревании различных материалов, во многих случаях позволяет не только качественно, но и количественно определить характер и последовательность процессов, а также получить сравнительные показатели исследуемых материалов одного класса, возможность и степень их взаимодействия с другими материалами. Исследования углеродистых материалов проводятся, как правило, в безокислительной атмосфере (Ar + 10 % H₂).

В качестве альтернативной методики предложен метод разбавления порошкообразного углеродистого материала в термоинертном растворителе (смесь порошков глинозема и шамота) [10]. В качестве оптимальных параметров рекомендованы: скорость нагрева 67 °С/мин, концентрация углеродистого материала в шихтовой смеси 2 % (по массе). В реальных техноло-

* Работа выполнена согласно заданию № 2014/213 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России.

гических процессах последний показатель, как правило, значительно больше (10, 20 % и более), а скорость нагрева, например в непрерывных руднотермических процессах, значительно меньше. Изучена возможность использования предложенного метода в режимах, приближенных к реальным: скорость нагрева 10 °С/мин, концентрация углеродистых материалов как в термоинертных, так и в реакционных шихтовых смесях 2, 10, 20, 40 % (по массе) [10, 11]. Опыты показали хорошую сходимости результатов во всех исследованных режимах как с качественной стороны, показывающей последовательность физико-химических процессов, так и с количественной, позволяющей оценить величину и скорость изменения массы и тепловых эффектов и сделать сравнительную оценку свойств материалов.

В настоящем исследовании в качестве углеродистых материалов использовались литейный кокс ($P_C = 0,75 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$) и антрацит ($P_C = 0,35 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$), масса исследованных образцов составляла 11 мг. Состав и некоторые технологические свойства материалов представлены в табл. 1.

Термоинертным материалом служил глинозем марки ХЧ. Углеродистый материал измельчался до крупности 50 мкм и смешивался с глиноземом в соотношении 1:9 в механической ступке FRITSCH puloerisette. Далее навеска смеси 100 мг помещалась в тигель дериватографа и нагревалась со скоростью 10 °С/мин.

Результаты термогравиметрического анализа литейного кокса и антрацита представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2.

Приведенные дериватограммы отражают спектр сложных физико-химических процессов, происходящих при нагревании углеродистых материалов. Особую роль для правильной интерпретации комплекса физико-химических процессов следует уделять положению на дериватограммах так называемой ноль-кривой (0 – 0), разделяющей на кривой ДТА, характеризующей изме-

нение энтальпии нагреваемого материала, области экзотермических и эндотермических процессов.

Энтальпия зависит от изменения теплоемкости исследуемого материала при различных температуре и составе, а также от изменения его массы за счет процессов испарения, возгонки, химических реакций диссоциации, восстановления и окисления. Изменение энтальпии кокса при нагреве до 1500 °С составляет $H_T^\circ - H_{298}^\circ \approx 33,4 \text{ кДж/г-ат. углерода}$, тогда как в исследуемом интервале температур теплота образования монооксида углерода составляет 113 кДж/моль СО, а для $\text{CO}_2 - 396 \text{ кДж/моль CO}_2$, т. е. удельная (на 1 г-ат углерода) теплота на нагрев кокса [12] (эндотермический эффект) составляет в исследуемом интервале температур не более 10 % теплоты образования его оксидов $\Delta H_{\text{CO}} + \Delta H_{\text{CO}_2}$ (экзотермический эффект). Для кокса и антрацита, содержащих небольшое количество золы (5 – 11 %) и летучих веществ (1 – 5 %), тепловыми эффектами их нагрева, а также выделения и возможного окисления летучих веществ можно пренебречь и констатировать, что изменение положения ноль-кривой зависит, в основном, от изменения массы образца, которая в процессе нагрева уменьшается более чем в 12 раз. В связи с тем, что при достижении температур ~ 1300 °С все процессы практически заканчиваются (при этом $\Delta m_{\text{факт}} \approx \Delta m_{\text{расч}}$), можно считать, что ноль-кривая по форме фактически представляет собой зеркальное отражение кривой изменения массы материала Δm (в шкале ΔH) – жирная штриховая кривая (0 – 0_н --- 0 – 0_к), крайние положения которой соответствуют началу и концу процесса на кривой ДТА.

Параметры физико-химических процессов, протекающих при нагревании кокса и антрацита, представлены в табл. 2.

На дериватограмме кокса, приведенной на рис. 1, сплошные кривые показывают изменение массы материала $\pm \Delta m$, мг в процессе нагревания и изменение эн-

Т а б л и ц а 1

Состав и свойства углеродистых материалов

Table 1. Composition and properties of carbonaceous materials

Углеродистый материал	Технический анализ				Химический состав золы, % мг							
	$W^r, \%$ мг	$A^r, \%$ мг	$V^r, \%$ мг	$C_{\text{ТВ}}^r, \%$ мг	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Кокс литейный	$\frac{2,0}{0,22}$	$\frac{10,5}{1,15}$ (10,7)	$\frac{1,737}{0,19}$ (2,0)	$\frac{85,75}{9,43}$ (98)	$\frac{57,0}{0,66}$	$\frac{15,3}{0,192}$	$\frac{16,4}{0,19}$	$\frac{4,5}{0,052}$	$\frac{1,5}{0,01}$	–	–	$\frac{0,61}{0,007}$
Антрацит	$\frac{3,0}{0,33}$	$\frac{11,15}{1,265}$ (11,5)	$\frac{5,13}{0,66}$ (6,0)	$\frac{85,85}{9,44}$ (96,0)	$\frac{73,1}{0,92}$	$\frac{16,6}{0,21}$	$\frac{1,5}{0,019}$	$\frac{2,1}{0,027}$	$\frac{0,9}{0,011}$	$\frac{0,7}{0,009}$	$\frac{3,1}{0,039}$	$\frac{1,0}{0,013}$

П р и м е ч а н и е. В скобках приведены значения, %: A^d ; V^{daf} ; $C_{\text{ТВ}}^{daf}$. Плавкость золы антрацита, °С: $T_{\text{нач}} = 1350$; $T_{\text{полусферы}} = 1390$; $T_{\text{ж}} = 1410$.

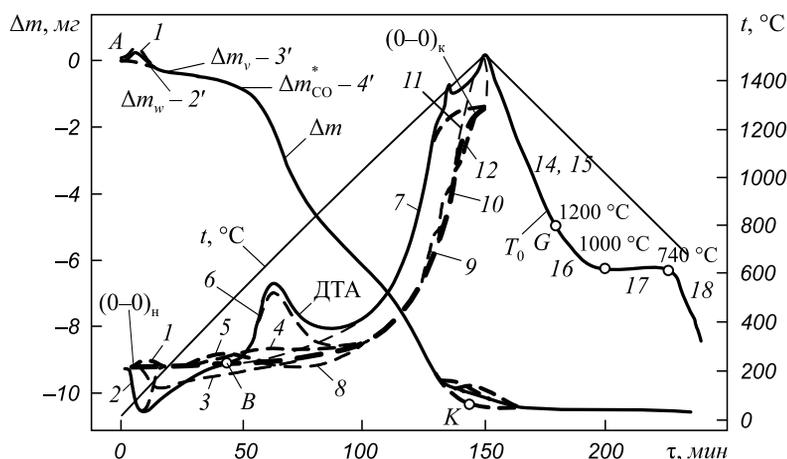
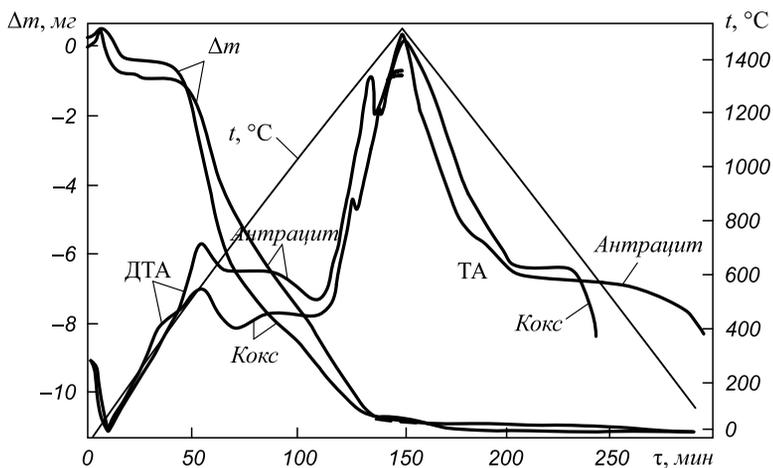


Рис. 1. Дериватограмма литейного кокса:

0-0 --- 0-0 – ноль-кривая; --- $-\Delta H_i$ – вклад энтальпий отдельных физико-химических процессов в общую кривую ДТА;
1 ÷ 18 – номера физико-химических процессов в табл. 2

Fig. 1. Thermogram of foundry coke:

0-0 --- 0-0 – zero-curve; --- $-\Delta H_i$ – enthalpy contribution of individual physicochemical processes into the common curve DTA;
1 ÷ 18 – numbers of physicochemical processes in Table 2

Рис. 2. Изменение параметров $\Delta H = f(t, ^\circ\text{C})$; $\Delta m = f(t, ^\circ\text{C})$ литейного кокса и антрацита в процессе нагреванияFig. 2. Parameters changes $\Delta H = f(t, ^\circ\text{C})$; $\Delta m = f(t, ^\circ\text{C})$ of foundry coke and anthracite at heating process

тальпии навески $\pm\Delta H$ (кривая ДТА), жирная штриховая кривая – положение ноль-кривой $(0-0)_h - (0-0)_k$, штриховые кривые – изменение массы и энтальпии для конкретных процессов (номера у кривых соответствуют порядковым номерам процессов в табл. 2). Каждому моменту времени соответствует точка на кривой ДТА, отражающая сумму тепловых эффектов $\sum\Delta H$ процессов, протекающих в данный момент. Например, при $\tau = 40$ мин точке B на кривой ДТА соответствует $\sum\Delta H_B = +\Delta H_3^B - \Delta H_4^B - \Delta H_5^B$.

В первые минуты нагрева в интервале температур 25 – 70 °C на кривой Δm отмечается небольшая прибыль массы материала (+0,21 мг), что объясняется адсорбцией газов порошкообразным материалом (в том числе и термоинертным наполнителем), которой соответствует незначительный положительный тепловой эффект ($-\Delta H_1$) на кривой ДТА. В интервале температур

30 – 175 °C на кривой ДТА фиксируется эндотермический эффект от испарения влаги ($+\Delta H_2$), которому на кривой Δm соответствует потеря массы 0,22 мг (точка 2'). В интервале температур 40 – 900 °C происходит выделение остаточных летучих веществ – 0,19 мг (точка 3' на кривой Δm), чему, несмотря на малое содержание летучих веществ, соответствует довольно значительный эндотермический эффект их возгонки ($+\Delta H_3$). При более высоких температурах (>300 °C) происходит окисление части летучих веществ (–0,16 мг), которому соответствует экзотермический эффект ($-\Delta H_4$).

Окисление углерода до CO_2 в режиме пламенного горения начинается при температуре около 480 °C (точка 4' на кривой Δm), однако этому предшествует режим беспламенного окисления (–0,5 мг) – интервал между точками 3' и 4' на кривой Δm (режим «тихого горения»), которое происходит в интервале температур 70 – 520 °C.

Параметры физико-химических процессов, протекающих при нагревании литейного кокса и антрацита до 1500 °С

Table 2. Parameters of physicochemical processes, when heating of foundry coke and anthracite up to the temperature of 1500 °C

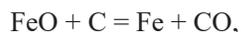
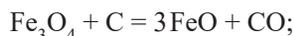
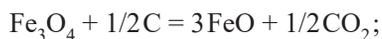
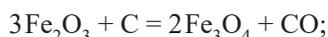
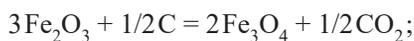
Номер процесса	Процесс	Изменение массы (±мг)		ΔH (±)	Температура процесса, °С					
		кокс	антрацит		$t_{нач}$		t_{max}		$t_{кон}$	
					кокс	антрацит	кокс	антрацит	кокс	антрацит
1	Адсорбция газов	+0,21	+0,2	-	25	25	70	50	210	180
2	Испарение влаги	-0,22	-0,3	+	30	30	100	100	175	210
3	Выделение летучих веществ (без окисления)	-0,03	-0,66	+	40	90	90	180	900	950
4	Окисление летучих веществ	-0,16	-0,1	-	300	300	590	800	900	950
5	Беспламенное окисление твердого углерода до CO ₂	-0,5	-	-	270	-	300	-	520	-
6	Пламенное окисление твердого углерода: до CO ₂	-9,33	-9,44	-	480	320	660	530	1010	950
					530	410	-	-	1490	1480
7	до CO	-9,33	-9,44	-	530	410	-	-	1490	1480
8	Диссоциация Fe ₂ O ₃ золы до Fe _{мет}	-0,045	-0,019	+	510	580	850	860	1010	1040
9	Окисление Fe _{мет} : до FeO	+0,03	+0,008	-	1300	1190	1310	1200	1320	1240
					1310	1370	1380	1380	1410	1400
					1390	1420	1490	1480	1500	1440
10	до Fe ₃ O ₄	+0,01	+0,003	-	1310	1370	1380	1380	1410	1400
11	до Fe ₂ O ₃	+0,005	+0,002	-	1390	1420	1490	1480	1500	1440
12	Плавнение золы	-	-	-	1400	1350	1420	1420	1460	1440
13	Охлаждение жидкого расплава золы	1,15	0,66	+	1500	1500	-	-	1210	1200
14	Первичная кристаллизация наиболее тугоплавких компонентов расплава золы	-	-	-	1210	1200	-	-	1020	1010
15	Перитектическая реакция $ж + SiO_{2(тв)} + A_m B_{л(тв)} = ж + SiO_2 + A_p B_{л(тв)}$	-	-	-	1020	1010	-	-	850	840
16	Кристаллизация двух твердых фаз из расплава золы	-	-	-	850	840	-	-	740	740
17	Трехфазная кристаллизация	-	-	-	740	740	-	-	700	690
18	Полное затвердевание конечного шлака золы	-	-	-	-	-	-	-	550	540

Окисление углерода до CO (процесс 7 в табл. 2) начинается в небольших количествах также при низких температурах. По мере увеличения температуры концентрация монооксида углерода в газовой фазе возрастает и доля теплового эффекта от его образования становится преобладающей, при этом следует иметь в виду, что энтальпия его образования ($-\Delta H_{CO(на\ 1\ моль\ O_2)}$) почти в 2 раза ниже энтальпии образования диоксида углерода.

Процесс изменения соотношений степени и скорости образования CO и CO₂ отражен на кривой Δm изменением ее кривизны в интервале температур 700 – 1200 °С, замедление скорости изменения массы

происходит за счет уменьшения доли поступающего в реактор кислорода на образование CO₂. При более высоких температурах образуется в основном монооксид углерода, на что расходуется меньше кислорода, но при этом возрастает скорость реакций горения, что на кривой Δm отражено увеличением скорости изменения массы при температурах 1200 – 1350 °С.

В интервале температур 510 – 1010 °С происходит также диссоциация содержащегося в золе кокса оксида железа до металлического железа ($Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + 3/2O_2$) или в присутствии твердого углерода – восстановление Fe₂O₃ по реакциям:



возможно также восстановление оксидов железа за счет взаимодействия с монооксидом углерода.

Несмотря на то, что количество оксида железа в навеске невелико (0,101 мг), эндотермический эффект от реакции диссоциации Fe_2O_3 довольно значительный (процесс 8 в табл. 2), что также отражено на кривой ДТА.

В условиях эксперимента полное сгорание углерода заканчивается при 1490 °С (точка *K* на кривой Δt), однако уже при температурах >1350 °С, когда в тигле практически не остается углерода и атмосфера за счет поступающего из воздуха кислорода становится окислительной, начинается окисление ранее восстановленного из золы железа до FeO (процесс 9) при температурах 1300 – 1320 °С, до Fe_3O_4 (про-

цесс 10) при 1310 – 1380 °С, до Fe_2O_3 (процесс 11) при 1390 – 1490 °С. При этом на конечной стадии нагрева на кривой Δt наблюдается излом – резкое замедление потери массы за счет прибыли кислорода из воздуха, а на кривой ДТА отображаются острые пики соответствующих экзотермических реакций окисления. Эти реакции при разреженном распределении частиц золы в большом количестве термоинертного растворителя, а также частиц железа металлического в остатках золы, протекают с большой скоростью в узком интервале температур.

Исследование влияния крупности углеродистого материала на кинетику физико-химических процессов, протекающих при его нагревании, показало, что при увеличении крупности кокса и антрацита с класса –50 до –500 мкм замедляется процесс газификации твердого углерода, особенно при пониженных температурах на стадии преимущественного образования CO_2 . Менее четко и при более высоких температурах проявляются экзотермические эффекты окисления железа, очевидно за счет диффузионных затруднений поступления кислорода внутрь более крупных частиц гетерогенных зольных остатков (рис. 3).

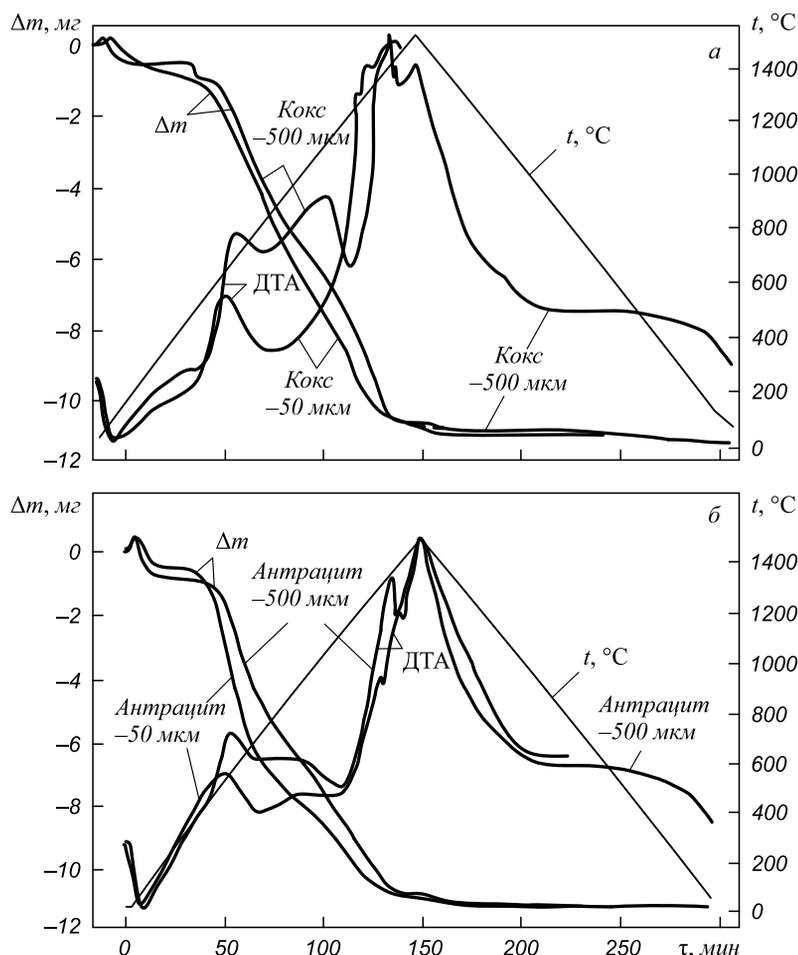


Рис. 3. Влияние крупности углеродистого материала на кинетику изменения массы и энтальпии кокса (а) и антрацита (б)

Fig. 3. Influence of coarseness of carbonaceous material on the kinetics of changes of mass and enthalpy of coke (a) and anthracite (b)

В процессе охлаждения расплава золы можно выделить отдельные стадии процесса кристаллизации на кривой охлаждения $T_o = f(\tau)$.

Пренебрегая невысоким содержанием в золе кокса оксидов кальция и магния ($\text{CaO} + \text{MgO} \approx 5\%$), можно свести рассматриваемую многокомпонентную си-

стему шлака к трехкомпонентной $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_n\text{-SiO}_2$ (18% Al_2O_3 , 17% FeO_n , 65% SiO_2). В этом случае в соответствии с диаграммой состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_n\text{-SiO}_2$ [13] (фрагмент диаграммы состояния приведен на рис. 4, а) состав шлака, из которого начинается первичная кристаллизация расплава, рас-

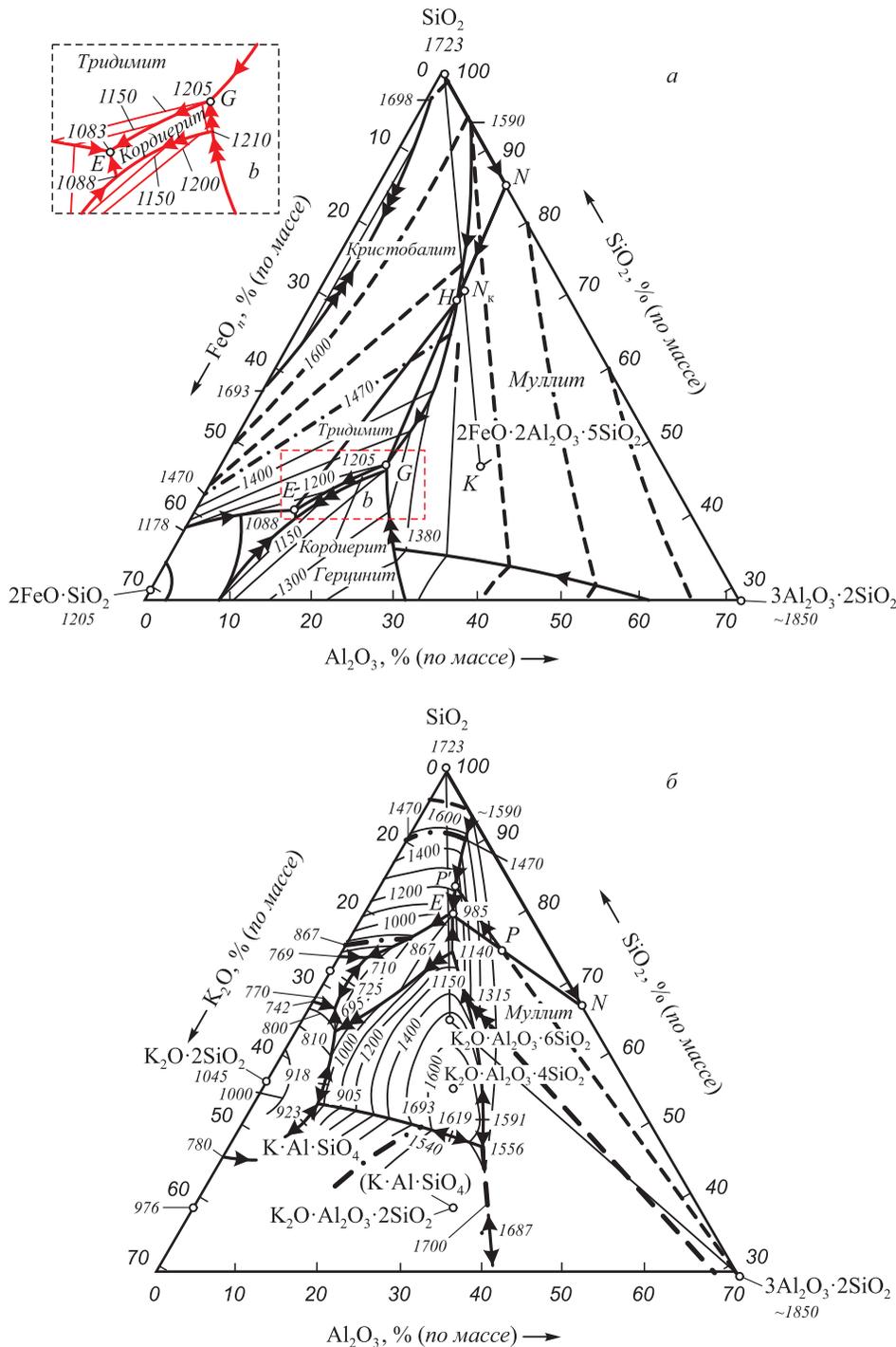


Рис. 4. Путь кристаллизации расплава золы кокса состава точки H , % (по массе): 65 SiO_2 ; 18 Al_2O_3 ; 17 FeO_n в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_n\text{-SiO}_2$ (а) и путь кристаллизации расплава золы антрацита состава точки P , % (по массе): 75 SiO_2 ; 17,5 Al_2O_3 ; 6,7 ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$) в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$ (б)

Fig. 4. Way of melt crystallization of coke ash with the point composition H , % (by mass): 65 SiO_2 ; 18 Al_2O_3 ; 17 FeO_n in the system of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_n\text{-SiO}_2$ (a) and way of melt crystallization of anthracite ash of point composition P , % (by mass): 75 SiO_2 ; 17.5 Al_2O_3 ; 6.7 ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$) in the system of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$ (b)

положен на пограничной кривой, разделяющей поля кристаллизации муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и кристобалита (SiO_2) (точка H), и соответствует температуре примерно 1480°C . При этом из расплава начинают выкристаллизовываться одновременно две тугоплавкие твердые фазы – муллит и кристобалит, при понижении температуры менее 1470°C – тридимит и муллит (до 1205°C). При 1205°C остаточный расплав состава $46\% \text{SiO}_2$, $19\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $35\% \text{FeO}_n$ (точка G , см. фрагмент диаграммы b на рис. 4, a) взаимодействует с образовавшимися кристаллами муллита по перитектической реакции $\text{ж} + \text{муллит} = \text{ж}_{\text{ост}} + \text{кордиерит}$ ($2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Поскольку в точке G протекания перитектической реакции сходятся поля кристаллизации трех фаз (тридимита, муллита, кордиерита), а точка исходного состава H лежит за пределами элементарного фазного треугольника этих фаз, то в процессе перитектической реакции муллит полностью исчезает, а кристаллизация небольшого количества остаточного расплава будет продолжаться с выделением двух кристаллических фаз – тридимита и кордиерита, при этом состав расплава изменяется вдоль пограничной кривой GE . В точке тройной эвтектики E кристаллизация должна закончиться при температуре 1083°C с образованием трех кристаллических фаз – тридимита, кордиерита и фаялита ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$). Состав конечного эвтектического расплава следующий: $40\% \text{SiO}_2$, $47\% \text{FeO}$, $13\% \text{Al}_2\text{O}_3$.

Следует отметить хорошее совпадение экспериментальных данных с параметрами фазовых равновесий диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}_n - \text{SiO}_2$: температура начала кристаллизации 1460 и 1480°C , конец двухфазной кристаллизации (точка G) 1200 и 1205°C , кристаллизация в тройной эвтектике (точка E) 1100 и 1083°C .

Фактически кристаллизация в точке E не заканчивается, так как присутствие в конечном маточном расплаве оксидов кальция и магния снижает температуру плавления расплава. Количество расплава за счет кристаллизации тридимита и кордиерита уменьшается примерно в 15 раз ($\text{ж}:\text{тв} = N_{\text{к}}F:N_{\text{к}}E$) и составляет примерно $0,077$ мг, количество твердой закристаллизовавшейся смеси – $1,073$ мг, в которой соотношение тридимит/кордиерит составляет $N_{\text{к}}F:N_{\text{к}}\text{SiO}_2 = 32:42$, т. е. к моменту эвтектической кристаллизации из исходного расплава выводится $0,464$ мг SiO_2 в виде кристаллов тридимита и $0,608 \cdot \frac{60 \cdot 2}{648} = 0,113$ мг в составе кордиерита (с кордиеритом выводится также $0,190$ мг Al_2O_3 и $0,135$ мг FeO).

В оставшемся расплаве должно содержаться, мг: $0,083 \text{SiO}_2$; $0,002 \text{Al}_2\text{O}_3$; $0,055 \text{FeO}_n$; $0,052 \text{CaO}$; $0,011 \text{MgO}$ или, %: $40,9 \text{SiO}_2$; $1,0 \text{Al}_2\text{O}_3$; $27,1 \text{FeO}$; $25,6 \text{CaO}$; $5,4 \text{MgO}$.

В образовавшемся конечном расплаве системы $\text{CaO} - \text{FeO}_n - \text{SiO}_2$ легкоплавкие эвтектики кристаллизуются при температуре около 1100°C .

Кроме того, снижение температуры конечной кристаллизации возможно также за счет переокисления шлакового расплава и повышения в нем концентрации Fe_2O_3 . Так, в системе $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ наиболее легкоплавкая эвтектика ($\sim 1050^\circ\text{C}$) образована фаялитом, кордиеритом, магнетитом и кремнеземом [14].

Взаимное влияние этих факторов приводит к понижению температуры конечной кристаллизации многокомпонентных расплавов примерно на 100°C , т. е. до $900 - 950^\circ\text{C}$, что соответствует экспериментальным результатам термического анализа.

Термогравиметрический анализ антрацита показал, что при его нагревании проявляются практически все физико-химические процессы, имеющие место при нагревании кокса. Сравнительные дериватограммы кокса и антрацита представлены на рис. 2. Основное отличие заключается в отсутствии на начальной стадии нагрева беспламенного окисления твердого углерода вследствие более низкой по сравнению с коксом реакционной способности антрацита при низких температурах, обусловленной, в основном, более низкой пористостью и более высокой плотностью. Окисление твердого углерода в режиме горения начинается раньше. В связи с большим количеством летучих веществ тепловой эффект от их окисления более высокий, а в связи с меньшим количеством золы и малым содержанием в ней Fe_2O_3 и, следовательно, малым количеством восстановленного металлического железа, эффекты от окисления железа при высоких температурах выражены в меньшей степени.

Кривые охлаждения расплава золы кокса и антрацита практически одинаковы, хотя следует иметь в виду, что составы шлаковых расплавов отличаются весьма существенно (см. табл. 1). Содержание SiO_2 в золе антрацита значительно выше ($73,1\%$), а содержание Fe_2O_3 на порядок ниже ($1,5\%$), однако присутствуют в большом количестве K_2O ($3,1\%$) и Na_2O ($0,7\%$), способствующие образованию легкоплавких эвтектик. По данным работы [14], наиболее легкоплавкий расплав в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ появляется примерно при 510°C , а в присутствии оксидов железа температура наиболее легкоплавкой эвтектики равна 480°C .

Если в упрощенном варианте рассматривать расплав золы антрацита как трехкомпонентную систему $\text{SiO}_2 (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO})$, то его исходный состав должен содержать, %: $75,0 \text{SiO}_2$; $17,5 \text{Al}_2\text{O}_3$; $6,7 \text{K}_2\text{O}$ и обозначиться на диаграмме системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ точкой P , лежащей в поле кристаллизации муллита на изотерме $\sim 1600^\circ\text{C}$ (рис. 4, b). Первичный путь кристаллизации с выделением из расплава кристаллов муллита пройдет от точки P до точки P' (приблизительно $83,0\% \text{SiO}_2$, $9,9\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $7,5\% \text{K}_2\text{O}$) с понижением температуры примерно до 1250°C . Затем кристаллизация продолжается вдоль пограничной кривой от точки P' до точки

E с одновременным выделением кристаллов тридимита и муллита. В точке тройной эвтектики E ($t = 985$ °С; 80 % SiO_2 ; 11 % Al_2O_3 ; 9 % K_2O) кристаллизация должна закончиться с выделением трех твердых фаз – муллита, тридимита и поташа ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), однако влияние примесей может обуславливать существование жидкого расплава и при более низких температурах.

Количество конечного жидкого расплава состава точки E можно определить из соотношения $ж:тв_N = PN:PE = 0,65$, оно составит примерно 0,82 мг (около 7,5 % рабочей массы углеродистого материала).

По результатам сравнительных испытаний можно сделать следующее заключение.

При нагревании кокса уже при низких температурах происходит его беспламенное окисление с выделением тепла («тихое горение»), что может привести к разогреву и воспламенению в условиях плохого отвода тепла. При нагревании антрацита такого процесса практически не наблюдается.

Содержащиеся в золе углеродистых материалов оксиды железа при температурах 1000 – 1400 °С в присутствии твердого углерода и восстановительной атмосферы диссоциируют (восстанавливаются) до металлического железа, которое в окислительной атмосфере при высоких температурах вновь окисляется до FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 .

При использовании антрацита для выплавки железуглеродистых сплавов уже при температурах менее 1000 °С может образоваться значительное количество легкоплавкого расплава золы (кислого вязкого шлака с содержанием около 80 % SiO_2) в количестве примерно 7,5 % рабочей массы антрацита. Это может привести к расстройству технологического процесса (спеканию материалов, ухудшению газопроницаемости шихты, повышению газификации оксидов и пылеобразованию). При плавке оксидных материалов (например доменного шлака для производства минераловатных изделий) использование антрацита предпочтительнее кокса, так как легкоплавкий кислый шлак золы антрацита увеличивает кислотность оксидного расплава, что повышает механические свойства минеральной ваты и увеличивает показатели качества продукта [15].

Увеличение плотности углеродистых материалов приводит к уменьшению скорости образования CO_2 и увеличению скорости образования CO , что может привести к изменению температурных зон и состава газовой фазы в шахтных печах.

Выводы. Термогравиметрический анализ углеродистых материалов методом разбавления навески в порошкообразном термоинертном растворителе показал широкие возможности его использования для сравни-

тельного анализа. Анализ образцов литейного кокса и антрацита показал, что их поведение при нагревании отличается незначительно и, следовательно, антрацит во многих технологических процессах может частично или полностью служить заменителем кокса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нефедов П.Я., Страхов В.М. Тощие угли Кузбасса – заменители кокса // Кокс и химия. 2006. № 6. С. 23 – 34.
2. Страхов В.М. Использование качественного потенциала антрацита Горловского бассейна в металлургических производствах // Кокс и химия. 2008. № 9. С. 27 – 37.
3. Страхов В.М., Аникин А.Е., Строкина И.В., Якушевич Н.Ф. Получение металлизированных окатышей с использованием буроугольного полукокса // Кокс и химия. 2015. № 1. С. 20 – 25.
4. Ярошенко Ю.Г., Гордон Я.М., Ходоровская Ю.Ю. Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии черной металлургии. – Екатеринбург: ООО УИПЦ, 2012. – 670 с.
5. Кудрявцев В.С., Пчелкин С.А. Использование неокисляющихся углей в черной металлургии. – М: Металлургия, 1981. – 168 с.
6. Аникин А.Е., Динельт В.М. Применение буроугольного полукокса из углей Канско-Ачинского бассейна для получения частично или полностью металлизированных продуктов. Энергетика в глобальном мире: Сб. тезисов докл. Первого Международ. науч.-технич. конгресса. – Красноярск: Версо, 2010. С. 250 – 251.
7. Едильбаев А.И., Страхов В.Н., Чокин К.Ш. Комплексные исследования углей Казахстана как углеродного сырья для прямого восстановления железа // Кокс и химия. 2013. № 9. С. 20 – 27.
8. Канаев Ю.П., Трегуб В.В., Молчанов Н.Е. и др. Разработка технологии использования слабоокисляющихся углей при выплавке ферросилиция. – В кн.: Совершенствование производства ферросилиция. Материалы заводской науч.-технич. конф. – Новокузнецк: Полиграфкомбинат, 1997. Вып. 3. С. 191 – 196.
9. Мизин В.Г., Серов Г.В., Саблин Н.И. и др. Выплавка 75%-ного ферросилиция на коксах их шихт с повышенным участием газовых углей. – В кн.: Совершенствование производства ферросилиция на Кузнецком заводе ферросплавов: Материалы заводской науч.-технич. конф. – Кемерово: Кн. изд-во, 1969. С. 159 – 169.
10. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
11. Якушевич Н.Ф., Страхов В.М., Бондаренко А.С., Строкина И.В. Использование термогравиметрического анализа для изучения углеродотермических процессов восстановления // Тезисы докл. X Междунар. науч.-технич. конф. молодых специалистов. – Новокузнецк: ОАО «ЕВРАЗ», 2012. С. 8 – 10.
12. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов / Пер. с англ. С.Н. Расиной; Под ред. Ю.Л. Плинера, Н.С. Смирнова. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
13. Атлас шлаков. Справочное издание / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.
14. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
15. Селянин И.Ф., Феоктистов А.В., Бедарев С.А. Теория и практика интенсификации технологического процесса в шахтных печах малого диаметра. – М.: Теплотехник, 2010. – 379 с.

Поступила 2 октября 2014 г.

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF CHANGES IN PARAMETERS OF CUPOLA COKE AND ANTHRACITE

A.V. Feoktistov¹, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, first Vice-Rector* (umu@sibsiu.ru)

N.F. Yakushevich¹, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Non-ferrous Metallurgy and chemical engineering”*

V.V. Strakhov², *Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Coke*

I.F. Selyanin¹, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”*

O.G. Modzelevskaya, *Senior Lecturer of the Chair of Quality Management*

¹**Siberian State Industrial University** (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

²**JSC “VUKhIN”** (19, Klimasenko str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654038, Russia)

Abstract. Thermogravimetric analysis of cupola coke and anthracite samples was carried out using a Setaram derivatograph by means of test charge diluting in powder thermo-inert solvent. Method applicability in comparative evaluation of various carbon materials properties is shown. At heating up to 1500 °C the behavior of coke and anthracite differs slightly; that allows suggesting the possibility of replacing coke by anthracite. Ash residues melt formation and their crystallization during subsequent cooling depends on the amount and composition of ash and can influence significantly the course of technologic process.

Keywords: thermogravimetric analysis, derivatograph, cupola coke, anthracite, carbon materials.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-11-837-845

REFERENCES

1. Nefedov P.Ya., Strakhov V.M. Lean coal of Kuzbass – substitutes. *Koks i khimiya*. 2006, no. 6, pp. 23–34. (In Russ.).
2. Strakhov V.M. Use of anthracite qualitative potential from Gorlovskii basin in metallurgical production. *Koks i khimiya*. 2008, no. 9, pp. 27–37. (In Russ.).
3. Strakhov V.M., Anikin A.E., Strokina I.V., Yakushevich N.F. Production of reduced pellets from lignite semicoke. *Coke and Chemistry*. 2015, vol. 58, no. 1, pp. 18–22.
4. Yaroshenko Yu.G., Gordon Ya.M., Khodorovskaya Yu.Yu. *Energoeffektivnye i resursosberegayushchie tekhnologii chernoi metallurgii* [Power-efficient and resource-saving technologies of ferrous metallurgy]. Ekaterinburg: OOO UIPTs, 2012. 670 p. (In Russ.).
5. Kudryavtsev V.S., Pchelkin S.A. *Ispol'zovanie nekoksuyushchikh-sya uglei v chernoi metallurgii* [Usage of non-caking coal in ferrous metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1981. 168 p. (In Russ.).
6. Anikin A.E., Dinel't V.M. Usage of brown coal semi-coke from the coal of Kansk-Achinsk basin for obtaining partly or fully metallized products. In: *Energetika v global'nom mire: sb. tezisov dokladov Pervogo mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo kongressa* [Energetics in the global world: collected paper of brief outline reports. The 1st International Scientific and Technical Congress]. Krasnoyarsk: Verso, 2010, pp. 250–251. (In Russ.).
7. Yedil'bayev A.I., Strakhov V.M., Chokin K.S., Muzgina V.S., Surovtseva I.V. Coal from Kazakhstan for the direct reduction of iron. *Coke and Chemistry*. 2013, vol. 56, no. 9, pp. 319–325.
8. Kanaev Yu.P., Tregub V.V., Molchanov N.E. etc. Technology development of the usage of weak-coking coal at ferrosilicon smelting. In: *Sovershenstvovanie proizvodstva ferrosilitsiya. Materialy zavodskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Improvement of ferrosilicon production. Materials of Plant Scientific and Technical Conference]. Novokuznetsk: Poligrafkombinat, 1997. Issue 3, pp. 191–196. (In Russ.).
9. Mizin V.G., Serov G.V., Sablin N.I. etc. Smelting of 75% ferrosilicon on coke of charge with the increased participation of gases. In: *Sovershenstvovanie proizvodstva ferrosilitsiya na Kuznetskom zavode ferrosplavov: Materialy Zavodskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Improvement of ferrosilicon production at Kuznetsk ferrous alloy plant: Materials of plant scientific and technical conference]. Kemerovo: Kn. izd-vo, 1969, pp. 159–169. (In Russ.).
10. Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. *Termicheskii analiz mineralov i gornykh porod* [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad: Nedra, 1974. 399 p. (In Russ.).
11. Yakushevich N.F., Strakhov V.M., Bondarenko A.S., Strokina I.V. Using the thermogravimetric analysis for studying carbon-thermal regenerative processes. In: *Tezisy dokladov X Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii molodykh spetsialistov* [Reports of Xth International Scientific and Technical Conference of Young Specialists]. Novokuzneck: OAO “EVRAZ”, 2012, pp. 8–10. (In Russ.).
12. Elliott John F., Gleiser Molly, Ramakrishna V. *Thermochemistry for Steelmaking*. Addison - Wesley Inc. 1963. (Russ.ed.: Elliott J., Gleiser M., Ramakrishna V. *Termokhimiya staleplavil'nykh protsessov*. Moscow: Metallurgiya, 1969. 252 p.).
13. Schlackenatlas. *Verein Deutscher Eisenhüttenleute*. Verlag Stahleisen. 1981. 282 p. (Russ.ed.: *Atlas shlakov. Sprav.* Moscow: Metallurgiya, 1985. 208 p.).
14. Bereznoi A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multicomponent oxide systems]. Kiev: Naukova dumka, 1970. 544 p. (In Russ.).
15. Selyanin I.F., Feoktistov A.V., Bedarev S.A. *Teoriya i praktika intensifikatsii tekhnologicheskogo protsessa v shakhtnykh pechakh malogo diametra* [Intensification theory and practice of technological process in shaft furnaces of small diameter]. Moscow: Teplotekhnika, 2010. 379 p. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was performed according to the state task of the Russian Ministry of Science and Education no. 2014/213 to perform public works in the field of scientific activities.

Received October 2, 2014