

НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

«НМетАУ»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національній металургійній академії України, спеціалізована вчена рада

Д 08.084.05 Міністерство освіти і науки України

**Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису**

Малий Євген Іванович

УДК 661.8...62:621.3036.61

**НАУКОВІ ОСНОВИ СПОСОБІВ МОДИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ ТА
ВУГІЛЬНИХ ШИХТ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ДОМЕННОГО КОКСУ
ВИСОКОЇ ЯКОСТІ**

Спеціальність 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних
матеріалів

161 – хімічні технології

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ **Є.І. Малий**

(підпис)

Науковий консультант Старовойт Анатолій Григорович,
доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2017

АНОТАЦІЯ

Малий Є.І. Наукові основи способів модифікації вугілля та вугільних шихт для отримання доменного коксу високої якості – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів (161-хімічні технології). Національна металургійна академія України, спеціалізована вчена рада Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України Дніпро, 2017.

Захищаються результати теоретичних та експериментальних досліджень термічної підготовки в електромагнітному полі малометаморфізованого вугілля з метою отримання якісного доменного коксу та зменшення у складі вугільної шихти добреспіктивного та дорогого вугілля марок "Ж" та "К".

Вивчено процеси, які формують якісні показники смоли та пеків на всіх технологічних стадіях утворення та переробки. На підставі цього виявлено особливості протікання термохімічних перетворень компонентів кам'яновугільної смоли низького ступеню піролізованості, які сприяють накопиченню високомолекулярних складників пеку та вугілля.

Вивчено взаємодію фенолів з ароматичними вуглеводнями. Експериментально розкрито механізм міжмолекулярної взаємодії між фенолами та ароматичними вуглеводнями в складній фізико-хімічній системі кам'яновугільної смоли.

В роботі представлено можливість використання фенолу у якості речовини, що впливає на груповий склад пеку та його реологічні характеристики.

Проведені дослідження, відносно пеку для електродного виробництва з температурою розм'якшення ~ 90 °С, які показали змінення групового складу пеку відносно збільшення β -фракції, що позитивно відображається на таких характеристиках, як крайовий кут та індекс змочування.

Проведені комплекси теоретичних та практичних досліджень дають змогу встановити позитивний вплив фенолу в кількості 1,5% від маси пеку (1000г) на його пластичні властивості. Сукупність позитивних факторів модифікації визначає можливість подальших досліджень у цьому напрямку та в якості донора фенолу можливо рекомендувати використовувати фенольну фракцію смоли коксохімічного виробництва.

Теоретично і експериментально досліджено вплив деяких технологічних параметрів на легку гідрогенізацію газового вугілля з метою наближення його технологічних характеристик до вугілля середньої стадії метаморфізму.

Запропоновані процеси, що відбуваються при впливі НВЧ-опромінення на органічну масу вугілля. Розроблена математична модель. Наведені дослідження впливу НВЧ- опромінення на зернину вугілля марки «Ж».

Встановлено, що в процесі руху легких продуктів відбувається перерозподіл та приєднання з газової фази вільного атомарного водню. В процесі такого перерозподілу водню утворені вільні радикали блокуються, що обумовлює зародження низькомолекулярних пластифікуючих речовин.

Таким чином, термічна підготовка слабкоспікливого вугілля з використанням надвисокочастотного опромінення дозволяє отримати більш глибокі внутрішньомолекулярні зміни в органічній масі вугілля. Процес часткової гідрогенізації практично не відображається на зовнішньому виді вугільної зернини, але істотно впливає на його термохімічні перетворення. Отже, використовуючи подібний спосіб попереднього нагрівання, є можливість модифікувати слабкоспікливе газове вугілля.

Розроблений спосіб коксування вугільної шихти, що містить термічно підготовлене в надвисокочастотному електромагнітному полі газове вугілля, який дозволяє проводити швидкісний попередній нагрів, значно змінюючи при цьому його спікливі властивості за рахунок процесу, що проходить, – часткової гідрогенізації. Запропоновані нові параметри термічної підготовки, встановлені закономірності зміни показників спікливості в залежності від цих параметрів. Виконана оцінка якості коксу, отриманого з вугільних шихт, що містять

термічно підготовлене вугілля. Встановлений взаємозв'язок якості коксу від зміни складу вугільної шихти. Отримані залежності можна використовувати для прогнозування якості коксу.

Проведені промислові випробування показали, що процес часткової гідрогенізації позитивно впливає на якісні показники коксу.

Матеріали дисертації використовуються при підготовці дипломних та магістерських робіт на спеціалізованих кафедрах Національної металургійної академії України, Національного технічного університету «Харківський Політехнічний Інститут», Українського державного хіміко-технологічного університету, Національного університету «Львівська політехніка», Донецького національного технологічного університету за спеціальністю 7(8)051301 (161) "Хімічна технологія палива та вуглецевих матеріалів".

Ключові слова: слабкоспільне вугілля, термічна підготовка, електромагнітне поле, часткова гідрогенізація, вугільна шихта, якість коксу, фенольна фракція, фенол, кам'яновугільна смола.

ABSTRACT

Malyi E.I Scientific foundations of methods for modifying coal and coal blends to produce high – quality blast-furnace coke. – Manuscript.

Dissertation or the degree of Doctor of Technical Sciences, specialty 05.17.07 - Chemical Technology of Fuels and Lubricants, National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, 2017.

This work defends results for theoretical and experimental research of thermal preparation of the coal, slightly metamorphosed in the electromagnetic field in order to obtain qualitative metallurgical coke, in spite of the reduction of primary coking coal volume (e.g. J and K grades) in the coal blend.

The processes which form the quality characteristics of the pitches at every technological step of their generating and processing has been studied. The features has been discovered of the thermochemical transformations of components of the coal tar of low pyrolytic degree. Such process promote the accumulation of the high-molecular constituentsof the commercial pitch and coal.

In theory and by experimentally has been studied the influences of some technological parameters are explored on the partial change of properties of gas coal with the purpose of approaching of his technological properties to more mature coal.

Interactions between phenols with aromatic hydrocarbons has been studied. The chemical nature of intermolecular interaction between phenols and aromatic hydrocarbons in a complex physico-chemical system of coal tar has been confirmed experimentally.

The obtained results shows a possibility of using phenol as substances capable of influencing the group composition of pitch and his rheology. The research has been fulfilled in terms of electrode pitch with softening point $\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. The results showed the changes in group composition of pitch manifested in the increasing of β -fraction, that positive impact in such characteristics, as sorption capacity, wetting coctact angle and wetting index.

The complex theoretical and practical research give opportunity to establish positive effect of the phenol in quantitative 1,5 % by weight pitch (1000 g) on its plastic properties. Complex positive modification factors are determines possibility of the following tests in this direction and as donor phenol can recommend the use of resin phenolic fraction of coke production.

Processes, which going on at influence of microwave radiation on organic mass of coals, are supposed in theory. A mathematical model is worked out. Researches of influence of microwave radiation are conducted on grain of coal of brand of "G".

It it has been found, that in the process of promoting products combined cycle redistribution and connection of the free gas phase atomic hydrogen. During this redistribution hydrogen free radicals formed are blocked them which favors the emergence of low molecular weight plasticizing agents, which are capable to move a plastic state.

Thus, thermal preparation of low metaphase caking coals using as carrier frequency electromagnetic energy allows more profound changes in the intermolecular organic matter occurring due to the partial hydrogenation process, which practically does not affect the appearance of the coal particles, however,

-
dramatically affects their thermoplastic characteristics, and strength properties. Therefore, using a non-standard approach in the field of pre-heating can be modified gas caking coals.

A developed method of coking of the coal blend, containing thermally prepared in the high-frequency electromagnetic field gas coal, which is capable for rapid preheating, improves coking capacities through the partial hydrogenation process. New thermal preparation parameters have been proposed, have been found relationship patterns between changes of coking properties and coking capacities according to relevant parameters. It were made the quality measurements of the coke received from coal batches containing thermal prepared coal. Correlations between the coke quality and the coal blend composition has been found. These relations may be used to predict coke quality.

Provided industrial tests has been proved that the process of a partial hydrogenation positive effect on the quality parameters of coke.

Materials of this dissertation are using in the educational process of the department of Metallurgical Fuel and Reducers at the National Metallurgical Academy of Ukraine, the National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, the Ukrainian State University for Chemical Technology, the National University “Lviv Polytechnic”, the Donetsk National Technical University by students of specialty 7 (8) 051301 (161) "Chemical technology of fuel and carbon materials."

Keywords: coal of low degree of metamorphism, thermal preparation, electromagnetic field, partial hydrogenation, coal blend, quality of coke, phenolic fraction, phenol, coal tar.

Список публікацій здобувача:

1. Малый Е.И. Исследование влияния полидисперсных систем ароматического состава на формирование «углеродистого тела» пекового кокса / Евгений Иванович Малый // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2007. –№ 5. –С. 15-18.

2. Starovoit A. Research of polymeric additive influence of organic composition on thermochemical conversion of carbon masses / A.Starovoit, E. Maliy // Chemistry & Chemical Technology. – 2008. – V 2. N 1. –P. 65-69.
3. Старовойт А.Г. Термическая подготовка газовых углей / А.Г.Старовойт, Е.И. Малый // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2009. – № 4. – С. 21-23.
4. Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволновых воздействий на термопластические свойства газовых углей / А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский // Бюллетень «Черная металлургия». – 2009. – В 5. – С. 21-25.
5. Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволновых воздействий на выход основных продуктов коксования из газовых углей / А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский // Углекимический журнал. – 2009. – № 3-4. – С. 54-56.
6. Рубчевский В.Н. Способ производства электродных масс для самообжигающихся электродов рудовосстановительных электропечей/ В.Н.Рубчевский, А.Г.Старовойт, Е.И.Малый // Углекимический журнал. – 2009. – № 1-2. – С. 79-81.
7. Е.И. Малый Исследование взаимодействия углей низкой стадии метаморфизма в процессе коксования /Е.И. Малый, А.С. Коверя, М.А. Старовойт // Кокс и химия. – 2010. –№ 8. – С. 25-28.
8. Старовойт М.А Использование специальных видов кокса в углеграфитовом производстве / М.А. Старовойт, Е.И. Малый // Черная металлургия. 2010. – В. 2. – С. 5-6.
9. Старовойт М.А. Исследование взаимодействия углей низкой степени метаморфизма при термическом воздействии / М.А.Старовойт, Е.И.Малый // Черная металлургия. 2010. – В. 7. – С. 35-39.
10. Старовойт А.Г. Исследование процесса микроволнового воздействия на слабоспекающиеся газовые угли / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Кокс и химия. – 2010. – № 9. – С. 2-4.

11. Старовойт А.Г. Процесс коксообразования в условиях сжигания летучих продуктов над угольной загрузкой / А.Г. Старовойт, С.И. Пинчук, Е.И. Малый, М.А. Старовойт // Углекислотный журнал. 2011. - № 1-2. - С. 36-41.
12. Старовойт А.Г. Исследование модификации слабоспекающихся углей в процессе термоокислительного коксования / А.Г. Старовойт, С.И. Пинчук, Е.И. Малый, М.А. Старовойт // Углекислотный журнал. – 2011. – № 3-4. – С. 51-55.
13. Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса. Сообщение 1. Экспериментальная часть / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Углекислотный журнал. – 2012. – № 1-2. – С. 9-14.
14. Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса. Сообщение 2. Теоретическая часть / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Углекислотный журнал. – 2013. – № 1-2. – С. 51-56.
15. Чемеринский М.С. Усовершенствование способов подготовки угольных шихт для процесса коксования / М.С. Чемеринский, А.Г. Старовойт, Е.И. Малый // Кокс и химия. – 2012. – № 7. – С. 26-29.
16. Старовойт А.Г. Влияние содержания в шихте термически подготовленного в микроволновом поле газового угля на качество кокса / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Кокс и химия. – 2012. – № 12. – С. 8-12.
17. Малый Е.И. Модификация коксующихся углей продуктами пиролиза малометаморфизованных концентратов и разработка перспективного решения реализации этого процесса в промышленных условиях/Е.И. Малый, М.А. Старовойт // Кокс и химия. – 2013. – № 6. – С. 14-18.
18. Малий Є.І. Модифікація вугілля і вугільної шихти для підвищення якості коксу як доменного палива / Є.І. Малий, М.А. Старовойт // Углекислотный журнал. – 2013. – № 3-4. – С. 8-16.
19. Старовойт А.Г. Модифицирование угольной шихты в камере коксования / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский, М.А. Старовойт, В.В. Кривонос, А.Б. Данилов, М.А. Соловьев // Кокс и химия. – 2013. – № 5. – С. 2-5.

20. Малый Е.И. Модификация слабоспекающегося угля для дальнейшего его использования в составе шихты для коксования / Евгений Иванович Малый // Кокс и химия – 2014. – № 3. – С. 2-5.
21. Малый Е.И. Снижение сернистости кокса за счет увеличения доли термически подготовленного газового угля в составе шихты для коксования / Евгений Иванович Малый // Кокс и химия. – 2014. – № 5. – С. 17-19.
22. Starovoyt A. Mechanisms of thermal preparation in gas-coal electromagnetic field / A. Starovoyt, M. Chemtrinskii, E. Maliy // Chemistry & Chemical Technology – 2014. – N 4. – P. 65-69.
23. Малый Е.И. Исследование влияния некоторых технологических параметров на процесс легкой гидрогенизации газового угля/ Евгений Иванович Малый // Углекислотный журнал. – 2015. – № 5-6. – С.16-21.
24. Малый Е.И. Модификация свойств коксующегося угля продуктами пиролиза углей с высоким выходом летучих веществ/ Евгений Иванович Малый // Углекислотный журнал. – 2016. – № 1-2. – С.12-16.
25. Maliy E. Research of features modification for electrode pitch by carbolic acid/ Maliy E., Chemerinskii M., Holub I., Starovoyt M. // Coke and Chemistry, 2017. -№ 1. – P. 39-43.
26. Пат. UA 53081 Україна. Суміш для одержання вуглецевих брикетів для виробництва металів та сплавів / В.М. Єгоров, Ф.К. Кліменко, Є.І. Малий // Опуб. 2003. Бюл. № 1.
27. Пат. UA 74446 Україна. Спосіб виготовлення вуглецевої маси для самовипалювальних електродів / Є.І. Малий, О.Г. Гріншпунт, Ю.А. Шапошнікова // Опуб. 2005. Бюл. № 12.
28. Пат. UA 75419 Україна. Спосіб виготовлення вуглецевої маси для самовипалювальних електродів / Є.І. Малий, О.Г. Гріншпунт // Опуб. 2006. Бюл. № 4.
29. Пат. UA 94977 Україна. Спосіб термічної підготовки вугільної шихти до процесу коксування / А.Г. Старовойт, Є.І. Малий, М.С. Чемеринський // Опуб. 2011. Бюл. № 12.

30. Малий Є.І. Дослідження впливу продуктів піролізу енергетичного вугілля на спікливу здатність газового вугілля західного Донбасу/ Є.І. Малий, О.В. Антонюк // Всеукраїнська науково-технічна конференція студентів та молодих вчених: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-28 травня 2008 р.: тези доповідей.– Дніпропетровськ, НМетАУ 2008. – С. 6.
31. Малий Є.І. Дослідження та удосконалення методу визначення змочувальної здатності електродних пеків/ Є.І. Малий, О.О.Чепіно // Всеукраїнська науково-технічна конференція студентів та молодих вчених: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-28 травня 2008 р.: тези доповідей.– Дніпропетровськ, НМетАУ 2008. – С. 20.
32. Старовойт А.Г. Исследование изменения дилатометрических показателей газового угля под действием углей разных марок/ А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, И.О. Вадешкин //Постегането на висшето образование: IV междунар. конф., 17-25 ноември 2008 г.: материалы. – Варна, 2008. – Т. 10. – С. 39-40.
33. Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволнового воздействия на подготовку газовых углей к процессу коксования / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Постегането на висшето образование: V междунар. конф., 6-13 июня 2009 г.: материалы. – Варна, 2009. – Т. 1. – С. 427-428.
34. Малий Є.І Дослідження впливу термічно підготовленого газового вугілля на спікливість вугільної шихти/ Є.І.Малий, І.О.Кобеза // Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетики 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 27-29.
35. Малый Е.И. Исследование и установление взаимосвязи между реологическими показателями электродных пеков/ Е.И. Малый, П.В. Скорик // Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетики 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 27-29.

36. Старовойт М.А. Исследование влияния продуктов пиролиза угля марки ДГ на формирование углеродистого тела кокса из газового угля / М.А. Старовойт, Е.И. Малый // Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетики 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 27-29.

37. Чемеринский М.С. Исследование процесса микроволнового воздействия на слабоспекающие газовые угли/ М.С.Чемеринский, А.Г. Старовойт, Е.И. Малый// Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетики 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 33-34.

38. Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволнового воздействия на dilatометрические характеристики газовых углей / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский //Хімія і сучасні технології: IV междунар. конф., 22-24 апреля 2009 г.: тези доповідей. – Днепропетровск, 2009. –С. 191.

39. Малий Є.І Про вплив НВЧ-хвиль на вихід основних продуктів коксування/ Є.І.Малий, М.С. Чемеринський, І.О.Кобеза// Всеукраїнська науково-технічна конференція «Молода академія 2010» Т-2.: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 19-20 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 61.

40. Старовойт М.А. Термоокислительное коксование слабоспекающихся углей для недоменного производства / М. А. Старовойт, Е. И. Малый //Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: VI міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 25-28 квітня 2012 р.: тези доповідей. –Львів, НУ«Львівська політехніка», – 2012. – С. 169.

41. Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С.

Чемеринский // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: VI міжнародна наук.-техн. конф., 25-28 квітня 2012 р.: матеріали. – Львів: НУ Львівська політехніка, 2012. – С. 167.

42. Старовойт А.Г. Удосконалення методів визначення реологічних властивостей електродних пеків для виробництва вуглеграфітових матеріалів/ А.Г. Старовойт, Е.И. Малый// Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: VI міжнародна наук.-техн. конф., 25-28 квітня 2012 р.: матеріали. – Львів: НУ Львівська політехніка, 2012. – С. 166.

ЗМІСТ

		Стор.
ВСТУП		17
РОЗДІЛ 1	АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ МОДИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ ТА ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ ЯК СИРОВИНИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ДОМЕННОГО КОКСУ	26
1.1	Модифікація вугілля та вугільної шихти як сировини для отримання доменного коксу	26
1.1.1	Модифікація вугілля та вугільної шихти органічними добавками	28
1.1.2	Додавання до вугілля та вугільної шихти мінеральних добавок	32
1.1.3	Трамбування вугілля та вугільних шихт	35
1.2	Сучасні напрямки термічної підготовки вугілля та вугільної шихти як процес модифікації властивостей сировини коксування	38
1.2.1	Технологічні процеси та апарати термічної підготовки вугілля і вугільної шихти при використанні газоподібних теплоносіїв	42
1.2.2	Комбіновані способи термічної підготовки вугілля та вугільної шихти	48
1.2.3	Термічна підготовка вугілля та вугільної шихти з використанням електромагнітних методів нагрівання	51
1.3	Існуючі способи модифікації сировинних матеріалів на стадіях підготовки, коксування та післяпичної обробки коксу	56
	Висновки до розділу 1	68
РОЗДІЛ 2	ОСНОВИ МЕТОДОЛОГІЇ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА БАЗА ДОСЛІДЖЕНЬ	70

2.1	Обґрунтування напрямку досліджень	70
2.2	Характеристика використаного дослідного матеріалу та лабораторного обладнання	72
2.2.1	Моделювання процесу модифікації з використанням гіпотетичних уявлень щодо складних гетерогенних систем	72
2.2.2	Модифікації вугілля та вугільної шихти	73
2.2.3	Лабораторна установка для дослідження процесу утворення летких речовин та КВС в ході шарового коксування вугілля та шихти	90
2.3	Методи досліджень	95
2.3.1	Методи досліджень модельної системи «зв'язуюче - наповнювач»	95
2.3.2	Методи досліджень вугілля, шихти та коксу	97
	Висновки до розділу 2	101
РОЗДІЛ 3	ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ МОДИФІКАЦІЇ В СКЛАДНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ	102
3.1	Теоретичне обґрунтування вибору модифікатору	103
3.2	Встановлення модифікуючого ефекту в системі «зв'язуюче - наповнювач»	112
3.3	Загальна характеристика кам'яновугільної смоли	126
3.4	Дослідження властивостей кам'яновугільної смоли та визначення її впливу на гетерогенні системи	131
	Висновки до розділу 3	146
РОЗДІЛ 4	ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МОДИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ ТА ШИХТИ ПРОДУКТАМИ КВС СЛАБКОСПІКЛИВОГО ВУГІЛЛЯ	148
4.1	Теоретичні передумови процесу модифікації шихти та її компонентів леткими продуктами КВС піролізу	148

	слабкоспівкливого вугілля	
	4.2 Дослідження і визначення основних факторів модифікації газового вугілля	173
	4.3 Теоретичне обґрунтування термохімічних перетворень модифікованої шихти та її компонентів в процесі коксування з використанням сучасних технологій	191
	Висновки до розділу 4	208
РОЗДІЛ 5	ТЕРМІЧНА ПІДГОТОВКА ВУГІЛЛЯ З ВИКОРИСТАННЯМ НВЧ–ОПРОМІНЕННЯ ЯК ПРОЦЕС МОДИФІКАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГІЛЛЯ ТА ВУГІЛЬНИХ ШИХТ	210
	5.1. Чинники, що впливають на термічну підготовку газового вугілля при використанні НВЧ –опромінення	210
	5.2 Дослідження впливу НВЧ – опромінення на термохімічні перетворення газового вугілля Донецького басейну	220
	5.3 Спінання та коксоутворення модифікованого вугілля	226
	5.4 Модифікація вугільної шихти термічно підготовленим слабкоспівкливим газовим вугіллям	247
	5.5 Економічна оцінка технології з використанням НВЧ – опромінення, як термообробки газового вугілля в промислових умовах	257
	Висновки до розділу 5	260
РОЗДІЛ 6	ДОСЛІДЖЕННЯ І РОЗРОБКА КОМПЛЕКСУ ЗАХОДІВ ЩОДО МОДИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ ТА ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ	261
	6.1 Модифікація вугільної шихти леткими продуктами КВС, отриманими із слабкоспівкливого вугілля	261
	6.1.1 Дослідження та розробка прийомів модифікації газового вугілля і шихти для отримання доменного коксу за традиційною технологією	261

6.1.2	Розробка технологічних заходів модифікації шихти для отримання доменного коксу за методом коксування без уловлювання летких продуктів	268
6.1.3	Розробка технології отримання доменного коксу з використанням процесу модифікації трамбованої шихти	273
6.2	Практична реалізація результатів досліджень	276
6.2.1	Отримання дослідної партії експериментального доменного коксу	277
6.2.2	Дослідження властивостей експериментального коксу	278
6.3	Розрахунок очікуваного економічного ефекту від впровадження технологічного прийому модифікації вугільної шихти леткими продуктами КВС, отриманими із малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля ДГ	284
	Висновки до розділу 6	287
	ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	288
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	291
	ДОДАТКИ	317

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПВП – пиловугільне паливо

CRI – індекс реакційної здатності коксу

CSR – міцність коксу після реакції з CO₂

ОМВ – органічна маса вугілля

ТЗВМ– трамбовочна завантажувально-вивантажувальна машина

ВПЦ – вуглепідготовчий цех

ДШ – дроблення шихти

ГДК – групове дроблення компонентів

ДК – дроблення компонентів

КД – кокс доменний

КВС – кам'яновугільна смола

КХВ – коксохімічне виробництво

УСГК – установка сухого гасіння коксу

ФФ – фенольна фракція кам'яновугільної смоли

НВЧ – надвисокочастотне опромінювання

ПЕО – питомий електроопір

ДП «УХІН» – Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)»

ДП «ГИПРОКОКС» – Державне підприємство «Державний інститут з проектування коксохімічних підприємств»

КХВ ПАТ «АМК» - Коксохімічне виробництво публічного акціонерного товариства «Алчевський металургійний комбінат»

ЦЗФ – центральна збагачувальна фабрика

ш – шахта

ПрАТ «ш/к «Покровське» - Приватне акціонерне товариство «шахто керівництво Покровське»

СЕМ – скануючий електронний мікроскоп

ВСТУП

Актуальність роботи. В період, коли більшість діючих шахт України, на яких видобувається добреспільне вугілля марок Ж і К, практично виснажені та знаходяться в зоні антитерористичної операції, на вітчизняних коксохімічних підприємствах складається напружене становище відносно сировинної бази коксування та витримки необхідної якості основної продукції, а саме доменного коксу, газу та хімічних продуктів, серед яких найбільше значення має кам'яновугільна смола. Використання у доменному виробництві пиловугільного палива (ПВП) безпосередньо впливає на підвищення вимог до якості коксу, а нестабільність в постачанні імпортного вугілля істотно впливає на властивості вугільної шихти та сталість якості основних продуктів коксохімічного виробництва. Тому для задоволення високих вимог до якості доменного коксу, що обумовлює його конкурентоздатність на світовому ринку, в умовах обмеження можливого вибору сировини, зростає необхідність удосконалення технології виробництва коксу.

На даний час істотна частина запасів вугілля основних басейнів України – це газові малометаморфізовані слабкоспільні марки, частка яких у складі шихти для коксування становить лише до 18 %. Збільшення частки вітчизняного малометаморфізованого слабкоспільного вугілля у складі шихти дуже важливе для вугільної та металургійної промисловості України, а, як відомо, для вітчизняних умов металургійне виробництво наразі та в перспективі є однією з найголовніших базових і бюджетоутворюючих галузей.

Можливим шляхом вирішення проблеми отримання якісної товарної продукції є винайдення нових технологічних підходів щодо модифікації вугілля та вугільної шихти як до, так і в процесі коксування, з метою забезпечення доменного виробництва продукцією необхідної якості, а саме коксом з показниками міцності (CSR) та реакційної здатності (CRI) відповідно у межах $CSR \geq 50 \%$ та $CRI \leq 35\%$.

Одним з найбільш ефективних способів підвищення якості коксу та вугільної шихти є процес, який спрямований на модифікацію слабкоспікливого газового коксівного вугілля. Існуючі способи допічної обробки, а також введення органічних та мінеральних добавок, окрім переваг, мають і ряд істотних недоліків, пов'язаних з підготовкою усієї шихти, з її окисненням, високою собівартістю та з необхідністю введення у технологічну схему додаткового обладнання.

Таким чином, виникає необхідність розробки способів модифікації вугілля та вугільної шихти з використанням світових тенденцій і сучасних технологічних підходів. Це дозволить підвищити у складі шихти частку слабкоспікливого вітчизняного вугілля та отримувати якісний кокс, сталий за своїми властивостями, що на даний момент є дуже актуальним для доменного виробництва.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до: програми науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України за темою «Будівництво УСГК для коксової батареї №11 IISCO Steel Plant (Індія) для підвищення властивостей доменного коксу», номер держ. реєстрації № 0109U008332 (2009р.); науково-дослідної роботи за темою «Дослідження технологій та сировинної буровугільної бази для отримання енерготехнологічних газів і рідкого палива», номер держ. реєстрації 0111U004892 (2011р.), рівень участі здобувача в даних роботах – керівник.

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є наукове обґрунтування нових способів модифікації вугілля та вугільної шихти для забезпечення вітчизняної металургії якісним коксом, властивості якого відповідають її потребам, знайти спосіб усунути коливання якості коксу в умовах нестабільної сировинної бази та забезпечити можливість залучення до виробництва коксу слабкоспікливих, менш вартісних різновидів вугілля України.

Для досягнення поставленої мети в роботі підлягають вирішенню наступні задачі:

- дослідити теоретично та перевірити практично можливість коригування властивостей доменного коксу за рахунок модифікації вугілля та вугільної шихти;
- теоретично обґрунтувати вибір доступних модифікаторів, застосування яких для підвищення пластичних властивостей компонентів вугільної шихти не потребує значних змін технології виробництва коксу;
- визначити основні фактори та умови впливу летких продуктів кам'яновугільної смоли з газового вугілля на коригування властивостей трамбованої вугільної шихти, а також встановити позитивний ефект модифікації в процесі коксування;
- розглянути механізм процесів модифікації органічної маси вугілля та вугільної шихти леткими продуктами кам'яновугільної смоли малометаморфізованого вугілля в процесі коксування і допічної термічної обробки з використанням нетрадиційних методів нагріву в умовах підвищеного вмісту в шихті слабкоспікливого вугілля;
- експериментально випробувати в промислових умовах технологію модифікації трамбованої шихти продуктами кам'яновугільної смоли малометаморфізованого вугілля в процесі виробництва доменного коксу поліпшеної якості.

Об'єкт досліджень – процеси підготовки і коксування вугілля та вугільної шихти, які спрямовані на поліпшення якості коксу для доменного процесу, особливо з вдуванням пиловугільного палива.

Предмет досліджень – вплив технологічних факторів на процеси, що відбуваються в камері коксової печі при модифікації вугільної шихти леткими продуктами кам'яновугільної смоли, а також допічної підготовки слабкоспікливого газового вугілля з використанням надвисокочастотного опромінення.

Методи досліджень. Експериментальні дослідження зміни термопластичних характеристик вугілля та вугільних шихт проводилися за стандартними методиками аналізу. Дослідження вугільної шихти відбувалось із використанням стандартизованих методик технічного, петрографічного аналізу, пластометричного методу, дилатометричного методу, методу Рога, а також з використанням скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) та установки «Карботест». Вивчення модифікації вуглецевої суміші «зв'язуюче-наповнювач» проведено з визначенням крайового кута та індексу змочування, термохімічних перетворень - з використанням дериватографічного та хроматографічного методів аналізу, а також технічних і технологічних показників кам'яновугільної смоли та продуктів її переробки за відповідними ДСТУ, ТУ У та міждержавними ГОСТами.

Якісні характеристики коксу, отриманого із стандартної шихти і шихти, що містить модифіковане газове вугілля, проводили з використанням стандартизованих фізико-механічних і фізико-хімічних методів дослідження: структурної міцності, абразивної твердості, дійсної і уявної густини, поруватості, питомого електричного опору, міцності коксу після реакції з CO_2 (CSR) та індексу реакційної здатності коксу (CRI).

Наукова новизна одержаних результатів:

- Уперше за результатами теоретичних та експериментальних досліджень доведена можливість використання в якості модифікаторів вугільної шихти надвисокочастотного опромінення та летких продуктів кам'яновугільної смоли малометаморфізованого вугілля, що забезпечують поліпшення термопластичних властивостей вугільної шихти за рахунок часткової або довірливої гідрогеізації, яку обумовлює перегрупування ароматичних сполук у вугільній пластичній масі.

- Уперше науково обгрунтоване застосування фенолів та фенольної фракції кам'яновугільної смоли для поліпшення реологічних характеристик та змочувальних властивостей вуглецевої суміші «зв'язуюче-наповнювач», які дозволяють досягти підвищеної густини та механічної міцності

вуглецевого тіла коксу. В результаті виконання роботи розвинені уявлення про фазові перетворення органічної маси вугілля у процесі сумісного піролізу з різними модифікаторами, які полягають у зміні термохімічних властивостей слабкоспікливого вугілля та поліпшенні його пластичних та дилатометричних характеристик.

- Уточнені теоретичні уявлення щодо механізму коксування модифікованої шихти. Визначена роль летких продуктів кам'яновугільної смоли малометаморфізованого вугілля в процесі асоціації надмолекулярних структур при утворенні вуглецевого тіла коксу. Хімічною стороною процесу є перерозподіл водню та надходження в органічну масу газового вугілля відносно низькомолекулярних рухливих радикалів, що змінює співвідношення ароматичних і аліфатичних вуглеводнів. Фізична сторона взаємодії виявляється в зміні граничної температури переходу газового вугілля в пластичний стан, а також теплофізичних параметрів і тривалості формування напівкоксу з вугільної органічної маси в процесі коксування.

- Уперше на основі отриманих характеристик термічно підготовленого в надвисокочастотному опроміненні слабкоспікливого вугілля з гранулометричним складом зернин 0,5-6 мм і періодом обробки їх 300-540 с визначено, що надвисокочастотне опромінення проявляється на термопластичних властивостях вугілля з гранулометричним складом зернин 3-6 мм і періодом обробки 300-400 с в якості довільної гідрогенізації. Тому визначальним фактором термічної підготовки слабкоспікливого вугілля є спосіб вибіркової допічної обробки виключно для коригування властивостей неспікливих компонентів вугільної шихти.

- Уточнені теоретичні уявлення щодо впливу надвисокочастотного опромінення на спікання та спікливу здатність малометаморфізованого вугілля. Визначена роль органічної маси вугілля в процесі термічної підготовки з використанням надвисокочастотного опромінення у фазових перетвореннях які забезпечують поліпшення пластометричних та

дилатометричних властивостей метаморфізованого вугілля марки Г до середньометаморфізованого вугілля марки Ж.

Практичне значення одержаних результатів:

- На підставі отриманих теоретичних досліджень різних принципів модифікації вугілля та вугільної шихти показано, що обробка вугільного завантаження леткими продуктами кам'яновугільної смоли малометаморфізованого вугілля дозволяє розширити сировинну базу коксування та отримувати поліпшений кокс сталої якості, який відповідає сучасним вимогам доменного виробництва.

- За допомогою вуглецевої суміші «зв'язуюче-наповнювач» визначено характер впливу модифікаторів на формування вуглецевого тіла коксу і його властивостей - підвищення термічної стійкості та механічної міцності, а також зниження питомого електроопору. Отримані дані дають можливість коригувати якість коксу за основними показниками при зміні сировинної бази коксування.

- На підставі проведених наукових досліджень вперше розроблені технологічні прийоми модифікації коксівного слабкоспікливого вугілля, а також способи підготовки вуглецевої сировини, які захищені патентами України № 53081, №94977, №75419, №74446.

- Показано, що розроблений спосіб дозволяє забезпечити зниження реакційної здатності на 1,5% та підвищення післяреакційної міцності на 2,5% доменного коксу при використанні у якості модифікатора кам'яновугільної смоли слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля.

- Результати теоретичних досліджень і лабораторних експериментів дали підставу в умовах коксохімічного виробництва ПАТ «Алчевський металургійний комбінат» провести промислові випробування і отримати кокс з покращеними якісними характеристиками, а також розробити рекомендації щодо складання вугільних шихт для коксової батареї №11 IISCO Steel Plant (Індія) та шихт з підвищеним вмістом слабкоспікливого вугілля України для використання в умовах ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг».

- Отримані експериментальні і теоретичні результати використовуються у навчальному процесі на кафедрах:

- металургійного палива та вогнетривів (Національна металургійна академія України);
- хімічної технології палива (Український державний хіміко-технологічний університет);
- хімічної технології (Донецький національний технологічний університет);
- хімічної технології переробки нафти і газу (Національний університет «Львівська політехніка»);
- технології переробки нафти, газу і твердого палива (Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут»)

при виконанні дипломних та магістерських робіт, а також при викладанні дисциплін «Підготовка твердих горючих копалин до переробки», «Виробництво вуглеграфітових матеріалів», «Модифікація властивостей продуктів коксохімії», «Коксування», «Технологія процесу коксування» студентам галузі знань 6.0513 (161) - «Хімічні технології та інженерія» та спеціалістам і магістрам спеціальності 7. та 8.051301 (161) - «Хімічна технологія палива та вуглецевих матеріалів».

Особистий внесок здобувача. Внесок автора при отриманні наукових результатів, викладених у дисертації, полягає у критичному огляді літератури за темою роботи, вивченні існуючих і розробці нових способів модифікації вугілля та вугільної шихти, складанні програм досліджень і їх проведенні, узагальненні отриманих результатів, написанні наукових статей, а також особистих доповідей на конференціях і семінарах. Всі експериментальні та розрахункові роботи автор виконував особисто. Формулювання мети, об'єкту, задач і методів дослідження, а також обговорення отриманих результатів та формулювання висновків виконувались разом з консультантом роботи. У наукових працях автора, які виконані разом із співавторами, його особистий внесок полягає: у проведенні експериментальних досліджень і встановленні впливу модифікуючого ефекту надвисокочастотного опромінення та летких

речовин кам'яновугільної смоли малометаморфізованого газового вугілля на показники спікливості шихти та якісні показники коксу; у плануванні та виконанні експериментальних досліджень щодо визначення впливу надвисокочастотного опромінення та летких речовин кам'яновугільної смоли малометаморфізованого вугілля на вихід основних продуктів коксування з різних марок вугільних концентратів та вугільної шихти для коксування; у виконанні лабораторних та промислових експериментальних досліджень, вивченні процесів, що відбуваються в органічній масі вугілля при піролізі малометаморфізованого вугілля, та в розробці гіпотетичної моделі впливу надвисокочастотного опромінення та летких продуктів кам'яновугільної смоли на термохімічні перетворення органічної маси вугілля; у вдосконаленні різних методів підготовки вугілля для коксування, а також у проведенні лабораторних досліджень щодо їх поєднання з метою отримання коксу поліпшеної якості із шихт з високим вмістом слабкоспікливого вугілля; у аналізі факторів, які впливають на ефект модифікації шихти з використанням надвисокочастотного опромінення та летких продуктів піролізу кам'яновугільної смоли малометаморфізованого вугілля в процесі його коксування.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: засіданнях науково-технічних рад коксохімічного виробництва ПАТ «Алчевський металургійний комбінат», коксохімічного виробництва ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг», ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський коксохімічний завод», інститутів ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» та ДП «Державний інститут проектування коксохімічних підприємств (ГИПРОКОКС)», а також на наукових конференціях: Міжнародна IV науково-практична конференція СОФИЯ «Бял ГРАД-БГ» ООД – 2008, Том 10; науково-технічна конференція «Молода академія 2009», НМетАУ (м. Дніпропетровськ, 2009 р.); всеукраїнська науково-технічна конференція молодих вчених НМетАУ (м. Дніпропетровськ, 2010 р.); науково-технічна конференція «Молода академія 2011», НМетАУ (м. Дніпропетровськ, 2011 р.); VI науково-

технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», Львівська політехніка (м. Львів, 2012 р.); III науково-технічна конференція «Прогрес в технології переробки горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів», Український Державний Хіміко-технологічний Університет (м. Дніпропетровськ, 2013 р.); науково-технічний семінар ДП «Українського державного науково-дослідного вуглехімічного інституту (УХІН)» (м. Харків, 2017р.).

Публікації. Основні матеріали дисертації представлені у 42 друкованих працях, в тому числі 25 статей у фахових журналах (13 статей входять до наукометричної бази Scopus), 4 патентах України та 13 матеріалах конференцій. Всі публікації містять результати безпосередньої роботи автора на окремих етапах досліджень і відображають основні положення та висновки дисертаційної роботи.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, шести основних розділів, загальних висновків, налічує 290 сторінок загального машинописного тексту, містить 68 таблиць, 81 рисунок, бібліографічний список з 253 джерел і 14 додатків.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ МОДИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ ТА ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ ЯК СИРОВИНИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ДОМЕННОГО КОКСУ

1.1 Модифікація вугілля та вугільної шихти як сировини для отримання доменного коксу

На міжнародній конференції "ЄВРОКОКС" доменники наголошували [1], що головніше всього сталість показників коксу. Проте коливання якості сировини – вугільних концентратів, змушує коксохіміків знаходити постійні технологічні рішення щодо отримання коксу необхідної якості.

Вимоги до властивостей паливної сировини доменного виробництва взагалі та коксу зокрема обумовлені основними функціями, які вони виконують протягом всього доменного процесу.

Доменний процес призначено для плавлення чавуну. Його сутність полягає у відновленні заліза з оксидів, які містяться в руді.

Кокс у доменній печі виконує три основні функції:

- джерело тепла, що необхідне для проходження хімічних реакцій та фазових перетворень матеріалів доменної шихти;
- відновник, який безпосередньо впливає на швидкість та глибину протікання хімічних реакцій;
- дренаж або розпушувач стовпу шихтових матеріалів, бо кокс – єдиний компонент доменної шихти, що залишається у твердій фазі на нижньому горизонті доменної печі в зоні найбільш високих температур.

Разом із основними технологічними функціями коксу в доменному процесі виділяють, ще дві додаткові:

- адсорбент (вбирач газо- і пилоподібних продуктів у фурменній зоні);
- джерело дрібняку, що знижує плинність шлаку, а отже і газопроникність стовпа шихтових матеріалів у доменній печі [2].

Ефективність виконання всіх цих функцій в значній мірі залежить від реакційної здатності, яку більшість фахівців доменного виробництва розглядає як інтегральний показник якості коксу, пов'язаний з його хімічним складом і фізико-хімічними властивостями [3].

Уявлення металургів про необхідні значення реакційної здатності коксу еволюціонують у ході вдосконалення технології доменного процесу, а також залежно від поліпшення якості коксу за показниками механічної міцності і зниження витрати коксу щодо тонни чавуну[4].

Японські дослідники, вивчаючи реакційну здатність, «холодну» і післяреакційну міцність коксу з фурменої зони, встановили, що кокс з підвищеною реакційною здатністю руйнується в доменному процесі менше. Було прийнято рішення додавати до складу шихти для коксування 14 % вугілля з високим виходом летких речовин, що обумовлює формування якісного коксу із структурною міцністю на рівні 80-90%. При цьому показники механічної міцності коксу залишилися незмінними та не було зафіксовано негативних змін у техніко-економічних показниках доменного процесу [5].

Розвиток доменного процесу з використанням у зростаючій кількості замінювачів коксу (вугільний пил, мазут, коксовий газ) істотним чином впливають на вимоги металургів щодо якості коксу.

При зниженні витрати до 300-350 кг на тонну чавуну кокс, як і раніше, повинен виконувати функції опорного каркасу – дренажу, що забезпечує газопроникність стовпа шихтових матеріалів, а в нижній частині печі – рівномірне стікання чавуну та шлаку.

З урахуванням цих чинників зарубіжні металурги сформулювали вимоги щодо підвищення механічної міцності «холодного» коксу і його післяреакційної міцності (після взаємодії з CO_2 за високої температури), а також щодо зниження реакційної здатності. Останнє повинне забезпечити надходження достатньої кількості коксу в зону фурм доменної печі при різкому

(в 1,8-2,0 рази) зниженні його загальної кількості внаслідок використанні пиловугільного палива (ПВП) і (або) інших відновників [6, 7].

Таким чином, вплив коксу, як доменного палива, особливо при вдуванні ПВП, найбільш ефективний, якщо він характеризується оптимальними значеннями реакційної здатності $CRI < 30\%$ та питомого електричного опору 3,5-5,0 Ом·см; низькою зольністю 1-1,3%, й виходом летких речовин 0,8-1,2%; достатньою механічною міцністю $M_{25} = 83-86 \%$, $M_{10} = 7,5-8,0\%$ та термостійкістю 500-650°C; оптимальною крупністю переважно 60-40мм та достатнім газопроникненням $\Gamma = 260-290$ Д.

1.1.1 Модифікація вугілля та вугільної шихти органічними добавками

Застосовувані у теперішній час органічні добавки до вугілля характеризуються великою різноманітністю властивостей і можуть бути класифіковані за наступними ознаками: отримані при переробці вугілля або нафти; термодеструктивного та іншого походження; зв'язувальні і спікліві; мезогені та немезогені; індивідуальні вуглеводні та складні технічні суміші.

У монографії [8], що узагальнила значний теоретичний і експериментальний матеріал, наводиться декілька десятків найменувань індивідуальних органічних речовин і складних вуглеводневих сумішей, випробуваних як органічні добавки до вугілля та шихт різного складу, які є донорами різних органічних сполук у тому числі і гідрогену.

Гідрогенізація як метод переробки вугілля мав первинний напрямок - отримання дизельного палива, але останнім часом він дає великі можливості щодо отримання з вугілля різноманітних напівпродуктів. Так, змінюючи параметри процесу і каталізатори, можна отримати з вугілля різноманітні речовини для органічного синтезу від простих вуглеводнів до складних органічних сполук, що містять кисень, сірку та азот. В майбутньому цей метод буде одним з основних в постачанні сировиною промисловості органічного синтезу, але в даний час за рахунок бурхливого розвитку нафтохімічного

виробництва втрачає своє значення. На наш погляд, перспективним напрямком є гідрування слабоспівливого вугілля для підвищення його технологічних властивостей [9]. Процес може відбуватися штучно, за рахунок введення в ОМВ атомарного гідрогену або використання гідрогеновмісних органічних сполук. Основна мета – приєднання невеликої кількості гідрогену. Процес спрямований на підвищення технологічних властивостей вугілля, а саме, пластометричних і дилатометричних характеристик, показників спікання та співликої здатності.

Також в цьому напрямку, відносно модифікації технологічних властивостей вугілля та вугільних шихт, існують методи з використанням гідровмісних смолоподібних добавок, які у вигляді смолоподібних водних емульсій додають у склад шихти для коксування [10].

Наприклад, фуси кам'яновугільні для модифікації шихти можуть бути використані, як в'язкотекучі (з механізованих освітлювачів смоли), так і твердов'язкі (осади з ємностей). Причому добавки фусів покращують якість коксу [11], а подача здійснюється або дозованим струменем на стрічку транспортера, або на відкритому складі. Позитивним є те, що подібний технологічний підхід не є складним та витратним заходом. Але треба зазначити, що подача фусів, які містять до 50 % КВС в шихті, загалом не є раціональною, тому що, наприклад, додатково підвищувати співливість жирного вугілля не корисно, а, навпаки, відбувається негативний вплив. На нашу думку, більш доцільно кам'яновугільними фусами діяти не на всю суміш разом, а на індивідуальні марки вугілля, від яких в перспективі будуть залежати основні показники шихти та доменного коксу [12].

У зв'язку із розвитком виробництва полімерних матеріалів, об'єм якого з кожним роком подвоюється, було зроблено спробу розширити асортимент органічних добавок до вугілля за рахунок твердих полімерів регулярної будови [13].

Застосування полімерів регулярної будови у якості основного модифікуючого матеріалу в процесі коксування вугілля та вугільної шихти на

даний час видається достатньо вивченою областю, хоча в окремих роботах досліджували питання застосування, наприклад, полімерних відходів електродного виробництва [14] або відходів нафти [15] та їх позитивний вплив на якість коксу як палива для доменного виробництва [16]. Це пов'язано з тим, що для полімерних сумішей складова ланка структури, яка регулярно повторюється, відома, а отже, відомий точний склад і властивості, що змінюються як при отриманні, так і при зберіганні, а також при подальшій переробці такого роду добавок у масштабах коксохімічного виробництва. Тому на даний час органічні добавки як модифікатори конкретної марки вугілля для отримання якісного доменного коксу у коксохімічному виробництві цілеспрямовано (тобто не з першочерговою метою утилізації) практично не застосовуються.

М.Г.Скляр [17], аналізуючи роль органічних добавок до вугілля, відзначає неможливість її однозначного трактування через велику різноманітність властивостей як добавок, так і вугілля, на які вони впливають в процесі сумісного піролізу. Разом з цим найхарактернішою особливістю органічних добавок він вважає їх здатність вступати або не вступати в хімічну взаємодію з продуктами деструкції вугілля.

Відсутність хімічної взаємодії зводить роль добавки до внесення додаткової кількості зв'язувального матеріалу у вугільну пластичну масу. При усуненні дефіциту зв'язувального матеріалу міцність коксового залишку зростає, а при надлишку зв'язувального матеріалу знижується. За наявності хімічної взаємодії має місце глибший вплив добавок, котрий позначається на плинності, реакційній здатності, швидкості твердіння, вугільної пластичної маси, яка перетворюється та робить твердий залишок краще або гірше спроможним до карбонізації – здатності до утворення твердої ізотропної або анізотропної коксової структури.

Добре відомо [18, 19], що вугілля має складну будову. Разом з ароматичними у вугільній макромолекулі присутні аліфатичні структури з відкритим ланцюгом, нафтеніві, гетероциклічні структури та металоорганічні

фрагменти. Через складну будову вугілля відсутня загальна точка зору на співвідношення різних фрагментів у вугільній структурі, на характер зв'язків між ними та здатність зберігати свої властивості в процесі коксування [20].

З цих причин точний опис механізму взаємодії добавок і вугілля не є можливим і завжди носить в більшій або меншій мірі наближений характер. Кожна стадія термохімічних перетворень органічної маси вугілля, залежно від багатьох умов свого здійснення, зокрема, від наявності і природи добавки модифікатора, даватиме внесок у формування властивостей доменного коксу та буде впливати на його основні характеристики.

Хімічна сторона взаємодії органічних добавок і вугілля в пластичному стані виявляється в зміні реакційної здатності системи внаслідок зміни структури органічної маси вугілля, властивостей проміжних продуктів і коксу [21, 22].

У свою чергу, фізико-хімічна складова взаємодії виявляється в міжзерновій і внутрішньозерновій пластифікації вугілля, у зміні деформації зерен на рівні перетворення складових ОМВ.

Паралельно з пластифікацією складових ОМВ може мати місце і процес автогидрування ОМВ, що зростає із збільшенням внутрішнього тиску. Всі складові взаємодії ініціюються та підтримуються підведенням тепла, а градієнт температур в об'ємі завантаження відображає його тепловий опір, а також температуро- й теплопровідність як власне зерен вугілля, так і засипу, як системи, питому долю та інтенсивність фазових переходів (плавлення, випаровування компонентів) і співвідношення реакцій деструкції та синтезу на кожному етапі перетворень [23, 24].

Технологічні прийоми, що передбачають внесення у вугільну шихту органічних добавок, відомі достатньо давно. На цьому напрямку накопичено великий теоретичний потенціал і практичний досвід, проте наразі застосування органічних добавок в широких промислових масштабах не практикується. Мабуть, це пов'язано з низькою термічною стійкістю багатьох органічних добавок, яка не дозволяє активно впливати на вугілля в пластичному стані,

відсутністю досить великих ресурсів таких добавок та їх вартістю. Застосування відходів (як техногенних, так і побутових) стримується несталістю їх властивостей і хімічного складу. Багато дослідників пов'язують труднощі широкого впровадження органічних добавок зі складнощами їх рівномірного розподілу в шихті, що часто вимагає створення спеціального устаткування і впровадження додаткових потужностей виробництва.

1.1.2 Додавання до вугілля та вугільної шихти мінеральних добавок

Відомо [25-27], що вугілля вміщує деяку кількість мінеральних компонентів, які можуть бути рівномірно розподілені у вугільній органічній масі. Вступ з останньою у фізичну, хімічну або фізико-хімічну взаємодію в тій або іншій мірі буде визначатись їх загальними термохімічними властивостями, які здатні впливати на вихід та якість доменного коксу.

Будь-яке викопне вугілля при вивчанні його технічних характеристик певною мірою дає можливість зрозуміти, що воно є композицією органічних і неорганічних речовин [28].

Співвідношення органічної і неорганічної складових вугілля визначається природними причинами або коригується штучно з метою досягнення різних технологічних результатів.

Науково-дослідна література наводить великий діапазон концентрації мінеральної частини, розподіленої у органічній масі вугілля: від мінімальної кількості 0,1 % [29], якщо робиться ставка на каталітичний ефект, до 90 %, коли прагнуть одержати коксові брикети для певних феросплавних процесів [30].

Деякі неорганічні складові, що присутні у органічній масі вугілля, навіть у вигляді мікродомішок, можуть давати значущий кореляційний зв'язок з реакційною здатністю та іншими показниками якості доменного коксу, хоча встановлений вплив може бути віднесено як за рахунок самих мікродомішок, так і сполук, до яких вони входять [31].

Значна увага в літературі надається і каталітичній дії мінеральних речовин, як власних складових мінеральної частини вугілля, так і штучно внесених. У роботі [32] всі мінеральні складові вугілля і штучно внесені до нього неорганічні добавки були вивчені з погляду їх впливу на реакційну здатність коксу. Показано, що добавки в кількості від 0,5 до 2,5 % таких речовин як залізняк, оксид кальцію, крейда проявляють себе активаторами реакційної здатності, а такі як бор, кремнезем, глинозем і сірка є інгібіторами цієї властивості коксу.

Автори роботи встановили тісну кореляцію ($r = 0,992$) між реакційною здатністю коксу і співвідношенням сумарних вмістів у вугіллі активуючих оксидів та оксидів, що знижують його реакційну здатність.

Іноді як каталізatori застосовують складні суміші мінеральних речовин. У роботі [33] було використано для інтенсифікування гідрогенізації вугілля матеріал, який вміщував: гематит, магнетит, кальцит та кварцит. Встановили прискорювання процесу крекінгу нафтових кілець і аліфатичних сполук. Проте, використаний рудний каталізатор не змінив швидкість крекінгу ароматичних кілець. В цілому, показана можливість збільшити вихід газоподібних і дистильованих продуктів. Що ж до суміші оксидів і інших речовин, то тут важко виділити активніші компоненти і пов'язати одержаний ефект з яким-небудь одним з них або з конкретною групою використаних речовин.

В цьому відношенні більш показові результати роботи [34], яка була також спрямована на гідрогенізацію вугілля, але вплив мінеральних добавок вивчався окремо. Кількість добавок змінювалася від 3,2 до 3,6 %. Такі оксиди як SiO_2 і Al_2O_3 , за даними роботи [35], знижують реакційну здатність коксу, а також знижується вихід рідких продуктів коксування з 71,1 % у початковому вугіллі до 62,5 % з модифікуючою добавкою SiO_2 і до 67,7 % при внесенні Al_2O_3 . Цікаво, що ступінь перетворення ОМВ у разі використання SiO_2 залишається рівним 80 %, як і для вихідного вугілля, а при додаванні Al_2O_3

знижується до 76,2 %. Оксид заліза Fe_2O_3 збільшує вихід рідких продуктів коксування до 72,5 % та ступінь перетворення ОМВ до 83,8 %. Тобто, Fe_2O_3 сприяє розукрупненню фрагментів, які утворюються в ОМВ, та насиченню (стабілізації) їх воднем, що підвищує вихід рідких продуктів, цільових для процесу гідрування.

Додавання рудних речовин до вугілля при пошуку шляхів досягнення каталітичного ефекту, як правило, не перевищує декількох відсотків. Це може істотно понизити міцність і термічну стійкість коксу, хоча відомо [36], що атоми металів впроваджуються між базисними площинами вуглецю, підвищують дефектність вуглецевої структури, навіть якщо кількість мінеральної добавки не перевищує декількох відсотків.

Деякі з металів, оксиди металів, солі лужних металів і інші рудні сполуки, окрім хімічної і фізико-хімічної взаємодії з вугіллям, створюють просторові труднощі укрупненню мікрокристалічних утворень. Вони заповнюють собою міжпоровий простір, тим самим формують дрібні кристалоподібні графітові утворення, що мають малу механічну міцність та велике газопроникнення.

Якщо внесення мінеральних добавок в коксівне вугілля переслідує мету отримання комплексних рудно-вуглецевих матеріалів, котрі містять десятки відсотків необхідних для плавлення рудних речовин, то каталітичний ефект впливу добавки на реакційну здатність відновника перекривається ефектом від створення нової рудно-вуглецевої структури [37]. У ОМВ рудні зерна знаходяться в тісному контакті з вуглецем, а поверхня надзвичайно розвинена. При переході від невеликих добавок мінеральних речовин до їх значних кількостей доводиться надавати перевагу процесам спікання та коксоутворення. Так, відносно невелика (5 %) добавка кварцового піску до вугільної шихти збільшує подрібнюваність, стирання коксу, зменшує розміри пор і товщину стінок між ними, викликаючи при цьому збільшення реакційної здатності щодо CO_2 з 0,915 до 1,600 $\text{дм}^3/\text{г}\cdot\text{с}$ [38].

При достатньо великій кількості рудних добавок до спікливого вугілля (більш ніж 30 %) створення досконалого вуглецевого каркасу (несучої матриці)

стає справою надзвичайно складною та іноді цей процес вимагає нової технологічної основи [39].

Задача зводиться до того, щоб відбулося повне змочування рудних частинок безперервним шаром вугільної пластичної маси. Лише за цієї умови рудний наповнювач буде міцно упакований у вуглецевій матриці, яка забезпечить достатньо високу механічну міцність і термічну стійкість кінцевого матеріалу. Проведені дослідження особливостей відновлення рудних компонентів з рудно-вуглецевих матеріалів [40] показали, що при роз'єднанні рудних часток елементами вуглецевої матриці ускладнюються процеси злиття цих частинок та видалення їх із реакційного об'єму.

Таким чином, додавання до вугілля та вугільної шихти мінеральних добавок ускладнюється на стадіях первинних процесів підготовки сировинних матеріалів, їх дроблення і підготовки (пресування, формування), а також при виробництві основного продукту – спеціального виду доменного коксу.

1.1.3 Трамбування вугілля та вугільних шихт

В останній час дуже велика увага приділяється трамбуванню вугільної шихти [41]. Трамбування шихти використовується для отримання доменного коксу із шихт, де основною часткою концентратів (до 60-70%) є слабкоспівкливі марки вугілля.

Структура подібних шихт відповідає використанню переважно малометаморфізованих марок вугілля, які за державним стандартом характеризуються слабкоспівкливими властивостями.

В процесі трамбування вугільної шихти збільшується її насипна щільність до $1,1 \div 1,25 \text{ т/м}^3$ за рахунок механічного та капілярного зближення кожної вугільної зернини.

Важливим моментом при трамбуванні вугільного завантаження є те, що характер змінення співвідношення кількості вугільної речовини у одиниці об'єму характеризується простором, який утворюється між трамбованими зернами вугільної шихти. В технології трамбування цей показник має назву

«міжзерновий простір». При трамбуванні «міжзерновий простір» вугільного завантаження зростає більше ніж 900 кг/м^3 . Висока густина трамбованого вугільного пирога та низький «міжзерновий простір» сприяють підвищенню процесів спікання вугільної шихти. Шихта для трамбування є суперечливою гетерогенною системою. Вона у більшості випадків складається переважно із малометаморфізованих марок вугілля (до 60 %). Для збільшення контактів зерен малометаморфізованих марок вугілля використовують процеси, які спрямовані на обмашення вугільної шихти різними органічними добавками.

Так, у роботі [5] наведені результати технічного аналізу і пластометрії лабораторної шихти (табл. 1.1) наступного басейнового і марочного складу (%): 65 % вугілля України (Г – 20; Ж-20; К-25) і 35 % вугілля Росії (КЖ-25; КО-10).

Таблиця 1.1

Характеристика шихти [5]

A^d , %	S^d , %	V^{daf} , %	x, мм	y, мм
9,4	1,39	27,05	38	13

Шихту для всіх дослідів подрібнювали до 100 % вмісту класу крупності 0-3мм з додаванням необхідної кількості води – 8 %.

Виконано коксування шихт: насипної не обмашеної (вар. №1), насипної обмашеної (вар. №2) і трамбованої обмашеної (вар. №3).

КВС і ПБО розігрівали на водяній бані та вносили в шихту приблизно 8 і 10 % мас. вар. №2 , а також №3 відповідно.

В табл. 1.2 наведені результати аналізів коксу, що дають можливість встановити позитивний вплив високомолекулярних органічних сполук, які сприяють збільшенню частки рідинної маси в пластичному стані та зниженню стирання (И10) і реакційної здатності як за методом ДП «УХІН» (РЗ), так і відповідно до ДСТУ 4703:2006, а також покращенню практично всіх досліджених показників.

Таблиця 1.2

Показники якості дослідних коксів[5]

Сировина	Технічні показники, %			Показники коксування, %			PC, %	ТМП, %	CRI, %	CSR, %
	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	K ₅₀	Π ₂₅	И ₁₀				
Базова шихта	11,5	1,17	0,73	96,4	87,5	11,5	17,6	78,8	49,03	21,64
Насипна обмашена шихта №1	11,5	1,15	0,55	94,4	89,6	8,8	14,3	83,3	43,97	31,8
Трамбована обмашена шихта №2	11,7	1,14	0,69	93,9	91,8	7,2	13,8	83,6	47,19	27,56

Слід зазначити, що авторам роботи вдалося встановити ефект зміцнення коксу зі змашеної шихти на рівнях кускової, зернової і молекулярної структури, який можна оцінити дещо поліпшеними значеннями показників CRI та CSR. Природу впливу досліджених технологічних чинників на реакційну здатність коксу допомагає зрозуміти графік залежності реакційної здатності коксу від його дійсної густини (рис.1.1), побудований за експериментальними даними роботи [5].

Додавання в шихту деяких органічних речовин та поєднання цих процесів з технологією трамбування призводить до зростання дійсної густини, що буде сприяти зниженню реакційної здатності коксу.

Достовірність цих даних підтверджується результатами роботи [42], в якій відзначається, що збільшення дійсної густини коксу, внаслідок підвищення ступеня впорядкування органічної структури, веде до зниження його реакційної здатності. Зростання дійсної густини коксу, а, отже, і зниження його реакційної здатності може бути досягнуто шляхом введення в шихту рідких органічних компонентів кам'яновугільної смоли або самої КВС, це дає можливість розробки і впровадження в коксохімічне виробництво способів та технологій, які спрямовані на збільшення частки використання малометаморфізованого слабоспівного вугілля України.

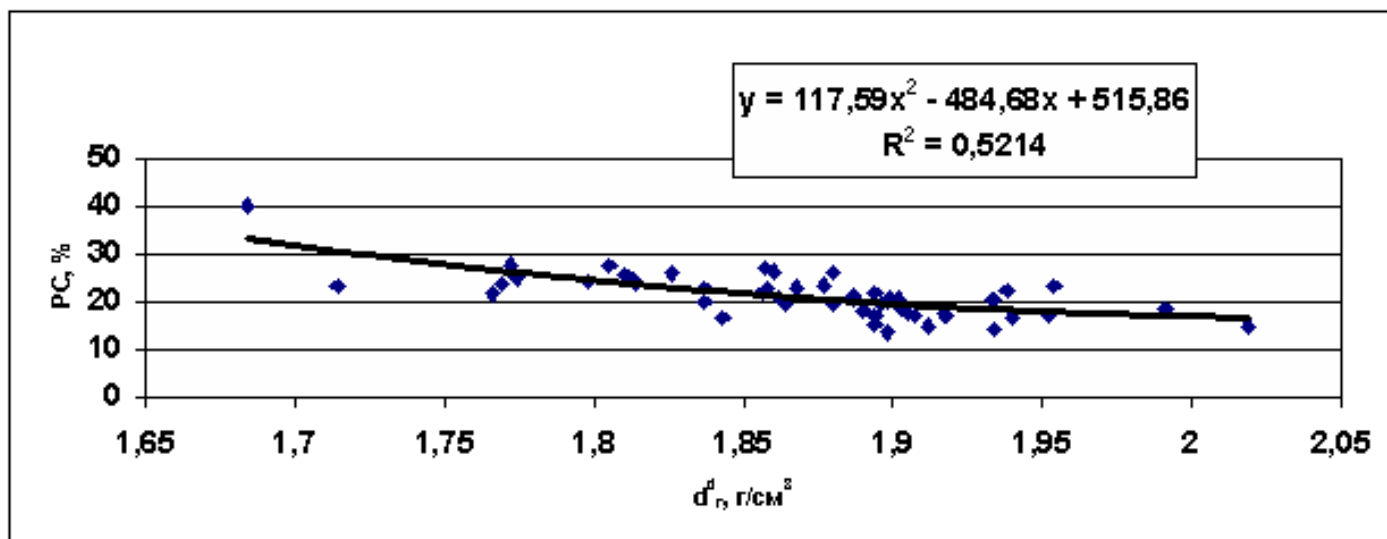


Рис.1.1 Залежність реакційної здатності (P3) за методом ДП «УХІН» від густини коксу [5]

Тому одним із найбільш ефективних способів підвищення якості коксу та використання вугільної шихти із значним вмістом слабкоспікливого вугілля є процес трамбування. Аналіз технології трамбування обумовлює подальші дослідження та розробку перспективних технологічних підходів в цьому напрямку.

1.2 Сучасні напрямки термічної підготовки вугілля та вугільної шихти як процес модифікації властивостей сировини коксування

Термічна підготовка вугілля є одним із важливих напрямків інтенсифікації процесу коксування [43], завдяки якому можливо і необхідно використовувати малометаморфізоване слабкоспікливе вугілля.

У початкових дослідженнях процесу термічної підготовки вугілля намагалися з'ясувати вплив того або іншого чинника на ОМВ: встановити, яким чином відбувається спікання та в якому напрямку змінюється склад

утворюваних хімічних продуктів коксування.

Так, існували різні думки з приводу впливу термічної підготовки на вологу вугілля і ролі цієї останньої у формуванні якісних властивостей коксу. Одні вчені вважали [44], що її видалення з коксованого вугілля повинно скоротити час термічного розкладання ОМВ. Інші [45] доводили, що вміст води у вугіллі до 6 % ні яким чином не відображається на процесі коксування.

Автор роботи [46], проаналізувавши заводські дані по роботі коксових печей, які працювали на термічно підготовленій шихті, зробив висновок про тривалість коксування. Вона не залежить від насипної маси та вмісту у вугіллі води, а в більшому ступені визначається температурою в опалювальних каналах та геометрією коксової камери.

Проте методи, якими він користувався, вимагали підтвердження і свого часу не були прийняті науковим суспільством.

Лоурі Х.Х. [47] стверджував, що тривалість коксування термічно підготовлених шихт зменшується внаслідок підвищення їх теплопровідності в результаті збільшення щільності насипної маси та інтенсифікації теплообміну в камері коксування. Це відбувається за рахунок руху парогазових продуктів, які приймають участь в процесах деструкції макромолекул ОМВ та сприяють в коксовій камері проходженню їх піролізу.

Існує інформація [48], що в процесі термічної підготовки вугілля звільняється від значної кількості баластних компонентів O_2 , CO_2 , N_2 та ін. Першими виділяються сполуки, котрі розкладаються легше за інші, тому при термічній дії на кам'яне вугілля спочатку виділяється газ із переважною кількістю CO_2 . Критичний рівень температури цього періоду різний для геологічного віку вугілля і, наприклад, для марки Г може знаходитись приблизно на рівні $260 \pm 20^\circ C$. Неоднакова і кількість газу, що утворюється в критичному температурному інтервалі, який обумовлює первинний та вторинний піроліз летких продуктів ОМВ.

Термічна підготовка вугілля в інтервалі 200-250°C призводить до пірогенетичного розпаду молекул ОМВ. Цей процес характеризується підвищенням хімічної стійкості вугілля та його спікливих властивостей. За рахунок видалення кисневевміщуючих сполук із вуглецевим секстетом утворюються легкоплавкі речовини, що заповнюють мікропори вугілля. Спостерігається ефект рухливості твердих часток та відбувається їх диспергування у рідку фазу. Слід зазначити, що термічна підготовка вугілля при температурах, нижчих за точку переходу в пластичний стан, сприяє більш інтенсивному видаленню газів і тому створюються умови для співпадання переходів в пластичний стан малометаморфізованого вугілля та середньометаморфізованого марок Ж та К. Термічна підготовка є ефективним способом підвищення термопластичних властивостей слабкоспікливого вугілля, а сам процес можна віднести до методів допічної модифікації.

Проведені дослідно-промислові експерименти [49-51] показали, що збільшення вмісту слабкоспікливого вугілля у складі шихти можливе тільки шляхом ущільнення вугільного завантаження. Попередня термічна підготовка сприяє видаленню загальної вологи вугілля, завдяки чому відбувається покращення наступних чинників процесу коксування: приріст насипної густини до 15 %; підвищення продуктивності коксових батарей, рівномірність обігріву коксового пирога, зменшення періоду коксування, покращення якісних характеристик коксу [52].

Розробки в області термічної підготовки [53-55] показали, що найбільший технологічний ефект попереднього нагріву проявляється при коксуванні шихт з підвищеним вмістом газового та слабкоспікливого вугілля при температурі нагріву ~ 250 °C. Технічна реалізація процесу в промислових умовах передбачає термічну обробку вугільної шихти газовим теплоносієм та зберігання її в бункерах закритого типу перед завантаженням в піч.

Грязнов Н.С. і Духан В.Н. [55, 56] намагалися визначити зміну термопластичних властивостей підігрітої шихти, що знаходилась в окислювальному середовищі. Також вивчався вплив зберігання шихти на

відкритому повітрі. Дослідження показали, що термопластичні властивості шихти погіршуються при взаємодії з киснем повітря. Тому оптимальною температурою для вірогідних змін пластичності ОМВ є температурний інтервал 200-250 °С. Процес зберігання та транспортування необхідно проводити без доступу повітря. Допічна термічна обробка вугільної шихти обумовлює можливість використання для коксування у шихті до 35% малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля.

Зашквара В.Г. і Шелков А.К. [57] визначили два основних напрямки попереднього нагріву: глибоке сушіння з нагрівом вугілля і шихти до температури 100-120 °С, термічна підготовка вугілля і шихти за температури, що не повинна перевищувати 250 °С. Обидва випадки створюють умови для використання більшої кількості малометаморфізованого вугілля у шихті, а також розкривають можливість підвищити продуктивність коксових печей до 50 % [58].

В 1989 році на Харківському коксохімічному заводі [59] проводили дослідження по впливу термічної підготовки вугілля на якість коксу. Процес здійснювали в три етапи: лабораторні дослідження, дослідно-промислові експерименти і промислові випробування. Допічна обробка вугілля відбувалася у двоступеневому трубчастому агрегаті з висхідним потоком теплоносія при температурі 250 °С. Отриманий кокс вивчався щодо гранулометричного складу, виходу доменного коксу, показників механічної міцності. Дослідження підтверджують доцільність застосування термічної підготовки при 200-250 °С, тому що зменшилася кількість класів >80 і <10 мм, збільшились вихід доменного коксу на 6 % та його показники M_{25} — на 5-6 % і M_{40} — на 4,0-4,5 %.

В Японії [60] досліджували умови взаємодії коксу з діоксидом вуглецю за високих температур в присутності лужних металів. Результати досліджень показали, що силікати і карбонати лужних металів адсорбуються в порах і тріщинах коксу та взаємодіють з ним при температурах 1200-1500 °С.

Ефект призводить до озолення і послаблення пористих стінок коксу. У ВУХИНі [61] було розроблено ряд лабораторних методик щодо вивчення

подібного явища в доменному процесі. Науковці встановили, що негативний вплив парів лужних і лужноземельних металів на кокс обумовлюється характером його поруватої структури. Тому застосування попередньої термічної підготовки вугільних шихт повинно позитивно впливати на формування властивостей доменного коксу.

Таким чином, проведений аналіз показує, що попередня термічна підготовка слабкоспікливого вугілля може дозволити:

- розширити вугільну сировинну базу коксування, завдяки значному (до 50-70 %) збільшенню частки в шихті слабкоспікливого газового вугілля;
- поліпшити якість коксу в результаті підвищення щільності завантаження на 15-30 %;
- зменшити коливання температурного градієнту розігріву вугільного завантаження в камері коксування та підвищити швидкість нагріву до пластичного стану;
- підвищити продуктивність коксових печей на 25-30 % за рахунок підвищення щільності завантаження і скорочення тривалості коксування.

1.2.1 Технологічні процеси та апарати термічної підготовки вугілля і вугільної шихти при використанні газоподібних теплоносіїв

У цьому підрозділі розглянуто принципи роботи сушарок, які призначені для термічної підготовки вугілля та вугільної шихти. В якості теплоносія можуть бути використані коксовий або димові гази. Основою для класифікації сушарок є гідродинамічний режим руху теплоносія через шар зернистого матеріалу, що обробляється. Так, сушарки розділяються на два типи, що працюють при нерухомому шарі, в режимі киплячого шару і в зваженому режимі.

До першої групи відносять установки з "киплячим" шаром, що являє собою реактор, де за рахунок спеціально підібраної інтенсивності (урівноважує

силу тяжіння) та турбулентності плинучого теплоносія (за допомогою спеціальних пристроїв) знаходиться у підваженому турбулентному стані. Таке явище за макроознаками подібне до кипіння рідини. Недоліками апарату є те, що при безперервному веденні процесу спостерігається невелика швидкість руху газу-теплоносія відносно частинок вугілля, складність підтримки гідравлічного режиму роботи апарату.

Представником другої групи сушарок для термічної підготовки є агрегат, основна частина якого представлена у вигляді труб-сушарок. Процес відбувається так само, як і у апараті з киплячим шаром. Потоки газу та оброблюваного матеріалу зустрічно спрямовані (газ знизу, шихта зверху). Але існує недолік: при певній щільності та крупності (масі) частинок оброблюваного матеріалу підтримання киплячого шару вимагає надто інтенсивного потоку теплоносія або додаткових пристроїв [62].

У 1970 році на Харківському коксохімічному заводі проводилися випробування [63] термічної підготовки вугілля на установці з киплячим шаром та установці з потоком газу-суспензії, що мала температуру до 500 °С. Отримані дані свідчать, що в результаті здійснення обох процесів відбувається помітне збільшення показників механічної міцності коксу: M_{40} на 6-12 % та M_{10} на 3 %.

Авторами [64] був запропонований агрегат у вигляді сушарки з ґратами для нагріву вугілля в псевдозрідженому шарі. У результаті його експлуатації при дуже високій температурі ~800°C газу-теплоносія ґрати апарату забивалися пористим коксом, який утворювався із вугілля. Заходи по усуненню недоліків не дали позитивного результату. Тому був запропонований новий апарат типу "Дробарка-підігрівач". Конструкція його складалася з нижньої зони підігрівання (подають вологе вугілля і гарячий газ-теплоносій) та верхньої зони підігрівання (де вугілля псевдозріджують та дроблять).

Кокс, отриманий з застосуванням термopідготовки шихти за таким способом, характеризується практично сталими механічними характеристиками за показниками M_{40} і M_{10} .

Введення такого способу підготовки вугілля в технологічний процес виробництва коксу дозволило істотно спростити завантаження печей підігрітим вугіллям, а також використати для виробництва доменного коксу шихти зі зниженою спікливістю.

На Руставському металургійному заводі була спеціально сконструйована лабораторна установка, що дозволяла проводити термічну підготовку вугілля і шихт у висхідному потоці інертного газоподібного теплоносія з нагрівом матеріалу до температур 200, 250 та 300 °C [65]. Результати досліджень показали позитивний вплив попереднього нагріву, який обумовлював збільшення частки слабкоспікливого вугілля до 50 % у складі шихти. При повторному нагріві в процесі коксування та термічного розкладання ОМВ спостерігається поліпшення показників механічної міцності експериментального коксу.

Так, використовуючи технологію термічної підготовки [66], можливо знизити витрати середньометаморфізованого вугілля марок Ж та К за рахунок підвищення частки слабкоспікливих газових концентратів до ~70 %.

Підтвердженням є робота [67], що була проведена дослідниками ДП «УХІН». Ними була розроблена дослідно-промислова установка термічної підготовки вугільної шихти. Вона уявляла собою двоступінчастий агрегат на основі труби-сушарки з газоподібним теплоносієм. Складання дослідних шихт виконувалось з урахуванням сучасної та перспективної сировинної бази коксування України. Тому до шихт було залучено малометаморфізоване газове вугілля.

У ході експерименту отримали дані, які показують, що термічна обробка газового вугілля дає змогу залучати його у шихту в обсязі до 50 % без погіршення якості доменного коксу. Розроблена технологія дозволила використовувати для коксування шихти зниженої спікливості з товщиною пластичного шару $y = 11-12$ мм. При цьому отриманий кокс характеризувався більшою однорідністю за гранулометричним складом та підвищеними

показниками механічної міцності.

Необхідно відзначити, що при термічній підготовці вугілля і шихти в зваженому стані відбувається її переподрібнення, пов'язане з особливостями апаратурного оформлення вузла відокремлення вугілля від теплоносія. За дослідними даними [68], інтенсивне переподрібнення відбувається в системі нагріву, внаслідок чого вміст класу < 3 мм в нагрітій шихті збільшується на величину до 20 %. Додаткове подрібнення вугільної шихти при термічній підготовці не бажане не лише внаслідок опіснення та зниження спікливої здатності, але і через труднощі завантаження в піч для коксування й попадання вугільного пилу в смолу. Умови підготовки вугільних шихт істотно впливають на їх спікливість і міцність отриманого коксу [69]. Найменшою міцністю характеризується кокс, який отримують з вологої шихти. Термопідготовка вугільної шихти навіть при дробленні в повітряному середовищі характеризується присутністю ефекту, який сприяє підвищенню якісних показників коксу. Подібне явище спостерігається в процесі коксування сухої шихти, що взагалі перекидає негативний вплив її окиснення в процесі підготовки. Проте, якщо здійснювати дроблення тієї ж шихти в інертному середовищі, то спостерігається ще більший позитивний вплив на якісні показники коксу. Найкращий результат було досягнуто при умовах попереднього нагріву та подальшого дроблення вугільної шихти в атмосфері інертного газу-теплоносія.

Існує метод термічної підготовки вугілля з використанням сушарки [70]. В якості газу-теплоносія автори використовували водяну пару з температурою $\sim 300^{\circ}\text{C}$. Як показали проведені випробування, при такій обробці вугільних зерен відбувається їх поверхневе окиснення, внаслідок чого знижується сумісність з рідкими продуктами деструкції вугілля, погіршуються умови утворення пластичної вугільної маси, а спікливість зерен істотно знижується. Отже, застосування водяної пари для умов термічної підготовки вугілля і шихти не рекомендується.

Аналіз зарубіжних способів термічної підготовки показав, що

найбільшого поширення набули чотири технології фірм: «Коултек», «Прекарбон», «Отто-Симкар» і «Бютнер-Шилд-Хаас» [71, 72]. У цих способах підігрівання шихти здійснюється за рахунок контакту газу-теплоносія з вугіллям або вугільною шихтою в одно- чи двоступінчастих трубах-сушарках-підігрівачах або в підігрівачах-диспергаторах з киплячим шаром і млином. В якості теплоносія застосовується інертний газ, отримуваний спалюванням коксового або природного газів з наступним змішуванням високотемпературних продуктів горіння та частини відпрацьованого циркулюючого теплоносія. Попередній нагрів ведеться до температури 180 - 260 °С.

Використання процесу фірми «Прекарбон» було впроваджено у декількох державах [73].

В США фірмою «Гері» отриманий кокс з міцністю M_{40} на рівні 80% замість 60 % для коксу, що був отриманий з тієї ж шихти за класичним коксуванням. Шихти, що були використані, містили 70 % вугілля з високим і 30 % з низьким виходом летких речовин при вмісті 95 % класу крупності < 3 мм і при попередньому нагріві до 200 °С.

В Англії (фірма «Редкар») – отримали кокс з міцністю M_{40} – 88 % і M_{10} – 6,5 % з використанням процесу термічно підготовленої шихти.

Японія (фірма «Муроран») – застосування процесу «Прекарбон» сприяло збільшенню у складі шихти частки слабоспікливого вугілля на величину до 20 %, при цьому міцність коксу виявилася на 3-6 % вище, ніж у коксу з традиційної шихти.

Промислові дослідження довели, що процес «Прекарбон» дає можливість застосовувати в шихті до 60 % слабоспікливого вугілля, а отримуваний кокс за всіма показниками відповідає коксу, отриманому по класичній технології.

Невдалим виявився досвід промислового впровадження системи «Коултек» з пневмозавантаженням нагрітої шихти в коксові печі [74]. У 1982 році виведена з експлуатації установка термічної підготовки шихти в Англії фірми «Редкар», яка була побудована в складі комплексу двох коксових

батарей. Відмову від експлуатації цієї установки обумовило:

- підвищення тиску розпирання;
- некеровані коливання щільності завантаження;
- ускладненість регуляції швидкості завантаження;
- забивання вугільним пилом газозбірника і стояків;
- руйнування кладки печей.

В 1984 році обидві батареї були повністю переведені на коксування за класичною технологією.

Ідентична установка була на заводі в Англії (фірма «Сканторпе»). Типова технологія була переведена на систему завантаження з трубопровідним транспортуванням азоту. При цьому щільність завантаження склала $0,812 \text{ т/м}^3$.

Таким чином, використання термічної підготовки вугілля і шихти дозволяє отримувати доменний кокс з шихт, що містять підвищену кількість слабкоспівного вугілля. У промислових масштабах використання цього способу дозволить понизити витрати тепла на 10-13 % та скоротити періоди коксування, але тільки за умов правильного вибору параметрів технологічної схеми. Розглянувши існуючі способи допічної термічної обробки вугілля і шихти з використанням різних газів-теплоносіїв, необхідно також провести аналіз існуючих способів завантаження підігрітого вугілля в камери коксових печей.

Існують два способи: гравітаційний та пневматичний [41].

Процеси з гравітаційним завантаженням забезпечують значне зростання продуктивності коксових батарей [75, 76]. Внаслідок підвищення щільності завантаження термічно підготовленої шихти на 9 % і швидкості коксування з 24,5 до 33 мм/ч (при незмінній температурі в опалювальних каналах) продуктивність коксових печей зросла на 50 % [77]. В Японії продуктивність коксових батарей фірми «Муроран» [78] зросла на 35 %. На ЗСМК період коксування скоротився з 14,5 до 12,5 год (на 14 %), а щільність завантаження збільшилася до 860 кг/м^3 (на 19 %), тобто продуктивність коксових батарей збільшилася на 33 %.

Проте було встановлено, що в результаті перевантажень на основних вузлах технологічної схеми відбувається часткове окиснення термічно підготовленого вугілля в процесі доставки його в камери коксової печі [78].

Метод трубопровідного пневматичного завантаження полягає в транспортуванні нагрітої шихти водяною парою по трубах високонапірними насосами і в її завантаженні в коксові печі за допомогою систем, обладнаних пристроями сепарації, відсмоктування і очищення відпрацьованої пари [79, 80]. Дослідна установка термічної підготовки вугільної шихти з таким способом завантаження була випробувана на Донецькому коксохімічному заводі [81]. У ході випробувань було виявлено, що відбувається опіснення шихти внаслідок її передроблення, а також окиснення при транспортуванні від установки термообробки до камери коксування.

Загальними недоліками, характерними для трубопровідного завантаження шихти в коксові печі, можна вважати наступні:

- низька насипна щільність завантажуваної шихти;
- погіршення якості КВС;
- винесення пилу в газозбірник;
- істотні коливання тиску в завантажувальному газозбірнику;
- відкладення вуглемастильних речовин по всьому тракту евакуації газів.

1.2.2 Комбіновані способи термічної підготовки вугілля та вугільної шихти

В основу таких способів закладено поєднання термічної підготовки вугілля і вугільних шихт з іншими нетрадиційними технологічними процесами виробництва коксу. До таких способів можна віднести, наприклад, процес термічної підготовки шихти за рахунок утилізації тепла готового розжареного коксу. Метод розроблявся в нашій країні і за кордоном.

Процес попередньої термічної підготовки вугілля і вугільної шихти здійснюється в сушарному барабані за умов безпосереднього контакту з розжареним коксом. До переваг такої технології можна віднести: поєднання процесу охолодження коксу і термічної підготовки вихідної шихти; вугільна шихта нагрівається рівномірно без перегрівання і зберігає свої термопластичні властивості.

Прямий теплообмін вперше був здійснений в промисловому масштабі ВУХІНом на Криворізькому коксохімічному заводі [82, 83]. Проведені дослідження [84] показали, що відповідна організація прямого теплообміну між вугільною шихтою і розжареним коксом ($900-950^{\circ}\text{C}$) забезпечить оптимальні температурні умови нагрівання вугілля до $\sim 130^{\circ}\text{C}$. Встановили, що не відбувається перегрівання окремих частинок, а також термічного розкладання і припикання вугілля до розжареної поверхні кусків коксу. Подібне явище відбувається за рахунок екрануючої дії вологи вугілля. Крім того, при змішуванні коксу з шихтою поверхня кускового коксу різко охолоджується, і вугільна шихта виявляється віддаленою цією поверхнею від джерела тепла. Проте, недоліком способу було попадання коксового дрібняку у шихту, який утворюється за рахунок стирання в теплообмінному барабані. Знижується якість коксу за рахунок налипання вугільних дрібних частинок на його поверхні. Для запобігання цьому розробниками був передбачений відсів класу - 25 мм на колосниковому віброгрохоті і подача на термічну підготовку лише крупного коксу. Однак розсів розжареного коксу виявився найважчим місцем технології і не в повній мірі запобігав потраплянню в термопідготовлену шихту коксового дрібняку. В цілому спосіб не знайшов широкого поширення і припинив своє існування [71].

Ще одним прикладом використання тепла розжареного коксу є дослідно-промислова установка на металургійному заводі в Німеччині [85]. Застосування комбінованого процесу дозволяє підігріти шихту до температури 200°C , і при цьому охолодити кокс до температури близько 100°C .

В ході експлуатації установки визначили, що застосування цього способу, окрім інших переваг, дозволить на 30-40 % скоротити витрату тепла на коксування та утилізувати тепло розжареного коксу.

Існує також поєднання термічної підготовки вугільної шихти з технологією її трамбування. Спосіб був розроблений фірмою "Саарбергверкер" [86, 87]. Його суть полягала в підігріванні шихти з використанням обертового барабана в прямоїці з циркулюючою парою. Далі відбувалося її трамбування із зв'язувальною речовиною. Такий технологічний підхід дозволив отримати доменний кокс з підвищеними фізико-механічними показниками M_{40} (на 8,4 %), M_{10} (на 14,8 %) і скоротити період коксування на 30 %. При цьому шихта складалася з 80 % слабкоспікливого вугілля марки Г.

Компанією «Ніппон Стіл» був розроблений спосіб [88, 89], що поєднує в собі попередній нагрів вугільних шихт і ущільнення вугільного завантаження (DAPS). Термічна підготовка вугільної шихти відбувалася в апараті з киплячим шаром. Там виділявся дрібний клас вугілля (менше 0,3 мм), котрий далі ущільнювався на двохвалковому пресі. Використання такого способу дозволило збільшити насипну щільність вугільної шихти і завдяки цьому поліпшити якість коксу, зменшити витрату тепла на коксування, збільшити продуктивність печей на величину до 20 %.

Як відомо [90-93], для термічної підготовки вугільної шихти з використанням газоподібного теплоносія застосовують два типи апаратів: реактори з киплячим шаром і трубчасті проточні підігрівачі. Інженерами Донецького коксохімічного заводу запропонована конструкція апарату [93] у котрій послідовно скомпоновані сушарка з киплячим шаром і труба-підігрівач, з можливістю нагрівати вугілля і вугільну шихту до температури 250 °С. Результати проведених випробувань показують [93], що найбільший ефект поліпшення фізико-хімічних властивостей коксу спостерігається у разі застосування термічної обробки вугільної шихти в комбінованому агрегаті. Для отримання коксу подібним способом застосовувалась шихта, що включала до 80 % слабкоспікливого вугілля. Отриманий кокс мав наступну характеристику:

механічна міцність M_{25} збільшилась на 6,6 % і M_{10} на 7,2 %; період коксування зменшився на 25 %.

Таким чином, комбінування способів термічної підготовки з іншими технологічними процесами виробництва коксу дає можливість отримати доменне паливо необхідної якості із слабкоспікливих шихт, що вміщують до 50 % газового вугілля.

1.2.3 Термічна підготовка вугілля та вугільної шихти з використанням електромагнітних методів нагрівання

До електромагнітних методів нагрівання входять надвисокочастотний (НВЧ), діелектричний, індукційний та ін. Перевагою НВЧ нагріву перед іншими є високий ККД перетворення електромагнітної енергії в теплову. Теоретичне значення цього показника близьке до 100 %. Теплові втрати в трактах зазвичай невеликі, а стінки хвилеводів і робочих камер залишаються практично холодними.

У середині ХХ століття високочастотні хвилі застосовували в основному для зв'язку і радіолокації. Спроби промислового використання в коксохімії (отримання чистих хімічних продуктів та ін.) не знайшли масштабної реалізації. В останні роки науково-технічний прогрес дозволив використовувати електромагнітне випромінювання в багатьох галузях промисловості, сільського господарства та навіть в побуті.

Ряд специфічних властивостей електромагнітних коливань сприяв появі нових сфер технічного застосування НВЧ електроніки. До них відносяться, наприклад: створення надчистої плазми з широким інтервалом температур; переробка вуглець-золотовмісної руди; застосування для нагріву і сушки різних сипучих матеріалів [94]; зміцнення різних виробів і матеріалів (шин і фарб, лаків, зміцнення металів, стабілізація параметрів напівпровідників); дроблення енергетичного вугілля для ТЕС [95]; приготування їжі, пастеризація молока та ін.

Особливого значення набуває задача широкого використання електротермічних процесів і установок, які дозволяють автоматизувати технологічний процес та досягти високої швидкості термообробки [96].

Аналіз нових напрямів хіміко-технологічного використання вугілля [97] показує, що в більшості випадків вони засновані на використанні теплової енергії, підведеної з зовні. Такий спосіб енергозабезпечення характеризується низьким коефіцієнтом теплопередачі (до 25 кВт/м^2) і обмеженими температурами нагрівання. Це знижує можливість створення високоінтенсивних процесів переробки вугілля.

Особливий інтерес викликає обробка електромагнітним опроміненням надвисокої частоти, що забезпечує високі теплові навантаження (до 1000 кВт/м^2), обмежені тільки теплостійкістю конструкційних вогнетривів. У промисловості такий спосіб обробки використовується [98] у кольоровій металургії і машинобудуванні, при отриманні скла, графіту, абразивних матеріалів, в хімічній промисловості, у виробництві феросплавів і легованих сталей.

Ще одним важливим аспектом застосування НВЧ-установок в господарстві є те, що вони займають площу меншу, ніж аналогічні установки з традиційним підведенням тепла. Крім того, такі апарати чинять меншу шкідливу дію на довкілля та обумовлюють кращі умови праці обслуговуючого персоналу.

Отже, якщо замість традиційних способів підведення тепла використовувати нагрів за допомогою енергії НВЧ- електромагнітних коливань, то через проникнення хвилі вглиб об'єкту відбувається перетворення цієї енергії в «об'ємне» тепло. Тобто, можна добитися інтенсивнішого нагрівання за умов нескінченно малого перепаду температури по об'єму завантаження. Слід зазначити, що уникнення перегріву в зоні, наближеній до теплонесучих поверхонь, і недогріву всередині оброблюваної маси є найскладнішою задачею при реалізації традиційних способів нагріву сипучих продуктів, особливо в

безперервних процесах.

Необхідно відзначити, що важливим чинником, який визначає використання вугілля, є економіка процесу, що залежить в основному від вартості вугілля.

Одними з перших вплив електромагнітного НВЧ-нагріву вивчали С.Г. Аронов і Ю.Б. Тютюнников [99]. Вони встановили, що із збільшенням частоти діелектрична проникність будь-якого вугілля зменшується, а діелектричні втрати збільшуються. Показники ε' (діелектрична проникність) і $\operatorname{tg} \delta$ (тангенс кута діелектричних втрат) у малометаморфізованого вугілля вище, ніж у високометаморфізованого. Тому малометаморфізоване вугілля повинне нагріватися в полі струмів високої частоти швидше. Також вчені відмічали, що в процесі НВЧ -нагріву підвищення температури відбувається до певного рівня, котрий визначається властивостями вугілля. Припинення нагріву вугілля пояснюється втратою ним властивостей діелектрика за рахунок втрати летких речовин і підвищення вмісту в залишку вуглецю та струмопровідних компонентів (за досить високих температур нагріву). Крім того відомо, що при нагріванні знижується поріг діелектричної проникності матеріалів. Подібне явище припадає на початок процесу переходу вугілля в напівкокс. Припинення нагріву спричинюється тим, що відбувається організація нової вуглецевої структури по типу утворення дво- та тришарової структури розрізнених елементів, графітоподібних кластерів у загалом ізотропній матриці коксу.

У ході експериментів С. Г. Аронов і Ю.Б.Тютюнников отримали тверді залишки при температурах 700-750°C, які відрізнялися за своїми властивостями від твердих залишків, отриманих за допомогою нагрівання вугілля за рахунок конвекційної та радіантної теплопередачі за тих самих температур. Залишок, що був отриманий за допомогою обробки струмами високої частоти, відповідає продуктам традиційного нагріву вугілля до 700°C. Однак за механічною міцністю кокс, отриманий у електромагнітному полі НВЧ, відповідає традиційному коксу, отриманому при 850 °C.

Досліджуючи процес обробки токами НВЧ вугілля, Слободської С.О. у роботі [100] запропонував метод прямого визначення показників діелектричної проникності і тангенса кута втрат, як твердих продуктів, так і продуктів їх термічного перетворення. У ході роботи було встановлено, що відмінність діелектричних властивостей петрографічних складових вугілля викликано особливостями їх молекулярної структури. Зміні діелектричних параметрів сприяє збільшення вологості вугілля. У зв'язку з цим підвищення вологості лише збільшує рівень діелектричних втрат. Подальші дослідження Слободського С.О. були спрямовані на процес сушіння [101]. Вивчаючи механізм вологопереносу при обробці токами НВЧ при сушінні кам'яного вугілля автор дійшов висновку про те, що важливою особливістю подібного процесу є рухи води висушуваних матеріалів. Якщо в процесі сушіння традиційними методами, за рахунок теплопередачі від теплоносія, температурний градієнт перешкоджає видаленню води з матеріалу, то при високочастотному сушінні відбувається термодифузія води. Остання сприяє прискоренню виведення її з об'єкту сушіння при температурі 70-80 °С, а при тепловому це відбувається тільки за ~100 °С.

При дослідженні процесів сушіння вуглецевих матеріалів в НВЧ-електромагнітному полі необхідно враховувати структурні відмінності і міцність зв'язків води в них [102]. Кам'яне вугілля є капілярно-поруватим тілом [103], і це створює можливість ефективного використання методу високочастотного видалення води з нього. Діелектричні властивості вугілля і характер зміни цих властивостей при обробці в електромагнітному полі [97-99] визначили доцільність проведення випробування на стендових установках [101] цілої низки технологічних прийомів, серед яких можна виділити: обробку вугілля токами НВЧ; отримання високовуглецевих матеріалів з використанням принципу прямого електронагріву.

Наведені приклади розроблених методів електротермії не вичерпують широких можливостей їх використання в технології переробки вугілля. Так, наприклад, в Іркутському державному технічному університеті були проведені

дослідження [104] НВЧ-опромінення буровугільного концентрату. Метою дослідження було дроблення вугілля НВЧ-опроміненням. При дії на куски вугілля електромагнітним опроміненням великої потужності відбувається кипіння води, а тиск насиченої пари розриває куски вугілля на дрібні частинки. Певний інтерес викликає робота [105] щодо визначення впливу НВЧ-опромінення на властивості автомобільних бензинів. Так, досягається приріст октанового числа високооктанових марок бензинів за рахунок ініціації та інтенсифікації перебігу хімічних реакцій між вуглеводневими групами.

На підставі наукових досліджень у сфері застосування НВЧ-опромінення написана значна кількість наукових робіт, таких як: плазмові НВЧ-технології в процесах інженерії поверхні [106], автоматизація систем управління мобільної НВЧ-установки для термообробки матеріалів [107], інтенсифікація хімічних процесів дією мікрохвильового випромінювання [108], оптимізація збитку і резервування з метою підвищення ефективності установок НВЧ - нагріву [109], розробка технології випарювання фосфорної кислоти енергією електромагнітного поля надвисокої частоти і методик розрахунку випарного апарату [110], математичне моделювання НВЧ-зневоднення нафти і нафтопродуктів [111] та ін.

Вибірковість нагріву обумовлена залежністю тангенса кута діелектричних втрат діелектрика від довжини хвилі. При цьому в багатокомпонентній суміші діелектриків нагріватимуться тільки ті складові (частинки), котрі характеризуються високим значенням тангенсу кута діелектричних втрат. Зазвичай у технологічній практиці передача тепла здійснюється за рахунок позитивної різниці температур між теплоносієм або теплонесучою поверхнею та матеріалом, що нагрівають, шляхом конвекції і випромінювання. За допомогою перетворення електромагнітної енергії на теплову можна не лише рівномірно нагрівати діелектрик, але й отримувати будь-який заданий інтервал температур, обмежений лише температурним порогом діелектричної проникності матеріалу, що нагрівається.

Механізм нагріву матеріалів з використанням НВЧ-опромінення заснований на явищі резонансної і діелектричної поляризації – переміщенні в деяких граничних межах зв'язаних електричних зарядів і диполів. Під дією зовнішнього змінного електромагнітного поля в матеріалі відбувається їх пульсація і коливання, що обумовлює зміну напрямлення та переорієнтацію заряду, в результаті подібного явища виникає поляризація. Сукупність цих явищ і забезпечує об'ємний нагрів матеріалу. Використання такого підходу до модифікації газового вугілля дозволить здійснювати більш ефективну термічну підготовку малометаморфізованого коксівного вугілля [112].

1.3 Існуючі способи модифікації сировинних матеріалів на стадіях підготовки, коксування та післяпічної обробки коксу

Відомо, що існує достатньо жорстка залежність класичної технології шарового коксування від сировинної бази, яка використовується у цьому процесі. Вплив властивостей вугільної сировини на реакційну здатність коксу ретельно вивчено. Вугілля, яке займає крайні положення у ряді метаморфізму (ДГ, Г та ПС), дає при коксуванні вуглецевий твердий залишок із ізотропною структурою [113-115]. Тому для отримання доменного коксу з високими споживацькими властивостями слід віддавати перевагу добре спікливому вугіллю середньої стадії метаморфізму.

Іншим напрямком є керування процесом коксування за рахунок зміни режимних параметрів, перш за все кінцевої температури і швидкості нагріву. Зниження кінцевої температури від 1000 до 600 °С підвищує питомий електроопір продукту майже на три порядки, а зростання швидкості нагріву з 5 до 10 °С/хв. той же показник збільшує в 1,5 рази [116, 117].

Виходячи з цього слід зазначити, що на якість доменного коксу впливають два основні комплекси чинників. Перший з них пов'язаний з властивостями

початкової сировини (вугілля і шихти), а другий – з режимом коксування та післяпичної обробки коксу (гасіння, сортування та ін.).

При цьому в роботі [118] зазначають, що вплив першого комплексу чинників є переважним для формування властивостей коксу та може впливати на цілеспрямоване підвищення якості доменного коксу до 70-80 %.

Більшість дослідників серед властивостей вугілля і шихт, які найбільшою мірою впливають на якість отриманого коксу, виділяють співвідношення у складі шихти вугілля різних стадій метаморфізму, спікливість шихти, петрографічний склад її компонентів, зольність, сірчастість, а також технологічні режими вуглепідготовки та трамбування [119, 120].

Дослідженнями ДП «УХІН» [121, 122] відзначено, що оптимальним марочним складом характеризується «еталонна шихта» (%): Г – 32, Ж – 35, К – 15, ПС – 18 з товщиною пластичного шару 16 мм і виходом летких речовин з горючої маси не більш 28 %. Її використання в традиційній технології дозволяє одержувати кокс з показниками механічної міцності $M_{25}=89,0-89,5$ і $M_{10}=6,0-6,5\%$. Основним спікливим мікрокомпонентом шихти є вітриніт. Вугілля Донбасу є петрографічно однорідним, вміст вітриніту в них складає близько 90 %, і це позитивно сприяє отриманню високоякісного доменного коксу, що позитивно відображається на його фізико-механічних і хімічних показниках [17].

Проте на даний час в Україні відчувається помітний дефіцит коксівного вугілля. Велика кількість вугілля імпортується, при цьому технологічні властивості імпортного вугілля часто набагато гірші. Тобто, виникає дуже складна ситуація щодо складання вугільних шихт і забезпечення необхідної сталої якості коксу. Імпортне вугілля є петрографічно неоднорідним і це негативно позначається на якості вугільної шихти, яка подається на коксування.

Вітриніт петрографічно неоднорідного вугілля різних марок, як правило, відповідає по своїй відбивній здатності жирній стадії метаморфізму вугілля

Донбасу, а спікливість їх визначається в першу чергу різним вмістом інертиніту. Також спеціалістами коксохімічних підприємств відзначено, що для коксівного вугілля у багатьох випадках характерне зрушення відбивної здатності вітриніту у бік вугілля середньої стадії метаморфізму такої марки, як Ж, і за рахунок цього вміст коксівних петрографічних складових на ряді підприємств не перевищує 10 %. У зв'язку з цим і середня відбивна здатність вітриніту вугільних шихт для великої кількості вітчизняних підприємств не може перевищувати 1,0 % [71].

У той же час відомо, що для отримання коксу з низькою реакційною здатністю вищенаведена величина повинна бути не менше 1,2 % [113].

Не дивлячись на переваги закордонних аналітичних методів, спікливість шихти, тобто здатність суміші вугільних зерен утворювати при термічному нагріванні без доступу повітря нелеткий вуглецевий залишок, у країнах СНД досі оцінюється за допомогою товщини пластичного шару вугілля та шихти в пластометричному апараті Л.М. Сапожнікова. Для отримання високоміцного коксу цей показник для шихт повинен знаходитися в межах 16-18 мм. При меншій товщині пластичного шару кількість утворених рідкорухливих продуктів буде недостатньою для отримання якісного доменного коксу. При більшому значенні товщини пластичного шару – жирна шихта – утворюється кокс, близький за своєю структурою і властивостями до коксу, що може утворювати жирне вугілля. Така коксоподібна речовина має спінену структуру великих кусків і внаслідок цього дуже малу міцність. Тому міцність отриманого з жирного вугілля вуглецевого залишку взагалі низька, якщо її порівнювати з коксом, який отримується при складанні шихти з різних марок коксівного вугілля.

Для характеристики технологічної цінності коксівного вугілля і шихти в сучасних умовах в ДП “УХІН” на базі петрографічних характеристик вугілля були розроблені два комплексні показники [71].

Перший з них – спікливість шихти (Сш). Він характеризує кількість складових частин органічної маси використаного вугілля, які воно може утворювати при термічній деструкції, а також кількості терmostійких рідиноподібних продуктів, що здатні формувати з твердофазними матеріалами єдину надмолекулярну структуру майбутнього вуглецевого тіла коксу. Для отримання високоякісного доменного коксу показник Сш повинен бути не менше ніж 50 % від органічної маси використаного вугілля. Тому петрографічні складові коксівного вугілля та майбутньої шихти повинні мати спроможність до утворення достатньої кількості рідиноподібних продуктів, котрих однозначно повинно бути не менше половини від органічної маси використаного вугілля.

Другий показник – це коксівність самої шихти (Кш), що може бути виражений у відносних відсотках до органічної маси використаного вугілля. Цей показник визначається як сумарне співвідношення добреспікливих мацералів групи ліптиниту та складових вітриніту з показниками відбиття від 0,9 до 1,39 %. Така межа дає можливість приймати коксівному вугіллю пісні присадки, до яких треба віднести загальну кількість неспікливих складових вітриніту та піснуватоспікливих мацералів решти складників вугілля.

Для отримання високоякісного коксу показник Кш повинен бути на рівні 4,5; тобто, спікливих складових у органічній вугільній масі повинно бути в 4-5 разів більше, ніж неспікливих і пісноспікливих складових [41].

На зольність і сірчастість коксу в першу чергу впливають технічні показники вугільної шихти, а також вихід коксу в процесі термохімічних перетворень сірковмісних і мінеральних речовин при коксуванні.

Технологічний режим вуглепідготовки, який спрямовано на отримання вихідної сировини для якісного коксу, повинен в першу чергу забезпечувати раціональний рівень подрібнення шихти в цілому і окремих її компонентів -

концентратів. При недостатньому подрібненні питома поверхня вугільних зерен замала для забезпечення інтенсивного протікання гетерогенних процесів спікання і коксоутворення. І навпаки, при передробленні шихти питома поверхня збільшується настільки, що утворених рідкоподібних продуктів термохімічної деструкції стає недостатньо для змочування всієї питомої поверхні вугільних зерен – такий процес у коксохімічному виробництві має назву «самоопіснення» шихти [41].

Рівень подрібнення різних компонентів шихти повинен враховувати їх технологічні властивості. Так, найтонше слід дробити тверді і петрографічно неоднорідні вугільні концентрати – до 88-90 % вмісту класу менше 3 мм, а м'які петрографічно однорідні вугільні концентрати середнього ступеню метаморфізму можна дробити крупніше – до 70-72 % вмісту класу <3мм [123-125].

ВУХІН і ДП «ГИПРОКОКС» розробили технологію виборчого дроблення вугілля із застосуванням пневмосепарації в киплячому шарі, яка дозволяє поліпшити якість коксу за показниками M_{25} на 2,0÷4,0 % та M_{10} на 0,5÷1,0 % [41].

Основними чинниками технології коксування і післяпічної обробки, що можуть впливати на властивості коксу, є: період коксування, рівень температур в опалювальній системі, рівномірність прогрівання завантаження коксової камери за її об'ємом, і перш за все, по висоті, а також по довжині в зонах напроти головочних вертикалів, кінцева температура коксового пирога, режими гасіння і сортування коксу [126].

Серед цих чинників найважливішим є кінцева температура коксування, яка відповідно до п. 7.184 ПТЕ повинна складати 1000-1100 °С [127]. Менший рівень кінцевих температур призводить до недостатньої готовності коксового пирога (по всьому об'єму камери або в окремих її зонах) і до значного погіршення властивостей коксу як за міцністю, так і за реакційною здатністю. Перегрів коксу, крім нераціонального витрачання газу на обігрів і небезпеки

руйнування вогнетривкої кладки, спричиняє розтріскування моноліту коксу вже в пічній камері, що сприяє розвитку тугого ходу печей.

При цьому утворюється дрібний кокс, що знижує вихід доменного коксу від валового і погіршує техніко-економічні показники виробництва.

При роботі на подовжених періодах коксування у разі перегріву коксу необхідна його готовність досягається вже за декілька годин до видачі. У час, що залишився, газовиділення з коксу практично припиняється, і тиск в камері коксування знижується. Навіть при відключенні печі від одного з газозбірників створюється небезпека підсосів у камеру атмосферного повітря, горіння коксу, що призводить до порушення суцільності коксового пирога і погіршення якості коксу. Тому рівень температур в опалювальній системі повинен забезпечувати досягнення готовності коксового пирога к моменту його видачі або, принаймні, не раніше, ніж за одну годину до видачі. Зниження швидкості коксування за рахунок подовження періоду, зокрема, при використуванні широких камер, спричиняє поліпшення якості в результаті поглиблення реакцій поліконденсації, сприяючих отриманню коксу більш впорядкованої структури [126].

Коксохімстанцією, ДП “УХІН” та коксохімічними підприємствами в значній кількості накопичені дані, що кількісно характеризують зміну режимних показників коксування (перш за все – рівня температур в контрольних вертикалах і витрат тепла) у зв'язку зі зміною періодів коксування і властивостей шихти [128]. Отримані результати є основою для рекомендацій щодо корегування температурного режиму коксування залежно від властивостей вугільної шихти для отримання коксу необхідної якості. Для цього ведеться систематичний контроль температур по осі пирога, що необхідно для корегування рівня температур у всьому опалювальному просторі коксової камери. Так, наприклад, при подовженні періоду коксування на 1 год. необхідно знижувати температуру в контрольних вертикалах на 15-20 °С. Якщо відбувається зниження періоду коксування на 1 год., регулювання температури відбувається зворотним чином: при збільшенні вологості шихти на 1 %

відбувається підвищення температури на 5-7 °С і навпаки; якщо збільшується вихід летких речовин з шихти на 1 %, необхідно підвищувати температуру на 5-7 °С і навпаки; коли відбувається збільшення насипної щільності шихти до 10 кг/м³, необхідно підвищити температуру у контрольних вертикалах на 2-4 °С, і навпаки; у випадку, коли відбувається переробка петрографічно неоднорідного вугілля, рівень температур в контрольних вертикалах необхідно підвищувати на 1 °С на кожен відсоток вмісту інертії в шихті більше 10 %, і навпаки [71].

Останній випадок характеризує термохімічні перетворення у петрографічно неоднорідному вугіллі, де процеси протікають з великим поглинанням тепла. Це дуже чітко кореспондується з практикою роботи коксохімічних підприємств, де при переробці петрографічно неоднорідного вугілля рівень температур в контрольних вертикалах за інших рівних умов на 30-40 °С вище, ніж при переробці петрографічно однорідних шихт [41].

У роботі [129] сформульовані основні способи модифікації коксу, спрямовані на розробку раціональної сировинної бази коксування, а також принципи формування основних вимог до вугільної шихти, перш за все, за значеннями зольності, сірчастості, спікливості, ступеню метаморфізму використаних вугільних концентратів, рекомендації щодо збільшення глибини збагачення вугілля і зниження зольності вугільних концентратів, а також охарактеризовані методи, що спрямовані на підвищення якості коксу за рахунок вдосконалення його структурних характеристик (співвідношення анізотропних та ізотропних ділянок), які в перспективі можуть обумовлювати реакційну здатність і післяреакційну міцність вуглецевого тіла коксу.

У роботах [130-135] також відмічено, що шляхи модифікації шихти для отримання якісного коксу, який може бути використаний у доменних печах з вдуванням пиловугільного палива, необхідно базувати на наступних чинниках:

- підвищенні ступеню однорідності петрографічного складу і на зменшенні кількості концентратів; для складання вугільної шихти необхідно максимально використовувати петрографічно однорідне вугілля;

- також є необхідним зниження сірчастості і підвищення ступеню метаморфізму шихти за рахунок збільшення об'ємів добування українського малосірчастого вугілля і імпорту з інших країн вугілля високої стадії метаморфізму;

- важливим є використання раціональної технології коксування – управління фізико-хімічними процесами для перетворення ізотропної текстури коксу в анізотропну (підвищення ступеню впорядкованості вуглецевого тіла коксу), зниження швидкостей коксування до рівня не більш 24 мм/год., підтримання раціонального рівня кінцевих температур (1050-1100 °С), додаткова витримка коксу в камері протягом 0,5-1,5 ч;

- післяпічна обробка коксу – сухе гасіння з витримкою коксу у форкамері, раціональний рівень механічних навантажень на кокс при його сортуванні і додаткова механічна обробка з метою реалізації наявних центрів механічних напруг і тріщиноутворення, покриття поверхні коксу органічними матеріалами (для закриття поруватості і тріщин), а також неорганічними речовинами, наприклад, інгібіторами процесів газифікації.

Деякі положення частково реалізовані на коксохімічних підприємствах України, що дозволило успішно провести ряд дослідних доменних плавов на коксі поліпшеної якості [136-139]. У їх ході було досягнуте збільшення продуктивності доменної печі (на 1,7-17,1 %) і зниження витрати коксу на 4,9-8,6 % при використанні ПВП. Найкращі результати були досягнуті на доменній печі № 2 ВАТ «ДМЗ»: при практично незмінній витраті пиловугільного палива (167-172 кг/т чавуну) витрата коксу була знижена до 390 кг/т [137].

Одержані результати дозволили оцінити вплив на роботу доменної печі показників CRI та CSR коксу [138]. Для поліпшення останніх показників необхідно було знижувати сірчастість і зольність коксу, враховуючи це при складанні шихти, з якої буде одержаний доменний кокс.

Вплив показника CRI обумовлено спіканням шихти, хімічним складом мінеральної частини використаних концентратів, умовами коксування і післяпічної обробки коксу. При зниженні або збільшенні CRI на 1,0 % продуктивність доменної печі зростає або зменшується на 0,4 %, а витрата коксу відповідно знижується або зростає на 0,55 %.

Післяпічна обробка коксу, яка відбувається на останніх технологічних стадіях, тобто, після видачі його з камери коксування, також відноситься до важливих прийомів коригування якості коксу. З одного боку, така обробка може забезпечити рентабельність виробництва за рахунок формування виходу і якості доменного коксу, з іншого, забезпечує ефективність використання коксу в доменному виробництві і особливо при використанні печей з вдуванням ПВП.

Обробка коксу, що відбувається після коксової камери, може охоплювати наступні операції: охолодження (гасіння) коксу [132], його транспортування і сортування за гранулометричним складом [157], а також обробку поверхні кусків коксу різними речовинами [140].

При сухому гасінні коксу здійснюється не тільки утилізація тепла розпеченого коксу, але і відбувається значне поліпшення його фізико-механічних властивостей за рахунок відсутності термічного удару (який має місце при “мокрому” гасінні), реалізації тріщин при русі коксу в камері гасіння, часткового вирівнювання ступеня готовності і поліпшення структури вуглецевого тіла коксу. У результаті сухе гасіння в порівнянні з мокрим дозволяє поліпшити показники механічної міцності за M_{25} на 4-6 %, за M_{10} – на 0,3 %; вміст класу +80 мм в коксі знижується на 3-4 %, а клас крупності менш ніж 25 мм – на 0,1 % [141].

У ході робіт щодо освоєння коксової батареї № 10-біс КХВ ПАТ «АМК» з трамбуванням шихти і сухим гасінням коксу експериментально визначено позитивний вплив сухого гасіння на реакційну здатність і післяреакційну міцність коксу [142]: за інших рівних умов показник CRI знижується на 5,3-7,2 %.

Попри наявні переваги сухого гасіння коксу (утилізація тепла розпеченого коксу і поліпшення його фізико-механічних і хімічних властивостей), цей метод має і багато недоліків: значні капітальні вкладення, складність і вартість експлуатації, часткова газифікація коксу, необхідність аспірації коксового пилу при транспортуванні і сортуванні, очищення теплоносія, що скидається, від шкідливих викидів, та ін., що обумовлює порівняно нешироке впровадження цієї технології. При цьому важливо відзначити той факт, що відміна знижок - приплат за показники якості коксу при розрахунку з доменщиками робить формально нерентабельним УСГК на окремому коксохімічному підприємстві, оскільки основний ефект від поліпшення якості коксу досягається в доменному цеху.

Компенсувати цей недолік можна лише використовуючи для виробництва дешеvu вугільну сировину [71].

Мокре гасіння коксу залишається на даний час основним способом. Проте йому властиві недоліки, головними з яких є залишкова вологість коксу, її коливання і парогазові викиди шкідливих речовин у довкілля. Аналіз апаратурного оформлення і технології мокрого гасіння сучасних коксових цехів показує, що вони далеко не оптимальні і потребують серйозного удосконалення [143, 144].

Покриття поверхні кусків коксу різними речовинами з метою їх зміцнення було організоване на Алтайському коксохімічному заводі при виробництві коксу сухого гасіння і відправленні його в морський порт Вентспілс (Латвія). Для обробки коксу була створена спеціальна установка, в якості реагенту використовували бутадієнстірольний полімер. В результаті обробки поверхня коксу зміцнювалася, про що свідчить зменшення утворення пилу при транспортуванні і зниження показника стирання M_{10} на 0,9 %. На даний час практичне використання технології обробки поверхні коксу з метою поліпшення його реакційної здатності здійснюється тільки на ПрАТ «Макіївкокс» [145].

Тому розробка раціональної технології модифікації коксу для доменного виробництва з вдуванням пиловугільного палива є важливим етапом вдосконалення його виробництва. Сукупність реальних умов отримання коксу в камерних печах призводить до того, що одержуваний в них кокс істотно розрізняється по властивостях як в окремих кусках, так і в середньому по різних камерах, тобто, гранулометричний склад коксу, видаваного з окремих печей, а також за добу неоднаковий.

Багато досліджень у області спікання вугілля і його коксування містять інформацію про необхідну сировинну базу, режимні параметри коксування, апаратурне оформлення і модифікуючі добавки, які в більшій або меншій мірі сприяють досягненню необхідного рівня реакційної здатності, електричного опору і інших властивостей коксу як палива, відновлювача і розрихлювача для доменного процесу [146-150]. Проте існуючі способи не дають можливості достатньо ефективно регулювати такі властивості коксу, як реакційна здатність CRI та післяреакційна міцність CSR. Ефективніше рішення може бути досягнуте при впровадженні нових технологічних способів модифікації [151].

Значний інтерес викликає технологія коксування «без уловлювання хімічних продуктів», або «двопродуктова», згідно котрої виробляють кокс, а коксовий газ і решту хімічних продуктів коксування спалюють просто у коксовій камері, причому надлишок тепла (крім необхідного для опалення коксових печей) використовується для вироблення електроенергії. В умовах сучасної України застосування подібних технологій сприятиме вирішенню проблеми залежності від імпорتنих вуглеводневих енергоносіїв. До двопродуктових заводів можна віднести коксові виробництва компаній: «Indiana Harbor Coke Company LTD»; «Illawara Coke Company PTY LTD»; «Sesa Kembla Coke Company LTD»; «PENNSYLVANIA COKE TECHNOLOGY, INC & Thyssen Krupp Encoke\Koch Transporttechnik GmbH»; «Shanxi Sinochem Wonder Industries Company LTD» [152-156].

Існуючі технології припускають різноманітні рішення щодо особливостей коксування, конструкцій коксових печей та їх завантаження, допоміжного обладнання і машин, які входять до єдиного комплексу виробництва коксу.

Виходячи з світової практики і сучасної політики України, можна констатувати, що технологія підприємств без уловлювання хімічних продуктів високотемпературного коксування може вирішити ряд питань, особливо тих, що пов'язані з розширенням паливної енергетично-сировинної бази нашої країни.

Тому при розробці комплексних прийомів модифікації окремих марок вугілля або шихти в цілому необхідно брати до уваги всі можливі тенденції розвитку коксохімічного виробництва як вітчизняного, так і зарубіжного, у тому числі (якщо не в першу чергу) і технологічне оформлення процесу.

Таким чином, на підставі сучасних джерел науково-технічної інформації встановлена необхідність розробки технологічних прийомів цілеспрямованого регулювання фізико-механічних і хімічних властивостей коксу як доменного палива. Рівень вимог, які висуваються до якості доменного коксу за показниками CRI і CSR, визначає необхідність підбору науково-обґрунтованих технологічних прийомів та параметрів модифікації, оптимальних складів шихт для коксування і модифікаторів, що забезпечують отримання якісного коксу для доменного процесу, в тому числі з вдуванням пиловугільного палива.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Виконано теоретичне узагальнення літературних даних про вплив якості вугільних концентратів і шихти на властивості коксу, що обумовлюють його основні характеристики як доменного палива. Показано, що виникла гостра необхідність створення технологій, які здатні за умов використання сировини нестабільної якості та підвищення вмісту слабкоспікливого і неоднорідного вугілля у шихті забезпечити отримання доменного коксу з покращеними показниками CRI і CSR для доменних печей з вдуванням пиловугільного палива.

2. Доменний процес як зараз, так і на середньострокову перспективу залишиться основним промисловим способом виплавлення чавуну з руди. Як відновник і джерело тепла при цьому використовується вуглець коксу. Крім того, лише кокс здатен бути розпушувачем доменної шихти, забезпечуючи невисокий гідравлічний опір засипки та на нижніх горизонтах печі, утримуючи на собі всі розміщені над ним шари стовпу доменних шихтових матеріалів. Тому при використуванні замінників коксу (перш за все ПВП) його витрата знижується до 250-400 кг/т чавуну, але вимоги до його якості (у першу чергу високої міцності і невеликої реакційної здатності) істотно зростають.

3. Аналіз методів покращення якості коксу як доменного палива дозволяє встановити, що в Україні не в повній мірі реалізовані технологічні рішення щодо нівеляції змін основних характеристик використовуваних концентратів при складанні шихти для коксування. Розглянута роль технологічних прийомів модифікації, які обумовлюють перспективу застосування процесів, спрямованих на коригування властивостей коксівної шихти. Це може позитивно відображатися як на термічних перетвореннях ОМВ, так і на фізико-хімічних і механічних властивостях утвореного вуглецевого тіла коксу.

4. Відсутність у літературі систематизованих даних щодо вивчення допічної обробки малометаморфізованого вугілля КВС та електромагнітним НВЧ-опромінюванням, а також щодо впливу таких способів обробки на технологічні параметри шихти в процесі коксування і формування вуглецевого тіла коксу визначають необхідність ретельного дослідження зазначених питань.

5. Існує теоретична можливість використання компонентів КВС вугілля у якості донорів водню та вуглеводнів ароматичного ряду, що з використанням у комплексі таких технологічних прийомів, як традиційне шарове коксування та попереднє трамбування кам'яновугільної шихти дає можливість отримати кокс поліпшеної якості. Для практичної реалізації такого процесу необхідно більш досконально вивчити можливість, а також розробити наукові засади і технологічні прийоми модифікації вугілля та шихти з метою отримання коксу для доменного виробництва з поліпшеними показниками CRI і CSR.

РОЗДІЛ 2

ОСНОВИ МЕТОДОЛОГІЇ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА БАЗА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Обґрунтування напрямку досліджень

Аналіз науково-технічної літератури дає можливість зрозуміти, що підвищення вимог до якості металургійного палива у зв'язку зі збільшенням об'єму доменних печей і вдуванням ПВП викликає необхідність застосування для коксування вугільної сировини з поліпшеними властивостями коксівності. Але при цьому сучасний стан сировинної бази коксування лімітує можливість поліпшення якості вугільної шихти на основі наявних в Україні вугільних ресурсів.

З огляду на це нестача вітчизняних та вартісність імпортованих марок добреспівного вугілля спричиняє актуальність вибору та проробки технологічних напрямків, які могли б забезпечити промислове впровадження раціональних методів спрямованого регулювання властивостей коксу з метою покращення економічних показників його виробництва за рахунок стабілізації та здешевлення сировинної (вугільної) бази.

Застосувавши технологію трамбування вугільної шихти з використанням її допічної обробки, можна використовувати у якості сировини вітчизняні малометаморфізовані концентрати і при цьому одержувати кокс з поліпшеними показниками CRI і CSR.

Враховуючи це, а також викладене у попередньому розділі даної роботи, доцільно встановити можливість використання рідких вуглеводнів (наприклад, доступних компонентів КВС або її фракцій) для модифікації властивостей концентратів малометаморфізованих марок вугілля. В процесі досліджень необхідно вивчити вплив допічної обробки на малометаморфізоване коксівне вугілля. Оскільки запаси коксівного вугілля України представлені в основному

маркою Г (~42,9 %), то є актуальним, з урахуванням сучасних тенденцій, залучення в шихту для коксування максимально можливої кількості більш дешевого слабкоспівливого вугілля.

Недостатня вивченість ролі модифікації малометаморфізованого вугілля в сучасних технологіях коксування шихти спричинила наступну мету дисертаційної роботи: наукове обґрунтування, розробка і практична реалізація вдосконаленої технології модифікації вугільної шихти та її компонентів для отримання доменного коксу з покращеними показниками його якості.

В роботі відображена можливість використання різних технологічних підходів до модифікації модельної гетерогенної системи по типу «зв'язуюче – наповнювач» для прогнозування процесів, що можуть відбуватися в ОМВ при температурах попередньої обробки шихти та її коксування. Аналіз науково-технічної літератури виявив суперечливі дані досліджень за цим напрямом і недостатню вивченість впливу добавок на термохімічні перетворення ОМВ, а також на процес формування вуглецевого тіла коксу та його властивості.

Крім вище наведених передумов для досягнення поставленої мети необхідно було проаналізувати ряд важливих моментів, щодо перспективи і значення наших досліджень:

- розробка концепції поліпшення властивостей доменного коксу шляхом допічної обробки малометаморфізованого вугілля та вугільної шихти;
- наукове обґрунтування вибору модифікатора для поліпшення властивостей малометаморфізованого вугілля та шихти в процесі коксування;
- розробка уявлень про механізм фізико-хімічних процесів, що відбуваються з модифікованим вугіллям та шихтою в процесі подальших термохімічних перетворень;
- розробка і використання технології модифікації малометаморфізованого вугілля та шихти для отримання доменного коксу з поліпшеними показниками якості;

- створення і реалізація вдосконаленої технології модифікації малометаморфізованого вугілля та вугільної шихти, що дають можливість поліпшити показники якості коксу як основної сировини доменного процесу.

2.2 Характеристика використаного дослідного матеріалу та лабораторного обладнання

2.2.1 Моделювання процесу модифікації з використанням гіпотетичних уявлень щодо складних гетерогенних систем

В ході роботи планувалося здійснити практичне підтвердження правильності вибору технологічних параметрів розробленого методу модифікації, проведення дослідів та отримання дослідної партії вуглецевого залишку в умовах центральної заводської лабораторії, а також дослідити карбонізацію модельної гетерогенної системи та основні експлуатаційні показники для прогнозування якості доменного коксу, отримуваного за розробленими технологічними прийомами.

Для проведення досліджень відносно моделювання поведінки ОМВ за умов коксування використали у якості спікливої речовини кам'яновугільний пек ПАТ “ЄВРАЗ Дніпродзержинський коксохімічний завод” (див. табл. 2.1) та неспікливого наповнювача – термоантрацит (див. табл. 2.2).

Рецептура модельної системи для прогнозування ОМВ складала, (% за масою): 75 – неспікливої частини та 25 – спікливої частини.

Вибір рецептури обумовлено тим, що вугілля уявляє собою гетерогенну систему, яка складається з неспікливих та спікливих петрографічних складових по типу «зв'язуюче-наповнювач». В процесі термічної обробки вони мають виявляти ті самі властивості, що й коксівне кам'яне вугілля.

Таблиця 2.1

Характеристика зв'язуючого пеку

Показники	Марка В
Температура розм'якшення за К і С, °С	85 – 90
Вихід летких речовин, %	53 – 57
Зольність, %	≤ 0,3
Масова частка речовин, %, нерозчинних: в толуолі	н/м 31
в хіноліні	12

Таблиця 2.2

Характеристика наповнювача

Показники	Термоантрацит
Вихід летких речовин на суху масу V^{daf} , %	не більше 1,5
Вміст вуглецю, %	95-98
Зольність, A^a , %	не більше 6
Вміст сірки, S^a , %	не більше 3
Питомий електроопір, $\text{ом} \times \text{мм}^2/\text{м}$	800-900

Змішування модельних вуглецевих мас в кількості 25 кг відбувалося в лабораторному змішувачі. Одержані зразки аналізували згідно ТУ У 14-10-023-98 на наступні характеристики: стандартизовані технічні показники, коефіцієнт плинності, питомий електроопір (ПЕО), істинну та уявну густину, пористість та міцність (стиснення і розрив).

2.2.2 Модифікування вугілля та вугільної шихти

Відповідно до поставленої мети та за обраним напрямом необхідно було проробити ряд методів модифікації як вугільних концентратів, так і шихт за їх участю. У якості донора компонентів КВС та її фракцій було використане слабкоспікливе вугілля низького ступеню метаморфізму (табл. 2.3). Вугільні шихти складали з концентратів, відібраних на шахтах та ЦЗФ (табл. 2.4, 2.5).

Для термічної обробки використовували вітчизняне та імпортоване малометаморфізоване газове вугілля (табл. 2.6).

Склад дослідних шихт був прийнятий згідно із виробничою практикою та рекомендаціями ДП «УХІН» (табл. 2.7).

Що стосується виробництва коксу за технологією «без уловлювання хімічних продуктів», то тут були підібрані вугільні суміші з вітчизняних концентратів, які відповідають основним вимогам до сировини компанії «Indiana Harbor Coke Company LTD», що має великий досвід експлуатації цієї технології (табл. 2.8).

Для оцінки модифікуючого ефекту термічної підготовки слабкоспівливого газового вугілля проводили дослідно-лабораторні коксування в лабораторії ДП «УХІН» з використанням п'яти-кілограмової печі та печі «Є.С. Серіка», для чого застосовували шихти з модифікованим вугіллям, характеристика яких наведена в таблиці 2.9.

Обробку фракціями КВС проводили у шахтній печі, яка наведена на рисунку 2.1 (а) із спеціально обладнаною ретортою 2.1 (б). У низ реторти завантажували пробу КВС або її фракції, що були отримані з дослідного вугілля ДГ, а зверху відповідно встановлювали вставку з коксівним малометаморфізованим вугіллям марки Г. Кількість модифікатора склала 500 грамів, а вугілля відповідно за масою 1 : 0,5; 1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 2. Після завантаження реторти в шахтну піч починали процес модифікації. Початкова температура складала ~ 20 °С, швидкість нагрівання 10 °С/хв., кінцева температура 250 ± 20 °С. Охолодження проби відбувалося в реторті до температури навколишнього середовища. Потім кожний зразок модифікованого вугільного концентрату досліджували на в'язкість по методу Н.Р.Кушніревича [157].

Таблиця 2.3

Характеристика властивостей малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля

Шахта, ЦЗФ	Марка	Показники технічного аналізу, %			Пластометричні показники, мм		Петрографічний склад, %					Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %				
		Зола A^d , %	Сірка S^d , %	Вихід летких V^{daf} , %	Усадка, х	Товщина пластичного шару, у	Vt	Sv	I	L	ΣOK	R ₀	<0,50	0,50 – 0,64	0,65 – 0,89	0,90-1,19	1,20 – 1,39
													Марка вугілля, що умовно відповідає стадіям метаморфізму вітриніту:				
													Д	ДГ	Г	Ж	К
Ім.Сташкова	ДГ	9,8	1,02	44,2	63	6	57	-	27	16	27	0,53	31	67	2	–	–
Комсомольська	Г	4,0	1,24	40,2	43	8	60	1	31	8	32	0,72	3	17	80	–	–

Таблиця 2.4

Характеристика лабораторних зразків вугільних концентратів

№	Шахта/ЦЗФ	Марка	Показники технічного аналізу, %			Пластометричні показники,мм		Петрографічний склад, %					Середній показник відбиття вітриніту,%	Стадії метаморфізму вітриніту, %					
			Зола A^d , %	Сірка S^d , %	Вихід летких V^{daf} , %	Усадка, х	Товщина пластичного шару, у	Vt	Sv	I	L	ΣOK		R0	0,50 –0,64	0,65 –0,89	0,90- 1,19	1,20 –1,39	1,40-1,69
															Марка вугілля, що умовно відповідає стадіям метаморфізму вітриніту:				
															ДГ	Г	Ж	К	ПС
1	Ювілейна	Г	6,0	1,18	41,8	37	10	57	-	32	11	32	0,72	8	88	4	–	–	
2	Калініна	Ж	7,5	0,85	31,3	29	15	86	-	11	3	11	1,02	–	15	77	8	–	
3	ПрАТ «ш/к Покровське»	К	7,0	0,6	28,3	19	12	84	-	14	2	14	1,13	–	–	84	16	–	
4	Чернігівець	СС	8,9	0,29	22,5	33	5	33	3	63	1	65	1,20	–	–	7	13	80	

Таблиця 2.5

Характеристика промислових зразків вугільних концентратів

№	Шахта/ЦЗФ	Мар- ка	Показники технічного аналізу, %			Пластометрич- ні показники, мм		Петрографічний склад,%					Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту,%						
														<0,50	0,50 – 0,64	0,65 – 0,89	0,90 – 1,19	1,20 – 1,39	1,40 – 1,69	1,70 – 2,59
			Зола A^d , %	Сірка S^d , %	Вихід летких V^{daf} , %	Усадка, х	Товщина пластичного шару, у	V_t	L	I	S_v	$\sum OK$	R_0	Марки вугілля, що умовно відповідає стадіям метаморфізму вітриніту:						
														Д	ДГ	Г	Ж	К	ПС	П
1	Комсомольська Павлоградвугілля	Г	10,4	1,70	31,7	48	14	61	14	25	0	25	0,72	1	9	86	3	–	1	–
2	Комсомольська ш. «Південно- Донбаська №3»	Г	6,3	1,21	34,5	53	12	62	10	28	0	28	0,83	1	6	68	23	1	1	–
3	Комсомольська шУкрвуглебуд	Г	7,5	1,21	33,8	44	13	73	11	16	0	16	0,97	–	9	50	23	3	10	5
4	Mountain	-	7,8	1,06	33,9	39	20	80	4	16	0	16	0,91	–	–	43	57	–	–	–
5	Червонолімансь- ка	Ж	8,1	2,09	31,7	48	20	93	0	7	0	7	0,99	–	1	17	80	2	–	–
6	Вузловська	ПС	8,3	2,22	15,2	0	9	89	1	10	0	10	1,63	–	–	–	–	6	57	37
7	Каро	КС	8,6	0,51	21,0	46	8	45	0	55	0	55	1,15	–	–	3	33	63	1	–
8	Анжерська	КС	10,9	0,46	17,9	49	9	29	0	71	0	71	1,25	–	–	3	30	55	10	2

Таблиця 2.6

Характеристика проб газового вугілля, відібраного з шахт Донецького (1) та Кузнецького (2) вугільних басейнів для модифікації з використанням НВЧ - опромінення

№	Марка	Показники технічного аналізу, %			Пластометричні показники,мм		Петрографічний склад,%					Середній показник відбиття вітриніту,%	Стадії метаморфізму вітриніту, %				
		Зола A^d ,%	Сірка S^d ,%	Вихід легких V^{daf} ,%	Усадка, х	Товщина пластичного шару, у	Vt	Sv	I	L	ΣOK	R0	<0,50	0,50 – 0,64	0,65 – 0,89	0,90-1,19	1,20 – 1,39
													Марки вугілля, що умовно відповідає стадіям метаморфізму вітриніту:				
													Д	ДГ	Г	Ж	К
1	Г	7,5	1,82	35,8	35	11	81	-	13	6	13	0,80	1	14	73	12	–
2	Г	9,1	1,00	36,5	33	13	80	-	19	1	19	0,72	4	33	63	–	–

Таблиця 2.7

Частка вугільних концентратів у дослідних вугільних шихтах

Номери (№) шихт відповідають табл. 2.5	Частка вугільних концентратів в шихті за відповідним номером													
	Г		Ж		К		СС		Mountain		ПС		КС	
	№	%	№	%	№	%	№	%	№	%	№	%	№	%
№ 1	2	40	3	5	4	40	1	15	–	–	–	–	–	–
РАЗОМ (100%):		40		5		40		15						
№ 2	1	17	5	15	–	–	–	–	4	21	6	4	7	7
	2	7											8	20
	3	9												
РАЗОМ (100%):		33		15						21		4		27

Таблиця 2.8

Вимоги до сировини компанії «Indiana Harbor Coke Company LTD»

Показник	Максимум	Мінімум
Леткі продукти на суху масу, A^d %	30,0	27,5
Вуглець на суху масу, C^{d0} %	71,0	63,0
Зола на суху масу, A^{d0} %	6,8	6,4
Сірка загальна на суху масу, S^d %	0,83	0,64
Загальна волога, W^{d0} %	7,11	6,0
Середній показник відбиття вітрінити, R_0 %	1,34	1,09

Таблиця 2.9

Характеристика вугільних шихт для дослідно-лабораторних коксувань

Склад шихти, % за масою	Показники технічного аналізу, %			Пластометричні показники, мм		Дилатометричні показники (ИГИ-ДметИ)		
	A^d	S_t^d	V^{daf}	х	у	$\Pi_{н,с}$	$\Pi_{в,с}$	$I_{в,мм}$
Г-35 Ж-30 К-20 ПС-15	6,7	2,0	29,1	24	15	457,1	333,3	19
Г _о -35 Ж-30 К-20 ПС-15	6,8	2,0	28,7	22	18	485,7	323,8	22

Примітка: Г_о – вугілля оброблене з використанням НВЧ - опромінення



а)



б)

Рисунок 2.1 Зображення шахтної печі (а) з ретортою (б): 1 – вставка з газовим вугіллям після модифікації 250 °С; 2 – відкладення КВС; 3 – металевий корпус з рігелями

В процесі досліджень нами було встановлено позитивний вплив КВС та її фракцій на ОМВ [158].

Згідно висунутому нами припущенню був запропонований спосіб модифікації, який ґрунтується на використанні вільного водню, що утворюється при термічній обробці малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля з компонентів КВС [159-164]. Для вивчення цього процесу нами була розроблена спеціальна лабораторна установка на базі шахтної печі. Модернізована шахтна піч зображена на рисунку 2.2 разом з ретортою. Піч має два блоки нагріву. Модифікація відбувається таким чином: у холодну піч вставляється реторта, при цьому низ реторти завантажений вугіллям марки ДГ у кількості 1000 грамів, а верх - коксівним газовим вугіллям у співвідношенні відповідно за масою 1 : 0,5; 1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 2; у нижньому блоку проходить швидкісний нагрів (20 °С/хв.) реторти до кінцевої температури 600 °С, а у верхньому більш повільний (10 °С/хв.) до 300 °С.

Після нагріву шахтної печі відбувається витримка при температурі нижнього блоку 600 ± 10 °С, а верхнього 300 ± 10 °С протягом 60 хв., після чого дослідження закінчують і вимикають обігрів всіх блоків печі. Температура блоків печі підтримується автоматично. Охолодження модифікованого вугілля відбувається в реторті до температури довкілля.

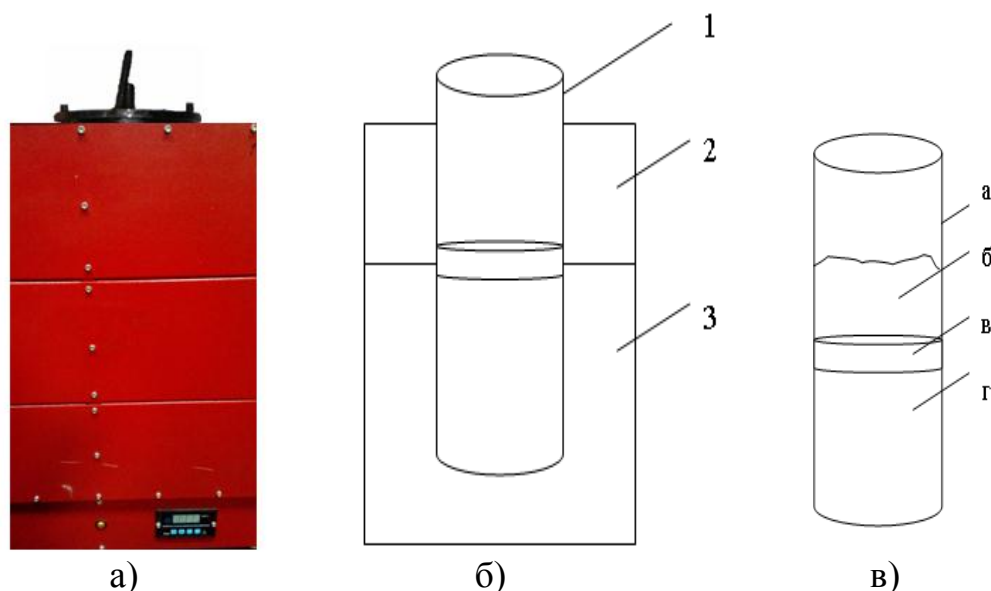


Рисунок 2.2 Зображення шахтної печі СШОЛ а) та її умовна схема б): 1 – реторта в): а – корпус; б – вугілля марки Г; в – розмежувальна вставка; г – вугілля марки ДГ; 2, 3 – нижній та верхній блоки шахтної печі

Аналіз хімічних продуктів із вугілля та вугільних сумішей проводили за методом, який встановлює лабораторне визначення виходу коксу і основних хімічних продуктів (смоли, сирого бензолу, аміаку, сірководню, двоокису вуглецю, ненасичених вуглеводнів, пірогенетичної вологи і коксового газу) при високотемпературному коксуванні [157].

Метод заснований на нагріванні 20 г дослідного вугілля або вугільної суміші гранулометричного складу 0,2 мм до 900 ± 10 °С в п'ятисекційній печі коксування. Леткі продукти, що утворюються, визначаються по виходу із складанням матеріального балансу. Установка для визначення виходу коксу та основних хімічних продуктів коксування наведена на рис. 2.3 та

складається з: трубчата електрична п'яти секційна піч коксування 1; трубчата електрична піч піролізу 2; насадка 3, довжиною 120–130 мм, що складається з чотирьох рядів фарфорових бусинок діаметром 6–7 та довжиною 10–12 мм, встановлених на ніхромову проволочку діаметром 1–1,5 мм; п'яти хромель – алюмелевих термопар 4; трубчастої електропечі для ватного фільтра з терморегулятором 5 (температура нагрівання 105 ± 5 °C); термопари 6; водяних манометрів 7; хлоркальцієвих трубок 8; поглинальних склянок (з розчином їдкого натру) для визначення діоксиду вуглецю та сірководню 9; поглинальної склянки (з розчином оксиду ртуті) для поглинання ненасичених вуглеводнів 10; U-подібних трубок з активованим вугіллям для уловлювання бензольних вуглеводнів 11; газометра 12, ємністю 10–20 дм³; циліндра 13; поглинальної склянки (з розчином сірчаної кислоти) для аміаку 14; фільтру для уловлювання смоли 15; кварцової вставки 16, що забезпечує з'єднання на шліфі з реакційною трубкою 17.

Визначення виходу хімічних продуктів коксування в п'ятисекційній печі відбувається таким чином: у холодну піч коксування через піч для ватного фільтру і печі піролізу, заздалегідь нагріті відповідно до 105 ± 5 і 790 ± 10 °C, вводять реакційну трубку (з розміщеною в ній вугільною наважкою аналітичного подрібнення масою 20 г) з кварцовою вставкою і приєднаним до неї фільтром для уловлювання смоли. Після нагріву останньої п'ятої секції печі коксування до 890 ± 10 °C у всіх секціях витримують температуру 890 ± 10 °C, а в печі піролізу 790 ± 10 °C протягом 20 хв, після чого дослідження закінчують і вимикають обігрів всіх печей. Температура секцій печі коксування і печі піролізу підтримується автоматично.

Обробка результатів проводиться таким чином:

- вихід коксу визначають по масі коксового залишку в кварцевій трубці;
- вихід смоли визначають по зміні маси вставки і ватного фільтру;
- вихід аміаку визначають за об'ємом 1 н. розчину їдкого натра, витраченого на титрування поглинального розчину;

- вихід загальної вологи визначають по різниці між збільшенням маси поглинача для аміаку і трубки з хлоридом кальцію, що розміщається за поглиначем під час досліду, та масою аміаку;
- вихід пірогенетичної вологи визначають по різниці між виходом загальної вологи і вмістом вологи в аналітичній пробі вугілля;
- вихід сірководню визначають таким чином. Лужний розчин з поглинальної склянки переводять в мірну колбу ємністю 250 см^3 , а поглинальну склянку двічі промивають дистильованою водою. Промивні води зливають в ту ж мірну колбу, доводять рівень розчину дистильованою водою до мітки і перемішують. Потім в конічну колбу ємністю 250 см^3 наливають 50 см^3 дистильованої води, 25 см^3 розчину і вводять для підкислення його соляну кислоту (1:1), кількість якої встановлюють наперед. З бюретки підливають 10 см^3 0,1 н. розчину йоду. Надлишок йоду, що не вступив в реакцію з сірководнем, титрують 0,1 н. тіосульфатом натрію у присутності крохмалю, який вводять під кінець титрування;
- вихід діоксиду вуглецю визначають по різниці між збільшенням маси поглинача для сірководню та діоксиду вуглецю і трубки з хлоридом кальцію, що розміщений за ним, а також встановленою кількістю сірководню;
- вихід ненасичених вуглеводнів визначають по збільшенню маси поглинальної склянки з розчином оксиду ртуті жовтої в сірчаній кислоті і трубки з хлоридом кальцію, що розміщається за нею;
- вихід сирого бензолу визначають по збільшенню маси трьох U-подібних трубок з активованим вугіллям;
- вихід газу, що виділився в умовах досліду, визначають за об'ємом розчину, що витік з газометра.

Існує думка [163], що в процесі коксування леткі продукти з присутніми в них ароматичними вуглеводнями можуть бути донорами деяких високомолекулярних вуглеводнів, які за інших рівних умов сприяють

протіканню протонної полімеризації. Так, наприклад, за наявності рухомих атомів водню в макромолекулах можливі реакції передачі протону та таким чином утворюються надмолекулярні комплекси.

Отже, якщо створити відповідні умови, можна коригувати деякі властивості коксу. На нашу думку, такі умови найкраще створюються при використанні технології коксування без уловлювання хімічних продуктів. Процес коксування вугілля в кількості 0,8 кг (рис. 2.4) проводили до кінцевої температури 850 °С з однаковою швидкістю нагріву 3 град/хв і термічною витримкою при охолодженні вуглецевого залишку 24 години [164].

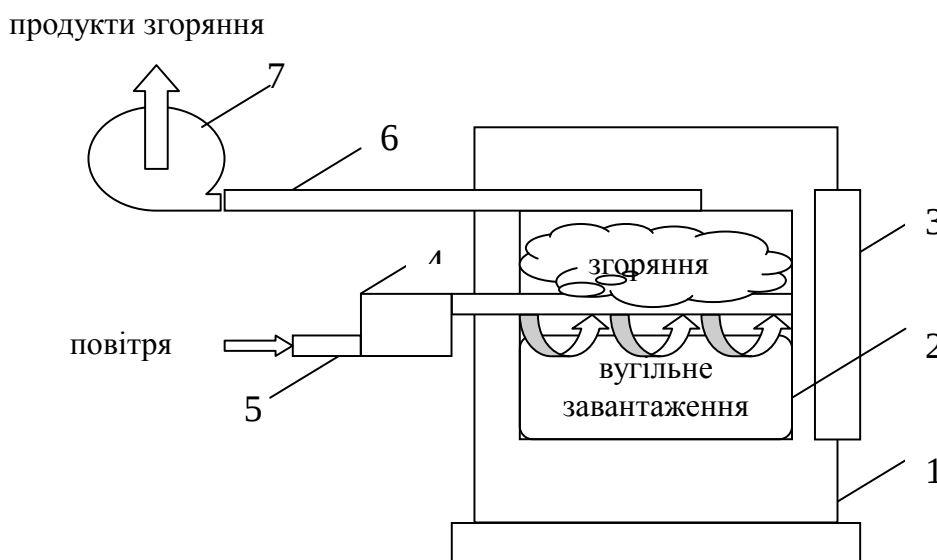


Рисунок 2.4 Лабораторна установка, що імітує нагрів в печах «без уловлювання»: 1 – корпус печі СНОЛ; 2 – реторта з кришкою; 3 – двері пічної камери; 4 – регулятор подачі повітря; 5 – трубка для повітря; 6 – трубка для відведення продуктів горіння; 7 – димосос

Загальновідомо, що ущільнення вугілля дає додаткові можливості для поліпшення якості коксу.

Тому необхідно було вивчити можливість впливу слабкоспікливого вугілля низької стадії метаморфізму при сумісному коксуванні по технології «без уловлювання» і застосуванням способу трамбування.

Процес здійснювали таким чином: 0,3 кг. концентрату марки ДГ гранулометричного складу менш 0,25мм завантажували в прямокутну реторту(рис.2.5а). Зверху вставляли розмежувальну вставку з жаростійкого металу, що має отвори у вигляді квадратних вічок 0,25 мм. Зволожену до 10% шихту з гранулометричним складом 1÷3 мм завантажували в кількості 0,7 кг у спеціальну матрицю з товстого картону, трамбували до щільності вугільного завантаження $1100 \div 1150 \text{ кг/м}^3$ і розміщували над вставкою. Підготовлену реторту до експерименту ставили в автоматичну піч СНОЛ (рис. 2.5б).

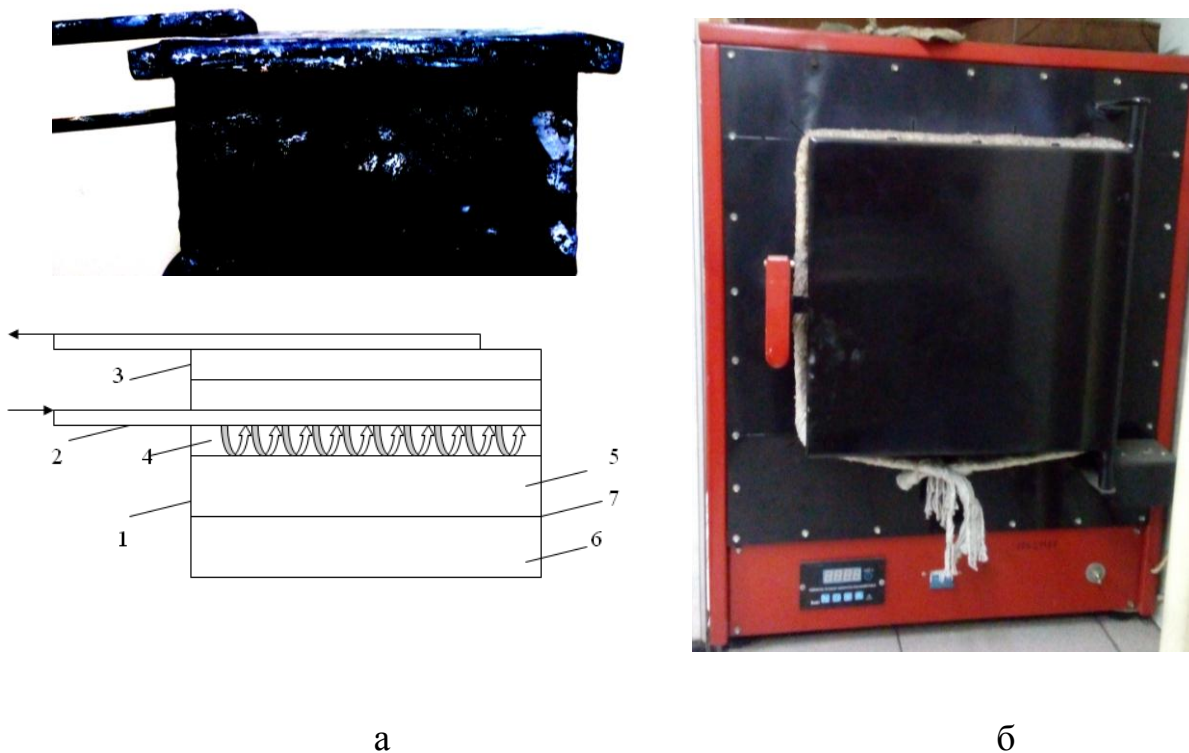


Рисунок 2.5 Піч СНОЛ а) та реторта б) для коксування «без уловлювання»:
1 – корпус реторти; 2 – патрубок для підведення кисню з перфорованими отворами; 3 – склепіння реторти з патрубком для відведення летких продуктів згорання; 4 – зона згорання; 5 – шихта для модифікації; 6 – вугільне завантаження концентрату-модифікатора; 7– розмежувальна вставка

Нагрів вели до кінцевої температури 850 °С з вдуванням повітря в якості окислювача зі швидкістю 3 °С на хвилину. Охолодження лабораторного коксу

відбувалося в реторті до температури довкілля [162]. Отримані кокси досліджували на основні фізико-хімічні, фізичні та фізико-механічні властивості відповідно діючим стандартам та методикам.

Подальші дослідження процесу модифікації вугілля та вугільної шихти як сировини для отримання доменного коксу були спрямовані на дослідження впливу НВЧ-опромінення на їх основні властивості.

При електротермічній модифікації діелектричних матеріалів з використанням НВЧ-опромінення особлива увага приділялась технологічному процесу проведення обробки проб надвисокочастотним нагріванням. Крім того, намагались встановити вплив НВЧ-опромінення на зміну властивостей вугілля в процесі його підготовки. Тому необхідно було розробити методику підготовки проб для отримання дослідних зразків модифікованого газового вугілля. У зв'язку з цим для експериментального дослідження закономірностей зміни властивостей вугілля була проведена його модифікація в печі (рис 2.6).

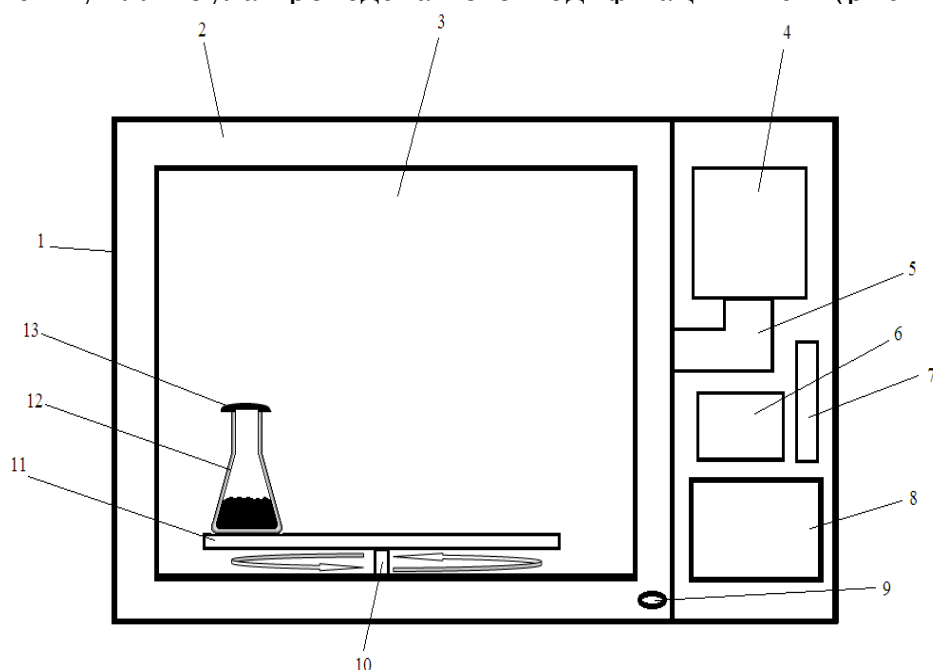


Рисунок 2.6 Принципова схема лабораторної печі для НВЧ-опромінення:
1 – корпус; **2** – дверцята печі зі спеціального ущільнювача; **3** – камера печі;
4 – магнетрон; **5** – хвильовід; **6** – трансформатор; **7** – конденсатор; **8** – електро механічний блок управління; **9** – ручка відкриття-закриття дверцят; **10** – консоль; **11** – піддон, що повертається; **12** – колба з дослідним вугіллям; **13** – годинникове скло

В основі роботи печі закладене перетворення електромагнітної енергії в енергію мікрохвиль – змінних магнітних полів, з частотою коливань 2450 МГц, що відповідає довжині хвилі 12,25 см. Елементом живлення магнетрона є спеціальний анодно-розжарювальний трансформатор-стабілізатор. Особливістю трансформатора є значна індуктивність розсіювання високовольтної обмотки і спеціальна конструкція магнітопроводу. Магнітопровід з магнітними шунтами може забезпечувати при коливаннях мережевої напруги на 10 % зміну високої напруги лише на 1–2 %. Накопичувальний високовольтний конденсатор ємністю 0,95 мкФ розрахований на роботу при напрузі до 2,1 кВ.

Для передачі надвисокої частоти від магнетрона до випромінювача, що живить робочу камеру печі, використовують прямокутний хвилевід. Конструкції хвилеводу і випромінювача обрані таким чином, щоб забезпечити нормальне узгодження навантаженої робочої камери з магнетроном.

Робоча камера печі є порожнистим резонатором прямокутної форми з розмірами сторін, що значно перевищують довжину хвилі генератора. Порушувані в камері електромагнітні хвилі відразу не поглинаються в матеріалі, а багато разів відбиваються стінками. Внаслідок цього в камері утворюються численні стоячі хвилі електромагнітного поля з вузлами і пучками. Інтенсивність полів в камері наростає до того, поки потужність НВЧ-коливань, що поглинає матеріал, не зрівняється з потужністю, яка надходить від генератора.

Оскільки наявність стоячих хвиль в камері неминуча, камера оптимальної конструкції повинна мати такі розміри і спосіб збудження, щоб суперпозиція всіх стоячих хвиль забезпечувала максимальну рівномірність нагріву продукту. Але, на жаль, в практиці забезпечити ідеальну рівномірність нагріву неможливо, адже оброблювані матеріали мають значні градієнти за масою завантаження. Тому для підвищення рівномірності нагріву проби в робочій камері печі застосовували механічний рух. У нашому випадку це піддон, що обертається, на якому розташовується дослідна проба.

Дверцята робочої камери є конструктивно складним і дуже відповідальним вузлом, оскільки саме вони екранують працівника від дії надвисокочастотних електромагнітних коливань, що є шкідливими для живих організмів. По периметру двері мають високочастотний дросельний затвор. Для того, щоб він знижував рівень витоку НВЧ-опромінення до прийнятого значення, необхідно забезпечити добре прилягання площини дверей до лицьової поверхні робочої камери. Практично проміжок не повинен перевищувати 0,5 мм. В цьому випадку щільність потоку енергії в зовнішній простір буде на допустимому рівні ($1\text{--}2 \text{ мкВт/см}^2$). Для того, щоб забезпечити ще більшу безпеку використання печі, відкрита щілина дросельного затвора заповнюється спеціальною пластмасою, що поглинає енергію мікрохвиль.

Блок управління печі забезпечує її роботу згідно із заданою програмою, а також вимикання печі при порушенні блокувань, перевищенні температури на магнетроні, трансформаторі і в робочій камері. Електромеханічний блок управління містить реле часу, що задає загальну тривалість обробки, і реле управління режимом печі, що задає середній рівень потужності НВЧ-опромінення в робочій камері. Як правило, управління рівнем потужності здійснюється зміною співвідношення періоду пауз і періодів генерації магнетрона. За відсутності пауз піч працює на повну потужність, при рівності пауз і періодів генерації – з 50 %-вою потужністю і т.д. Автоматика управління роботою магнетрона включається в ланцюг первинної обмотки трансформатора.

Слід зазначити одну особливість мікрохвильової печі – умовою її нормальної роботи є відсутність металевих предметів в робочій камері. Внаслідок того, що в металі індукується високочастотний струм, виникає іскріння, яке може перейти в дуговий розряд.

Враховуючи особливості і закономірності обробки діелектриків в НВЧ-печі, підготовка проб здійснюється таким чином. Пробу вугілля вміщують у колбу, накривають її годинниковим склом і встановлюють в мікрохвильову піч

на край піддону, що обертається. Закривають дверцята. На блоці управління виставляють необхідний режим роботи, тобто рівень потужності НВЧ-опромінення і час проведення нагріву. Після включення мікрохвильової печі магнетрон починає випускати пучки мікрохвиль, які, проходячи спеціальним хвилеводом, потрапляють в робочу камеру і, відбиваючись від стінок по всіх напрямках, поглинаються вугіллям. Потім, коли відбувається закінчення заданого часу, піч вимикається, колбу дістають з камери, закривають щільною кришкою і охолоджують в ексикаторі до температури навколишнього середовища. Охолоджене вугілля готове до випробувань.

2.2.3 Лабораторна установка для дослідження процесу модифікації в ході пошарового завантаження вугілля та шихти

Для дослідження динаміки процесу модифікації вугілля леткими продуктами КВС із слабкоспікливого вугілля ДГ в умовах, що наближені до промислових, були проведені випробування в ЦЗЛ ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ», які включали також процес аналізу летких речовин пошарового завантаження (рис. 2.7). Піч для коксування є основним елементом цієї лабораторної установки. Вона включає нагрівальну піч і реторту для завантаження коксованої проби вугілля або вугільної шихти.

Нагрівальна піч (1) – шахтного типу циліндричної форми з бічними стінками, що обігріваються електричною спіраллю. Діаметр шахтного отвору складає 220 мм. Піч може забезпечити підйом температури до $1300 \pm 50^\circ\text{C}$, діаметр фехралевого (ФХ) дроту 0,5 мм. Фіксація і регулювання температури печі в будь-який інтервал часу коксування здійснюється за допомогою вбудованої в піч платино-платинородієвої термопари (типа ПП за ГОСТ 6616-94) з вторинним реєструючим електронним приладом. Для кращої теплоізоляції печі і запобігання втратам тепла зверху передбачена кришка з шамотної плити ШПГТ за ТУ У 322-7-00190503-065-96, яка додатково ізолюється мулітовою ватою МКРВ та муліто-корундовою плитою МКРП (3). Дослідна шихта засипається в сталеву металеву реторту (2), яка вставляється в піч.

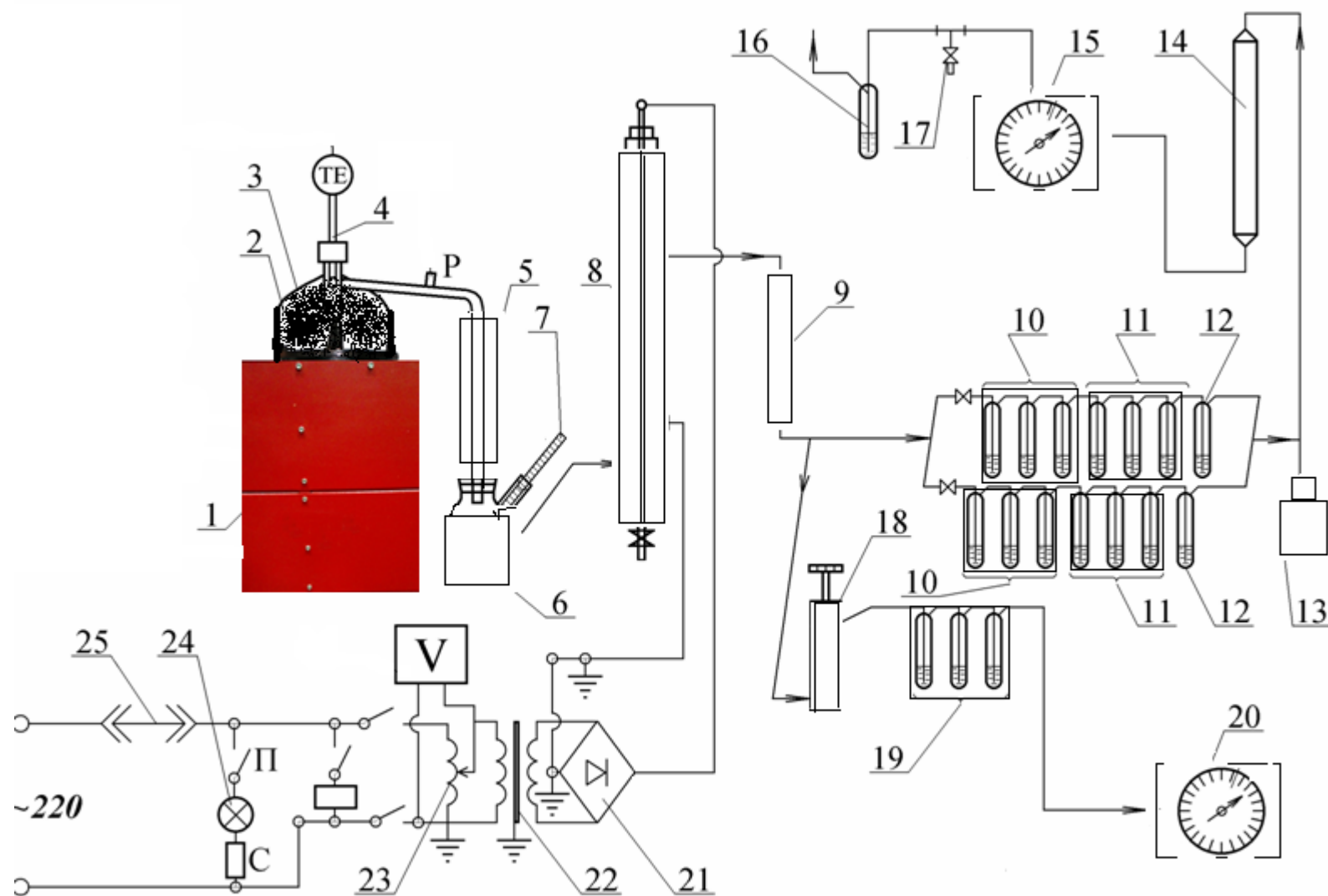


Рис. 2.7 Лабораторна установка коксування дослідних зразків вугілля та визначення якості КВС і кількості летких продуктів піролізу

Перелік устаткування до рисунка. 2.7:

- 1 – електропіч;
- 2 – сталева металева реторта обсягом 2160 см³;
- 3 – мулітовий фетр – МКРФ;
- 4 – термopара (для виміру температури газів, що виходять);
- 5 – водяний холодильник;
- 6 – приймач конденсату;
- 7 – термометр (для виміру температури коксового газу в електрофільтрі);
- 8 – електрофільтр (напруга до 12500 В);
- 9 – фільтр;
- 10 – колба з 4 н. H₂SO₄ (очищення від NH₃);
- 11 – колба з 4 н. NaOH (очищення від H₂S);
- 12 – колба з контрольним розчином CuSO₄;
- 13 – ємність для зменшення вологи;
- 14 – ємність для уловлювання бензольних вуглеводнів;
- 15, 20 – газові лічильники;
- 16 – колба з водою;
- 17 – кран зі штуцером для відбору коксового газу;
- 18 – ротаметр з голчатим клапаном;
- 19 – колба з суспензією карбонату свинцю для визначення HCN;
- 21 – високовольтний випрямляч;
- 22 – високовольтний трансформатор;
- 23 – лінійний автотрансформатор;
- 24 – лампа контролю напруги;
- 25 – роз'єм.

Лабораторна схема уловлювання КВС починається патрубком-стояком, пройшовши який, леткі речовини потрапляють у водяний холодильник (5), де відбувається охолодження газу до температури 40-45°C і конденсація парів води та смоли. Продукти (вода, смола), що сконденсувалися, поступають в приймач конденсату (6). Приймач є круглою плоскодонною колбою з трьома

горловинами (для з'єднання з холодильником, виміру температури охолодженого газу і з'єднання з електрофільтром). Вимір температури здійснюється ртутним термометром (7) зі шкалою від 0 до 150°C. Охолоджений газ надходить в електрофільтр (8) для очищення від туманоподібної смоли. Електрофільтр є скляним циліндром висотою 420 мм і діаметром 40 мм. Всередині по центру корпусу скляної трубки встановлений ізольований від стінок центральний електрод, що є металевою трубкою діаметром 8 мм. Другим електродом протилежної полярності є металева сітка з вічками 1 мм, загальною поверхнею 500 см².

Звільнений від туманоподібної смоли прямий коксовий газ доочищується у ватному фільтрі (9), що є скляним циліндром, наповненим шаром вати. Для зниження швидкості проходження газу через поглинальну систему газ розділяється на два потоки. Кожен потік проходить через три колби-поглиначи, наповнені 4 н. розчином сірчаної кислоти, для уловлювання аміаку (10), потім через три колби-поглиначи, наповнені 4н. розчином їдкого натру, для уловлення з газу кислих продуктів – HCN, H₂S, CO₂ та ін. (11), а потім через колбу-поглинач з розчином мідного купоросу, що є індикатором якості очищення газу від сірководню.

Далі газ з двох потоків після очищення знов об'єднується і проходить через колбу (13), наповнену гранульованим хлоридом кальцію, призначену для сушіння очищеного газу перед подачею на адсорбер (14), що уловлює бензольні вуглеводні. Адсорбер наповнений активованим вугіллям.

Очищений від хімічних продуктів і вологи газ надходить на газовий лічильник (15), що призначений для встановлення кількості утвореного газу. Лічильник забезпечений штуцером для термометра, необхідного для виміру температури газу, що проходить крізь лічильник.

Схема передбачає можливість визначення вмісту в газі ціаністого водню. Для цього перед розділенням потоку газу для очищення від аміаку, кислих продуктів, вологи і бензольних вуглеводнів є додаткове відведення

газу, що проходить через ротаметр, призначене для регулювання швидкості потоку газу (18). Після цього газ надходить в систему з трьох склянок, наповнених 25 % поглинальним розчином карбонату гідроксосвинцю для уловлення ціаністого водню, а потім в газовий лічильник (20), що враховує кількість газу, який пройшов крізь поглинач.

На лабораторній установці отримували наступні продукти коксування:

- твердий залишок;
- леткі продукти піролізу;
- з летких продуктів піролізу уловлювали – смолу, надсмольну воду, аміак, сірководень, ціаністий водень, бензольні вуглеводні та складали матеріальний баланс коксування.

Після уловлювання цих продуктів визначається речовинний склад газу.

Вихід коксу визначається зважуванням після евакуації з реторти.

Вихід смоли визначається зважуванням її після повного видалення надсмольної води. Смола, що сконденсувалася в смолоприймальній колбі, відстоюється протягом 24 годин від надсмольної води. Залишок води в смолі визначався за методом Діна і Старка [71].

Вихід води визначається як сума води, виділеної шляхом відстоювання від смоли і води, визначеної за методом Діна і Старка.

Пірогенетична вода визначається по різниці між загальним виходом води і вмістом вологи, що була у початковому вугіллі.

Загальний вихід аміаку визначається як сума кількості аміаку, що міститься в надсмольній воді, і зв'язаного в сульфат амонію по приросту маси колби з сірчаною кислотою.

Вихід сірководню визначається по приросту маси колб з 10 % розчином NaOH.

Вихід сирого бензолу. Поглинання бензольних вуглеводнів здійснюється активованим вугіллям. Після уловлювання відбувається регенерація активованого вугілля, а бензольні вуглеводні, проходячи повітряний холодильник, конденсуються у зваженій колбі, яка після закінчення процесу

ще раз зважується на технічних вагах. За різницею у масі визначається загальний об'єм сирого бензолу.

Вихід газу. Кількість газу, що виділився, реєструється газовим лічильником.

2.3 Методи досліджень

2.3.1 Методи досліджень модельної системи «зв'язуюче - наповнювач»

Для лабораторних досліджень використовували стандартизовані методики визначення (ТУ У 14-10-023-98). Коефіцієнт плинності – K_T , який визначають як відношення середнього діаметру маси, що розтеклася d_p^c , до діаметру нижнього отвору воронки d_H :

$$K_T = \frac{d_p^c}{d_H} \quad (2.1)$$

Сегрегацію маси визначають наступним методом: пробу завантажують в тигель діаметром 80 мм, висотою 200 мм та нагрівають до температури 250 °С. При цьому відбувається перехід зв'язувальної речовини у рідинний стан. Потім на поверхні розплавленої маси розміщували підготовлені зразки термоантрациту круглої форми з діаметром 20 мм. Вертикальне переміщення зразків фіксували у часі з визначенням швидкості руху.

Для визначення всіх інших показників масу заздалегідь спікали в сталевому циліндрі з листової сталі товщиною 3-4 мм. Верхній діаметр циліндра дорівнював 58-62 мм, а нижній – 68-72 мм, висота – 250 мм. Масу підігрівають до 130 °С, поміщають в циліндр та спеціальним гачком втрамбовують. Потім циліндри з масою встановлюють на мулітокремнеземну плиту. Термічну обробку модельної суміші проводили в муфельній печі відповідно до регламенту: за перші 2 год. температуру підвищують до 100 °С, далі до 900 °С зі швидкістю 100 °С/год. з витримкою до кінцевій температурі

3 год. Зі спеченої маси вирізають спеціальною пилюкою зразки діаметром 60 мм та висотою 60 мм, на яких проводять дослідження.

Визначення межі міцності на стиснення ($\sigma_{сж}$) та розрив (σ_p) проводили згідно методу, що ґрунтується на здатності зразків витримувати різні навантаження. Чим більше навантаження витримує зразок, тим міцніша його структура. Межу міцності на стиснення і розрив розраховували за формулами:

$$\sigma_{сж} = \frac{P}{S} \quad (2.2)$$

де $\sigma_{сж}$ – межа міцності на стиснення, МПа;

P – руйнуюче навантаження, Н;

S – площа поперечного перетину зразка, мм².

$$\sigma_p = 0,713 \cdot \left(\frac{P}{dh} \right) + 0,52 \quad (2.3)$$

де σ_p – межа міцності на розрив, МПа;

P – руйнуюче навантаження, Н;

d – діаметр зразка, мм;

h – висота зразка, мм;

0,52 – коефіцієнт, що враховує структуру матеріалу;

0,713 – поправочний коефіцієнт

За результат випробувань показників міцності приймають середнє арифметичне значення всіх проведених визначень:

$$\sigma_{p(сж)} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n \frac{P}{i} \quad (2.4)$$

де n – кількість зразків, шт.

Відповідно ДСТУ 4668:2011 визначення питомого електроопору (ρ) проводять таким чином: зразок затискають у струмових зондах з торців вздовж осі пресування і пропускають по ньому струм, на ділянці з однорідною густиною струму вимірюють падіння напруги.

Для визначення пористості зразків вуглецевої маси був зроблений аналіз дійсної – d_i та уявної густини – d_k (ДСТУ 3651-97).

Комплексний термічний аналіз проводили на дериватографі фірми “МOM” Д – 1500 в атмосфері аргону в інтервалі температур 20-800 °С зі швидкістю росту температури 5 °С/хв. Наважка складала 50 мг. Еталоном був оксид алюмінію.

Дослідження системи «зв’язуюче - наповнювач» проводили з використанням методу "Одержання брикетів із ТГК з оцінкою механічних властивостей" за стандартною методикою[157].

Обробку результатів експериментів проводили на ПК з використанням пакета програми статистичної обробки даних “DISTAT”, що дозволяє проводити розрахунки середнього значення, 10 паралельних визначень, за рахунок дисперсії середньоквадратичного відхилення та визначення аномальних значень і виключення їх з серії дослідів.

2.3.2 Методи досліджень вугілля, шихти та коксу

Для характеристики складу і властивостей вугілля використовували наступні стандартизовані методи:

Метод «NSC» за ДСТУ 4703:2006 (ISO 18894:2006, MOD). Хімічний склад золи вугілля та шихти визначали за [157]. На підставі даних технічного аналізу і хімічного складу золи розраховували індекс основності золи вугілля (шихти) за наступною формулою:

$$I_o = \frac{100 \cdot A^d \cdot (Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{(100 - V^{daf}) \cdot (Al_2O_3 + SiO_2)} \quad (2.5)$$

де A^d – зольність, %;

V^{daf} – вихід летких речовин, %;

Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O ,

K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 – частка відповідних оксидів в золі.

За даними закордонних джерел [154], для виробництва високоякісного коксу необхідно використовувати шихту з I_o менше 2,5.

- ДСТУ 7664:2014 «Кокс кам'яновугільний. Метод визначення реакційної здатності». Сутність методу полягає в газифікації проби коксу крупністю 1-3 мм масою $10 \pm 0,02$ г за температури $950-1050^\circ\text{C}$ в струмені діоксиду вуглецю протягом 15 хвилин. Оцінка реакційної здатності здійснюється за величиною константи швидкості реакції. Реакційну здатність (K_m , $\text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$) обчислюють з точністю до 0,001 і округлюють до 0,01 $\text{см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$. Оптимальне значення константи швидкості реакції коксу з діоксидом вуглецю повинно бути у межах $0,2 \div 0,3 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$.

- ДСТУ 3528-97 (ИСО 334-92) «Паливо тверде мінеральне. Визначення загальної сірки. Метод Єшка»;

- ИСО 562-81 «Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ»;

- ИСО 589-81 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги»;

- ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-81) «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности»;

- ГОСТ 9414.3-93 (ИСО 7404-3-84) «Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 3. Метод определения групп мацералов»;

- ГОСТ 2408.1-95 (ИСО 625-96) «Топливо твердое. Метод определения углерода и водорода»;

- ГОСТ 28743-93 (ИСО 333-83) «Топливо твердое минеральное. Методы определения азота».

Визначали також показник відбиття вітріниту:

- ГОСТ 12113-94 (ИСО 7404-5-85) «Угли бурые, каменные, антрациты, твердые рассеянные органические вещества и углеродистые материалы. Метод определения показателей отражения».

Співкливість оцінювали пластометричним методом:

- ДСТУ 7722:2015 «Вугілля кам'яне. Метод визначення пластометричних показників».

Кокси із індивідуального вугілля та з вугільних сумішей отримували у п'ятикілограмовій лабораторній печі ДП «УХІН», а також методом дослідно-промислового коксування на КХВ ПАТ «АМК».

Визначали дійсну і уявну густину коксу з подальшим розрахунком поруватості (ДСТУ 7726:2015 «Кокс. Метод визначення густини і пористості»), питомий електроопір за ДСТУ ГОСТ 4668:2011, абразивну твердість за методом Я.Є. Гінзбурга, міцність коксу за методом Н.С. Грязнова [157].

В'язкопластичні властивості вугілля та шихт вивчалися за допомогою дилатометричного методу «ИГИ-ДМетИ», опис якого наведений у роботі [165]. Температура печі складала 500 °С, маса завантаження – 2 г аналітичної проби. При вивченні впливу вугілля різних марок у трубку спочатку засипалося одне вугілля, розрівнювалося, а потім зверху додавалося вугілля іншої марки. Вугільне завантаження пресувалося при тиску, що дорівнював 218 МПа.

Механічну міцність вугілля визначали методом «ВИМС» [157].

Експериментальні коксування відбувалися в печі Є.С. Серіка [41].

Визначення питомого електричного опору коксу (ПЕО) відбувалося з використанням двозондового методу[157].

Сутність методу полягає в визначенні фактичного опору стовпа проби коксу гранулометричного складу $< 0,2$ мм, що знаходиться в циліндрі між двома пуансонами під тиском 400 кг/см^2 . Розрахунок ПЕО (ρ , Ом·см) проводять за формулою:

$$\rho = R \cdot \frac{S}{L}, \quad (2.6)$$

де R – електричний опір зразка, Ом;

S – площа перетину зразка, м^2 , см^2 або мм^2 ;

L – висота зразка, м, см.

Скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) проводили на растровому електронному мікроскопі Jeol JSM 840. У типовому мікроскопі зображення дослідного об'єкту формувалося при скануванні його поверхні сфокусованим до 5-10 нм в промені електронів. Такий промінь має назву електронний зонд. При взаємодії електронів з поверхнею дослідного матеріалу протікає ряд складних процесів, які приводять до появи випромінювання різної природи. Для формування картини поверхні використовують первинні та вторинні електрони. Сигнали, що утворюються, підсилюють спеціальними приладами, а потім використовують для модуляції зображення в електронно-променевій трубці, розгортка якої синхронна із зсувом електронного зонда, що є зображенням поверхні в СЕМ.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Розроблена загальна методика проведення дисертаційних досліджень і обґрунтований вибір напрямку досліджень, а саме, розробка способу модифікації шихти і її компонентів з використанням НВЧ-опромінення та випарами компонентів КВС, а також її фракціями. Розробити рецептуру для складання системи типу «зв'язуюче-наповнювач» для моделювання процесу модифікації малометаморфізованого коксівного вугілля марки Г.

2. Поставлені задачі досліджень, які дають можливість розробити технологічний процес модифікації шихти і її компонентів з метою отримання спеціальних видів коксу та коксу з поліпшеними якісними показниками для доменного виробництва з залученням до шихти більших об'ємів дешевих (слабкоспікливих) марок вугілля – в тому числі вітчизняних.

3. Розв'язання поставлених задач може бути здійснено за допомогою стандартних методів визначення показників властивостей вугільних концентратів, шихт і коксу з них, зокрема, термогравіметричного, дериватографічного, електронно-мікроскопічного, фотоколориметричного та інших аналізів. Оцінка фізико-хімічних показників коксу проводилася згідно з вимогами ДСТУ, ТУ У та ГОСТів. Математична обробка результатів проведених експериментів, обчислення помилок одержаних даних проводилося з використанням ПК.

4. Методичною основою досліджень є комплексне використання математичного, комп'ютерного і фізичного моделювання, що здійснювали за допомогою широкого спектру сучасних аналітичних методик стосовно модельної речовини, вугілля, шихти та продуктів їх термічної деструкції.

5. Дослідження технологічних прийомів модифікації окремих марок вугілля і шихти виконувалось на наявних, а також спеціально розроблених лабораторних і пілотних установках, дослідно-промисловими коксуваннями.

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ МОДИФІКАЦІЇ В СКЛАДНИХ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

За останні роки у вуглехімії широке розповсюдження отримала концепція двокомпонентної молекулярної структури, відомої під назвою «хазяїн-гість» [166-170]. Відповідно до неї органічна маса вугілля складається з молекулярних та макромолекулярних складових, а також у найбільшому обсязі надмолекулярних структур.

Макромолекулярні складові – це тримірна система ароматичних та гідроароматичних кілець, зв'язаних не тільки метиленовими, ефірними і тіоефірними з'єднаннями, але також більш складними поперечними фрагментами. Останні зв'язки надають макромолекулярній складовій характер просторової матриці, у тримірних осередках якої розташована молекулярна «мобільна» складова органічної маси вугілля (ОМВ), що утримується там за рахунок електронних донорно-акцепторних зв'язків [168].

Відповідно до цієї концепції, в якості спроби моделювання процесу модифікації кам'яного вугілля нами була використана система подібного типу «зв'язуюче-наповнювач», яка складалася з макромолекулярної матриці – термоантрацит, та «мобільної» складової – кам'яновугільний пек. Так, пек використали, як аналог пластичної маси, а термоантрацит у якості «симулятора» твердої фази, що запікається пластичною масою. Звичайно, така система в цілому – завідомо спрощена і подібна взаємодії вугільних зерен та спікливої (запікаючої) маси. Спрощення полягає у тому, що ми приймаємо стовідсотково відповідальною за спікливість рідиноподібну фазу, а вугільні зерна розглядаємо як інертний наповнювач, що приймає участь у процесі спікання лише за рахунок спорідненості фізико-хімічної взаємодії з пластичною масою та наявності розвиненої поруватої структури поверхні (питомої поверхні взаємодії наповнювача із зв'язуючим).

Таким чином, у даній спрощеній моделі процес коксування зводиться до взаємодії «наповнювач - зв'язуюче», для якого цілим рядом дослідників [171-174] розроблена фундаментальна теоретична база і що є цілком прийнятним з точки зору цілей даного дослідження. Тому вважаємо таку модель прийнятною з точки зору мети нашого дослідження – забезпечити вітчизняну металургію якісним коксом, властивості якого відповідають її потребам. Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно теоретично обґрунтувати вибір доступних модифікаторів, застосування яких для підвищення пластичних властивостей компонентів вугільної шихти не потребує значних змін технології виробництва коксу, а також визначити основні фактори та умови впливу летких продуктів КВС із газового вугілля на коригування властивостей вугільної шихти, а також встановити позитивний ефект модифікації в процесі коксування.

3.1 Теоретичне обґрунтування вибору модифікатору

Процес карбонізації кам'яновугільного пеку можна розглядати як перехід органічної маси сировини до нового стану, більш організованого з меншим значенням вільної енергії. І.Н. Пітюлін вважав [171], що карбонізацію пеку слід уявляти, як сукупність процесів, що відбуваються між макро- та надмолекулярними елементами матриці. Вони спрямовані на конденсацію ароматичних сполук із матриці та асоціацію гетерогенної системи в більш однорідну квазі-гомогенну систему.

Механізм модифікації кам'яновугільних пеків різними добавками для підвищення їх експлуатаційних характеристик, з позиції сучасних теоретичних уявлень слід розглядати, виходячи з характеру розподілу модифікатора в полідисперсному середовищі розплавленого пеку. Якщо процес модифікації відбувається на молекулярному рівні, то в цьому випадку створюється внутрішньопачкова модифікація, а у разі розподілу добавки до надмолекулярних структур – міжпачкова [172].

Фракційний склад або груповий склад пеків прийнято характеризувати не за температурою кипіння, а саме, за відношенням до дії різних розчинників. Існує багато думок про роль в цих процесах α_1 -фракції [175]. Фракція, нерозчинна в хіноліні, складається з найбільш високомолекулярних ароматичних вуглеводнів і має найвпорядкованішу структуру у порівнянні з іншими фракціями групового складу пеку. За походженням α_1 - фракція може бути розділена на первинну і вторинну. Перша складається з так званого α_1 - уносу (частинок вугілля, напівкоксу і коксу, винесених потоком прямого коксового газу з камери коксування), а також твердої дисперсної фази (переважно – аморфного сажоподібного вуглецю), що утворюється в результаті парогазового вторинного піролізу в підсклепінному просторі коксової печі за температур до 900 °С. Друга формується у рідкій фазі при переробці смоли й отриманні зв'язуючого за набагато нижчих температур – до 400 °С. Речовини, які входять до складу первинної фракції, мають меншу спікливу здатність, але в технології виробництва вуглецевих мас грають позитивну роль, збільшуючи вихід коксового залишку та (за умов вмісту не більше від 8-12 % залежно від марки пеку) покращення міцностних властивостей виробів.

Значення граничного вмісту α_1 -фракції в зв'язуючих матеріалах встановлюється, переважно, в залежності від виду вуглецевих виробів, для яких ці матеріали призначені. Для самовипалювальних електродів допустима межа масової долі α_1 - фракції складає не більш 10 - 12 % [176].

Вплив модифікаторів на процес карбонізації сумішей кам'яновугільних пеків з вуглецевистими наповнювачами у літературних джерелах досі оцінюється неоднозначно. Вуглецеві маси, що використовують для отримання електродів, анодів, ніпелів і іншої електродної продукції, є сумішами твердих вуглецевих наповнювачів із зв'язуючим матеріалом – пеком. У зв'язку з цим вважають[175], що природа і фізико-хімічні характеристики початкової сировини грають визначальну роль у формуванні структури і властивостей готової продукції. Це пов'язано, перш за все [177,178], з високомолекулярними компонентами пеку (β - та α_2 -фракції), які характеризуються більш інтенсивною

адсорбційною взаємодією з поверхневим шаром пропечених вуглецевих матеріалів, ніж низькомолекулярні сполуки, що входять у склад γ -фракції. Остання вважається відповідальною за змочувальну властивість пеку.

Проте фізико-хімічний стан адгезійного міжфазного шару зв'язуючого матеріалу, який починає формуватися на стадії змішування композиції, тісно пов'язаний із фізико-механічними показниками вуглецевих мас на стадіях пресування, прожарення і графітації. Тому для зв'язуючого пеку важливе поєднання оптимальної в'язкості, спікання і коксоутворення.

Отже, γ -фракція забезпечує хороше змочування зерен вуглецевого наповнювача, але спікливі властивості не проявляє. Вихід коксу з γ -фракції складає (для різних пеків) від 4-6 до 14 % [179].

Речовини β -фракції за своїми властивостями можуть брати участь у формуванні як зв'язуючих, так і спікливих властивостей пеків. Тому збільшення вмісту в пеку β -фракції за рахунок γ -фракції сприяє покращенню якості електродних виробів [180].

α_2 -фракція (різниця між вмістом α - та α_1 -фракцій, в англійській літературі позначається як β -resins) має добрі пластифікуючі властивості, досить помітну спікливу спроможність та при карбонізації дає значний вихід коксового залишку, її вміст більшістю споживачів нормується на рівні ≥ 20 -21 % [181].

Тому для коригування експлуатаційних властивостей пеків потрібно використовувати такі модифікатори які не впливають на його якісні характеристики.

У якості добавок-модифікаторів пеку автори робіт [182-184] використовували олігомери стиролу, полістиролу, трінітрофенолу, трінітротолуолу, діфурфуріліденацетону персульфату амонію, оксалату заліза, гідрохінону, сірки, бору, хлориду алюмінію, вугільного і коксівного пилу, неорганічних оксидів, різних олив та різних компонентів кам'яновугільної смоли. Прагнення поліпшити змочуючу і спікливу здатності

зв'язуючого матеріалу по відношенню до твердих наповнювачів, що найкращим чином характеризує його якість, зумовило різноманіття пластифікуючих добавок органічного походження [185].

Як правило, ефект пластифікації пов'язують із здатністю низькомолекулярних речовин змінювати внутрішню енергію пекової системи, впливаючи на величину поверхневого натягу на межі розділу фаз. У якості пластифікаторів випробувані органічні речовини ароматичного складу: нафталін, мита фенолова фракція, пекові дистиляти, тощо [186-189].

В роботах [187, 190] передбачається, що молекули ароматичних сполук у порівнянні з іншими більше здібні до утворення графітоподібних структур. Зацікавленість викликає і те, що подовження ароматичного олігомерного ланцюга позитивно впливає на цю здатність. Великий внесок при карбонізації вуглецевих мас вносять і висококиплячі сполуки кам'яновугільної смоли, олив та асфальтенів.

Встановлено [191], що для всіх умов модифікації вуглецевої маси в цілому основна роль належить зв'язуючому матеріалу, домінуючий вплив якого визначає основні характеристики прожареного зразка вуглецевої маси. Але оскільки властивості вуглецевої маси завжди визначаються суто технологічними потребами конкретного споживача, тому увага приділяється і наповнювачам, які входять до складу вуглецевої маси [192, 193].

Підхід до модифікації зазвичай диктується властивостями наявного пеку і необхідними кінцевими властивостями продукту. Виконане нами теоретичне дослідження дозволило виділити декілька груп методів спрямованої зміни властивостей кам'яновугільного пеку. Суть термічних методів полягає в тому, що кам'яновугільний пек піддають термічній обробці за певних температурних умов та тиску в інертному або окислювальному середовищі. Метод термообробки в окислювальному середовищі має назву термоокислення. Основна мета термічної обробки кам'яновугільного пеку – підвищення в кінцевому цільовому продукті масової долі α -фракції та, у

першу чергу, її найціннішої складової – α_2 -фракції. Завдяки цьому процесу покращуються здатність до коксоутворення та спіклива здатність пеку.

При термообробці в інертній атмосфері на протязі однієї години зміна компонентного складу пеку пов'язана, в основному, з випаровуванням летких речовин та із процесами часткової поліконденсації. Кінцевим продуктом поліконденсаційних процесів при цьому є компоненти β -фракції [194-196]. Але це тільки при температурі ізотермічної витримки до 350 °C. За температури, вищої від 360 °C спостерігається інтенсифікація накопичення α - та α_1 -фракцій [197].

При термообробці в присутності кисню (найпоширенішим технологічним прийомом є барботаж повітря крізь пековий розплав) основними процесами, що відбуваються у пеку, є дегідрування та окиснювальна поліконденсація. Дистиляція пеку проходить одночасно з цими двома процесами, але її вклад оцінюється лише до 30 %, тоді як дегідрування та поліконденсація складають 70 %. В окислювальному середовищі значну кількість летких продуктів складають оксиди вуглецю CO та CO₂, тому в пеках після термоокислення не спостерігається збільшення вмісту кисневих сполук. Але слід зазначити, що ці дані протирічать негативному ставленню деяких споживачів до пеків, отриманих термоокиснювальним методом внаслідок високого вмісту в них кисню, а також існуючим уявленням щодо механізму термоокиснювальної поліконденсації. Найбільш поширена думка, що окиснення погіршує здатність до графітизації, тому що при цьому утворюються міцні поперечні зв'язки між конденсованими шарами у вигляді кисневих містків [198].

Більш перспективними є методи, що спрямовані на зміни властивостей пеку з використанням поверхнево-активних речовин [197, 199]. Метою введення пластифікаторів та поверхнево-активних речовин є покращення реологічних властивостей пеків. При застосуванні пластифікаторів знижується в'язкість пеку та крайовий кут змочування, покращуються реологічні властивості в композиції «пек-наповнювач», а також змінюється

бальність коксового залишку. У якості пластифікаторів можливо використовувати олеїнову кислоту, алкіларилсульфонат та поліоксоетиленовий ефір алкілфенолу.

Можливість утворення міжмолекулярних зв'язків між кислотними сполуками та ароматичними вуглеводнями лімітується наявністю у перших міцних внутрішньо молекулярних гідрогенних зв'язків. До подібних речовин можна віднести феноли [200].

Феноли – це полярні сполуки, молекула яких являє собою бензольне кільце, один або кілька атомів водню в котрому заміщено реакційно активною гідроксильною групою. Структура бензольного кільця при цьому буде залежати від її полярності (Рис.3.1).

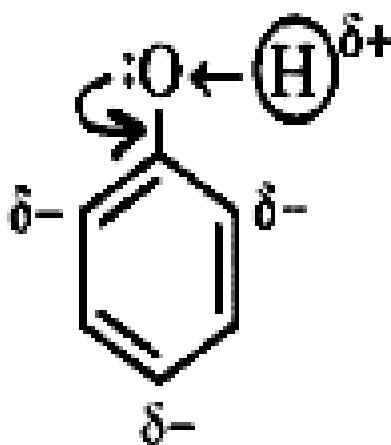


Рисунок 3.1 Полярні структури фенолу

Вільна валентність – це величина, що характеризує реакційну спроможність атома вуглецю ароматичної молекули до утворення нового хімічного зв'язку. Якщо провести розрахунки бензольного кільця фенолу, використовуючи метод молекулярних орбіталей (МО) [201], то можна визначити найбільш реакційну структуру бензольного кільця фенолу.

Шість π -електронів знаходяться в полі шести атомів вуглецю; утворюється шість молекулярних орбіт, що можливо описати функціями ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , ϕ_4 , ϕ_5 , ϕ_6 . Індеси 1, 2, 3, 4, 5, 6, які відповідають різним енергетичним рівням розташування вуглецю (Рис. 3.2).

Відповідно до роботи [202] зв'язок π –електронів бензольного кільця має порядок 0,667. Але у нашому випадку функціональна група займає положення пара- або β -положення у бензольному кільці і тому орбіти функції ϕ_1 та ϕ_3 мають направлення у бік орбіти ϕ_2 . Орбіти ϕ_4 , ϕ_5 , ϕ_6 залишаються

без істотних змін. Відповідно до принципів хвильової механіки, квадрат значення хвильової функції (дослідної орбіти) являє собою вірогідність знаходження електрону у даній області простору. Оскільки бензольне кільце симетрично, тоді $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = 0,667$. Вплив функціональної групи визначається як $\phi_2 = (0,667)^2 = 0,4445$. Оскільки в процесі задіяні ще два електрони орбіт ϕ_1 та ϕ_3 , то вплив $\ddot{\text{O}}\text{H}$ буде відбуватись наступним чином: $0,4445 \times 2 = 0,8898$.

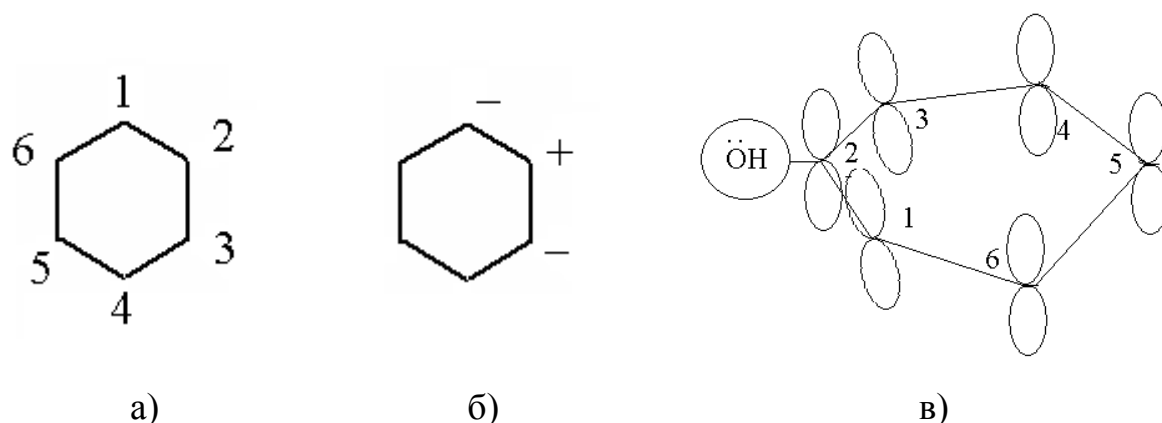


Рисунок 3.2 Молекулярні діаграми фенолу: а) порядковий номер орбіти атома вуглецю; б) дія функціональної групи на валентність вуглецю структури фенолу; в) вплив функціональної групи на орбіти π – електронів

Для подальшого розрахунку індексу вільної валентності відповідно до С-С зв'язку необхідно враховувати σ -зв'язки, для яких порядок $\text{C}=\text{C}$ дорівнює 1. Далі проведемо розрахунок з урахуванням σ -зв'язків. Так, встановимо всю суму зв'язків вуглецю: $0,8898 + 3 = 3,8898$.

Відомо, що для кожного атома існує максимальна зв'язуюча спроможність або максимально можливий повний порядок зв'язку. Індекс вільної валентності можливо визначити за існуючим порядком зв'язку даної сполуки. Максимальний порядок зв'язку для атома вуглецю дорівнює 4,732.

Таким чином, індекс вільної валентності атомів вуглецю у положенні 1 та 3 бензольного кільця фенолу буде $4,732 - 3,8898 = 0,8422$. Відповідно до

існуючої теорії МО, чим ближче значення індексу вільної валентності атому вуглецю до одиниці, тим вірогідніше утворення нового хімічного зв'язку з іншою молекулою або радикалом.

Слід зазначити, що проведені розрахунки дають можливість припустити, що найбільш реакційно здатною формою фенолу є структури мета- та пара-положення. Що стосується структури орто- фенолу, то необхідно відмітити її велику інертність до утворення нових хімічних зв'язків, але при моделюванні процесу модифікації треба враховувати структуру бензольного ядра. В літературних джерелах можна зустріти 24 моделі структури бензольного кільця [201] (рис.3.3) того чи іншого ступеню адекватності, кожна з наведених форм може утворюватись при термічній деструкції фенолу. Реакційна спроможність утвореної молекулярної структури з точки зору можливості організації нового хімічного зв'язку буде залежати від індексу вільної валентності.

В бензольному шестикутнику дві різні діагоналі, відповідно з цим мета-положення реакційно спроможніше, ніж орто-, а пара-положення ще більш реакційно спроможне. Тобто, ці атоми мають велику тенденцію до утворення з компонентами кам'яновугільного пеку нового хімічного зв'язку.

Значення індексу вільної валентності (Fr) визначали, як різницю між максимальною кількістю зв'язків, утворених атомом r (N_{max}) та сумою порядку зв'язків атома r ($\sum Prs$).

$$Fr = N_{max} - \sum Prs \quad (3.1)$$

За розрахунками $Fr = 4 - 3,92 = 0,08$. $\sum Prs$ визначалась як функція «сполучених» порядків зв'язків вуглецю. Виходячи із розрахунків, кожний атом вуглецю, що має діагональний зв'язок $A'-L'$ (рис.3.3), є реакційно спроможною структурою з індексом вільної валентності $Fr = 0,08$, але при

температурах більше 200 °С в структурі бензолу присутній так званий резонуючий ефект, що робить його молекулу ще більш реакційно спроможною.

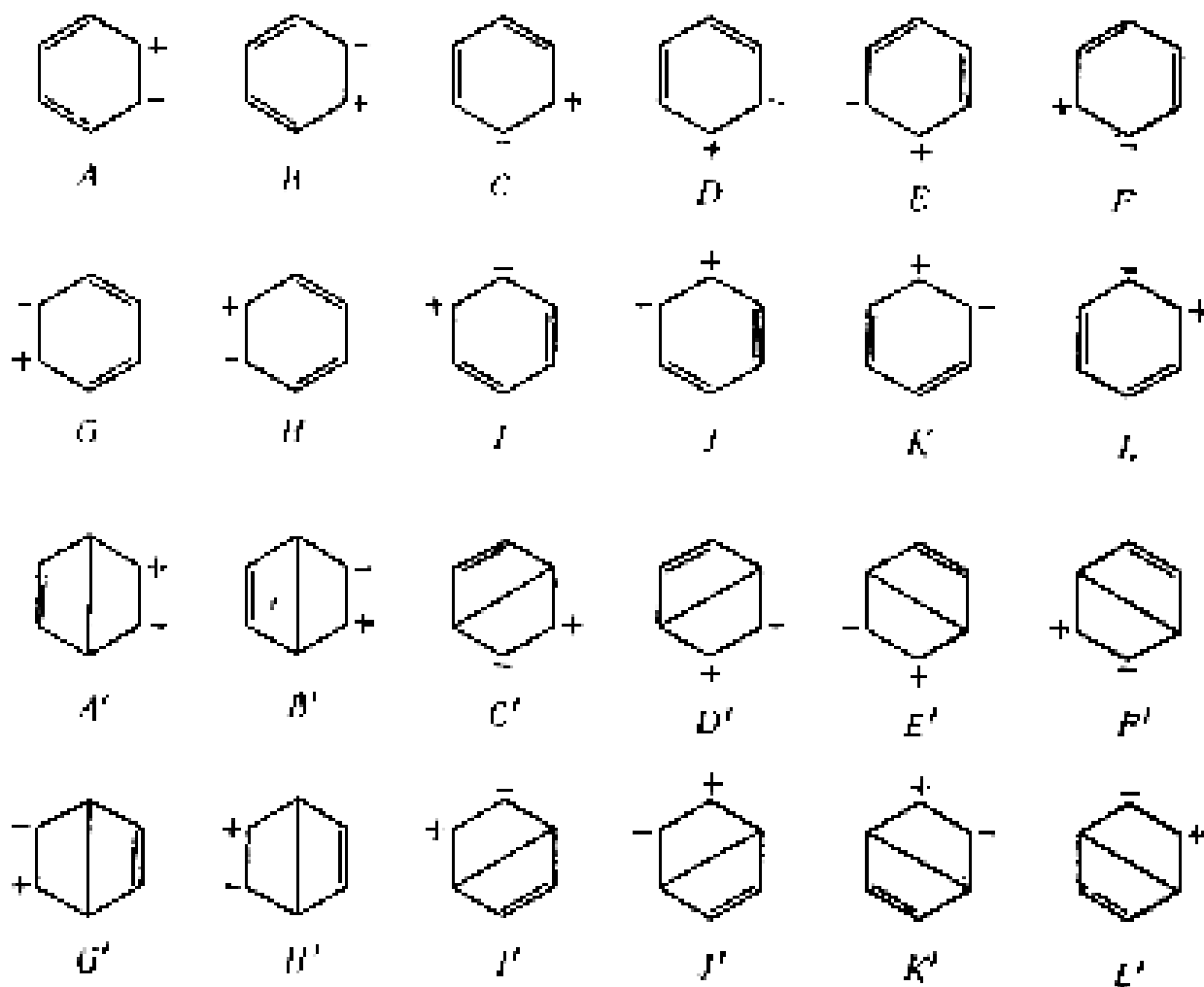


Рисунок 3.3 Полярні структури бензолу [201]: A-L; A'-L' – похідні від структур фенолу

Таким чином, для пеків дуже важливе поєднання оптимальної в'язкості, спікливих і коксоутворюючих властивостей. Позитивний вплив модифікації в системі «зв'язуюче - наповнювач» може відбуватися тільки за умови правильного здійснення процесу спікання дуже складних вуглецевих композицій [203].

Слід зазначити, що на базі проведеного аналізу у якості добавки, яка може впливати на пластифікацію та спікливість модельної системи «зв'язуюче - наповнювач», нами для подальших досліджень обрано феноли.

3.2 Встановлення модифікуючого ефекту в системі «зв'язуюче - наповнювач»

Взаємодію добавки та кам'яновугільного пеку можливо моделювати як процес молекулярної дифузії. Для молекулярної дифузії в ідеальних розчинах при відсутності зовнішніх сил правомірно використовувати закон Фіка, відповідно до якого кількість речовини dM , що проходить через розплав пеку за час $d\tau$ скрізь поверхню dF , пропорційна градієнту концентрації dc/dn [171-173].

$$dM = -D \frac{dc}{dn} \times dF d\tau \quad (3.2)$$

Коефіцієнт дифузії рідини в рідині має порядок 1×10^{-6} см²/с; коефіцієнт дифузії газу в рідині значно менше та, наприклад, коефіцієнт дифузії кисню в бітумах складає $1,8 \times 10^{-13}$ см²/с. Тобто, з точки зору швидкості проникнення модифікуючої речовини в об'єм розплаву пеку, більш перспективно використовувати добавку у якості газового агенту.

Ефективність газоподібного агенту-модифікатору визначається поверхнею контакту взаємодії між рідкою та газовою фазами за наступним рівнянням [171,172,197]:

$$S = V_{cl} \times \frac{6\varphi}{(d_n)cp} \quad (3.3)$$

де V_{cl} - об'єм газо-рідинного шару;

φ - вміст газу в шарі рідини;

$(d_n)cp$ - середній діаметр кульки.

Таким чином, для визначення позитивного впливу фенолу як перспективної модифікуючої добавки до пеку, його треба додавати у вигляді газового-агенту.

Діаметр газоподібної бульбашки фенолу залежить від режиму його руху в рідині. Так, наприклад при ламінарному русі бульбашки:

$$d_n = \left[\frac{108\mu_p \times V_c}{\pi \times q \times (\rho_p - \rho_g)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (3.4)$$

де μ_p - в'язкість рідини (динамічна);

V_c - витрата газового агенту;

ρ_p - густина рідини;

ρ_g - густина газового агенту;

q - швидкість самовільного падіння.

При турбулентному руху бульбашки:

$$d_n = \left[\frac{72\rho_g \times V_c^2}{\pi^2 \times q \times (\rho_p - \rho_g)} \right]^{\frac{1}{5}} \quad (3.5)$$

де V_c - витрата газового агенту;

ρ_p - густина рідини;

ρ_g - густина газового агенту;

q - швидкість самовільного падіння.

Тобто, середній діаметр бульбашки фенолу при ламінарній течії її руху скрізь пековий розплав значно менш, чім при турбулентному, що, в свою чергу, визначає більше значення поверхневого контакту фаз в системі «газ-рідина» та, відповідно, обумовлює максимально ефективнішу взаємодію газоподібного агента-модифікатора та пекового розплаву. Нижче наведемо розрахунки щодо барботажу модифікатора через розплав пеку при

температурі $\sim 200^{\circ}\text{C}$. В'язкість пеку при даній температурі 0,09 Пз; густина 1176кг/м^3 . Підставляючи приведені данні в формули 3.4 та 3.5 отримуємо:

$$d_n = \left[\frac{108\mu_p \times V_c}{\pi \times q \times (\rho_p - \rho_g)} \right]^{\frac{1}{4}} = \left[\frac{108 \times 0,09 \times 0,01}{3,14 \times 9,8 \times (1176 - 0,723)} \right]^{\frac{1}{4}} = 0,04_m$$

$$d_n = \left[\frac{72\rho_g \times V_c^2}{\pi^2 \times q \times (\rho_p - \rho_g)} \right]^{\frac{1}{5}} = \left[\frac{72 \times 1176 \times 0,0001}{9,9 \times 9,8 \times (1176 - 0,723)} \right]^{\frac{1}{5}} = 0,15_m$$

Виходячи з вищенаведених принципів, для введення фенолу у якості газового агенту необхідно створювати такий спосіб його додавання в розплав пеку, щоб в реакційному середовищі створювався ламінарний рух пекового розплаву.

З цієї точки зору, особливо в зоні подачі модифікатору, ми використовували процес рециркуляції пекового розплаву. Подібний підхід дає змогу усереднювати бульбашки газового агенту в реакційній зоні, що надає їм ламінарний режим руху в рідинному середовищі пекового розплаву. Так, були отримані зразки електродного пеку марки В (див.гл.2,табл.2.1) з різним вмістом модифікатору. Приготування модифікованих пеків відбувалося наступним чином: електродний пек марки В нагрівається в реторті муфельної печі у кількості 1000 г до розплавленого стану ($t = 170\text{-}200^{\circ}\text{C}$). Після цього реторти шахтної та муфельної печей з'єднуються гумовим шлангом. Використовується швидкісний нагрів фенолу (20°C/хв.), що знаходиться у печі СНОЛ, до кінцевої температури $170 \pm 10^{\circ}\text{C}$.

При цьому леткі продукти за рахунок свого парціального тиску барботують крізь пековий розплав. Процес відбувається з термічною витримкою протягом 2 годин, після чого дослідження закінчується і модифікований пек охолоджується в реторті муфельної печі до температури довкілля (рис. 3.4).

Для встановлення оптимальної кількості добавки, а також впливу температурно-часового фактору на термохімічні перетворення електродного пеку під дією фенолу, провели планований експеримент.

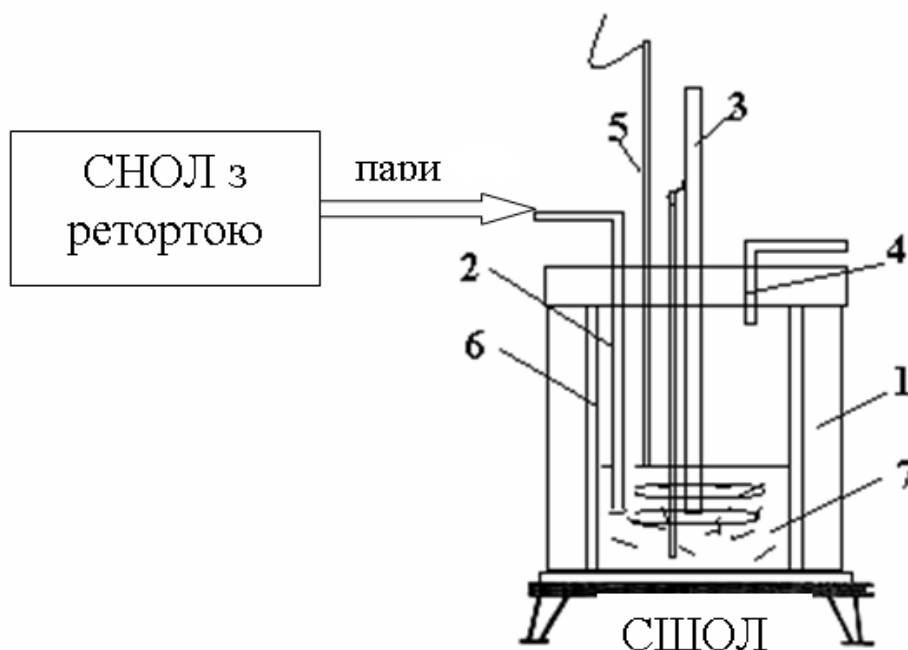


Рисунок 3.4 Схема установки модифікації електродних пеків:

1 – шахтна піч; 2 – додавання модифікатора; 3 – змішувач; 4 – евакуація летких речовин; 5 – термопара; 6 – реторта; 7 – пеківий розплав.

Відповідно до роботи [204] були визначені деякі основні фактори модифікації пеків органічними добавками. Звертаючись до визначених нами рекомендацій, були прийняті [205]: температура ($t=140; 160\text{ }^{\circ}\text{C}$); тривалість перемішування ($\tau=0,5-2,0\text{ год.}$) та вміст добавки ($P=0,5-1,5\%$ від маси пеку).

В якості факторів відгуку обрали відносні зміни вмісту α -, β -, γ -фракцій в порівнянні з вихідним пеком:

$$\Delta\alpha = \alpha - \frac{\alpha_0}{100 + P} \cdot 100 ; \quad (3.6)$$

$$\Delta\beta = \beta - \frac{\beta_0}{100 + P} \cdot 100 ; \quad (3.7)$$

$$\Delta\gamma = \gamma - \frac{\gamma_0}{100 + P} \cdot 100 , \quad (3.8)$$

де $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ – вміст відповідної фракції у вихідному кам'яновугільному пеку, %;

α, β, γ – вміст відповідної фракції у кам'яновугільному пеку після модифікації фенолом, %;

P – кількість модифікатора від маси пеку, %.

Результати планованого експерименту наведені в табл. 3.1 та 3.2.

Таблиця 3.1

Груповий склад пеків, модифікованих фенолом при температурі 160°C

Фенол, % від маси пеку	Час τ , год.	Вміст фракцій, %		
		α	β	γ
0	-	34,9	34,1	31,0
0,5	0,5	34,6	33,6	31,8
0,5	1,0	35,6	34,3	30,1
0,5	1,5	34,0	34,5	29,9
1	0,5	36,4	34,0	26,6
1	1,0	36,7	34,3	26,0
1	1,5	36,5	34,6	23,9
1,5	0,5	35,1	34,8	30,1
1,5	1,0	36,1	34,8	29,1
1,5	1,5	36,7	34,3	23,0

На основі математичного моделювання отримали рівняння регресії у натуральному вигляді (3.9-3.11), за якими побудували кінетичні криві зміни групового складу при модифікації кам'яновугільного пеку фенолом (рис. 3.4).

$$\Delta\alpha=14,2-6,62\cdot\tau-0,1\cdot t-4,06\cdot P+0,0456\cdot\tau\cdot t+0,26\cdot\tau\cdot P+0,0246\cdot t\cdot P \quad (3.9)$$

$$\Delta\beta=-17,3+11,4\cdot\tau+0,107\cdot t-0,34\cdot P+0,0733\cdot\tau\cdot t+0,32\cdot\tau\cdot P+0,0083\cdot t\cdot P \quad (3.10)$$

$$\Delta\gamma=10,4-6,85\cdot\tau-0,062\cdot t+3,64\cdot P+0,0456\cdot\tau\cdot t-0,71\cdot\tau\cdot P-0,0263\cdot t\cdot P \quad (3.11)$$

Зміна групового складу пеку показала збільшення вмісту β -фракції при модифікації у температурному інтервалі $140 \pm 5^\circ\text{C}$ з підвищенням тривалості експерименту (рис.3.5).

Таблиця 3.2

Відносні зміни вмісту фракцій пеку при модифікації фенолом при температурі 140°C

Фенол, % від маси пеку	Час τ , год.	Вміст фракцій, %		
		$\Delta\alpha$	$\Delta\beta$	$\Delta\gamma$
0,5	0,5	-0,9	-0,2	+1,1
0,5	1,0	+0,1	+0,5	-0,6
0,5	1,5	-0,5	+0,7	-0,8
1,0	0,5	-0,5	+7,1	-5,6
1,0	1,0	+0,1	+6,4	-9,5
1,0	1,5	-0,4	+3,9	-3,5
0,5	0,5	-0,4	+1,0	-0,6
1,5	1,0	-0,9	+2,3	-0,4
1,5	1,5	-1,0	+7,8	-6,5

Результати математичного моделювання дозволили визначити оптимальні температуру (140°C) та тривалість (2 години), які обрали для проведення подальших експериментальних досліджень. Після модифікації отриманий пек досліджували відносно термоантрациту на такі показники, як крайовий кут змочування та індекс змочування.

Метою цих дослідів було встановити, чи впливає фенол на внутрішню енергію системи "пек-термоантрацит", тим самим підвищуючи реологічні властивість пеку.

Крайовий кут змочування (θ) визначає поверхневу енергію на границі рідкої фази, а також енергію адгезії.

Якщо $\theta = 0^\circ$, то змочування повне, якщо $\theta > 90^\circ$, то змочування дуже важке, при $\theta = 180^\circ$ змочування відсутнє [171, 172].

Саме цей фактор визначає змочування, адгезію й склеювання зерен. При оцінці крайового кута змочування (θ) необхідно пам'ятати, що він до певної міри не залежить від розмірів краплі розплавленої зв'язувальної речовини, а залежить тільки від молекулярної природи поверхні розділу фаз системи «зв'язуюче–наповнювач».

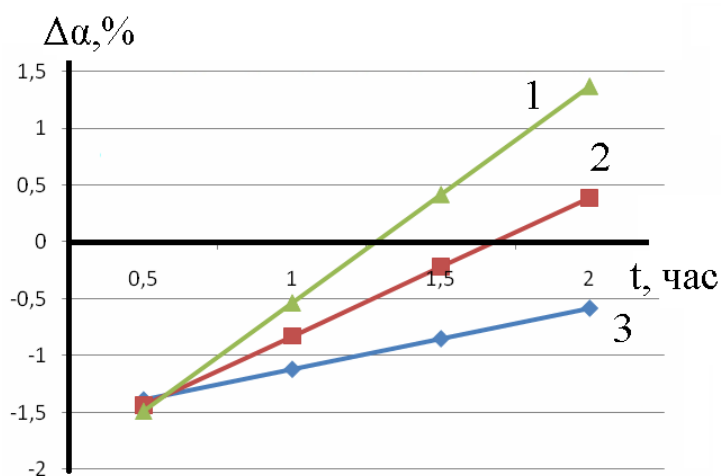
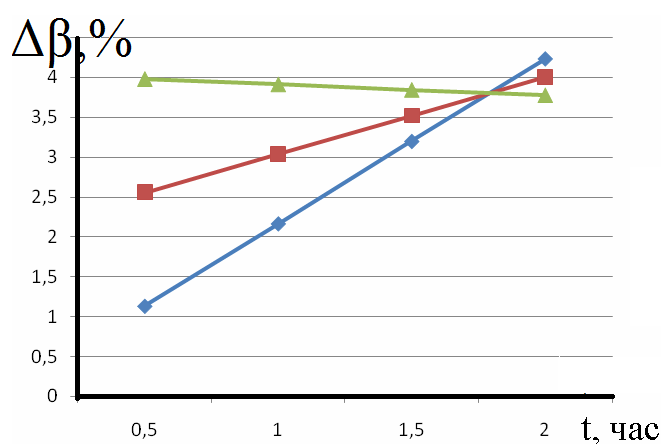
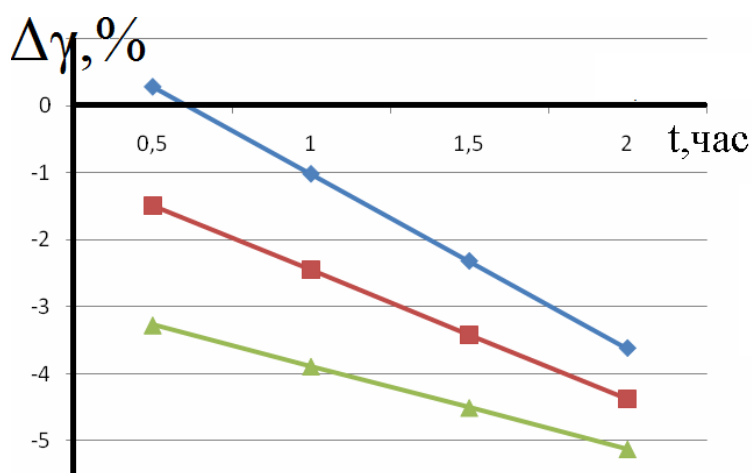
а) α – фракціяб) β – фракціяв) γ – фракція

Рисунок 3.5 Зміна групового складу пеку при температурі 140°C та вмісту фенолу (% від сухої маси пеку): 1) 0,5; 2) 1,0; 3) 1,5

Метод полягає у визначенні крайового кута змочування зв'язуючої речовини на поверхні наповнювача. У сушильну шафу на горизонтальну поверхню встановлюють кювету, в якій знаходиться шліф з термоантрациту. Шліф являє собою прямокутник розміром 4×6 мм, виготовлений штучно з куска прожареного до температури $1200 \pm 50^\circ\text{C}$ антрациту. Потім сушильну шафу нагрівають до температури $140\text{--}200^\circ\text{C}$ і робочий простір заповнюють аргоном. В отвір для термометра встановлюють піпетку з 1 г дослідної зв'язуючої речовини. Розплавлений пек за рахунок гравітаційних сил і власної маси починає текти, концентруючись на рівній поверхні наповнювача у вигляді краплі.

Час нагрівання 20-30 хвилин. Для запобігання окиснення пеку сушильну шафу постійно заповнюють аргоном. Кювету з випробуваною речовиною охолоджують до кімнатної температури. Після цього зразок фотографують з використанням цифрового фотоапарата, переносять отримане зображення на комп'ютер та визначають крайові кути дослідного зразка.

Краплю відображають графічно (рис. 3.6) і визначають кут нахилу дотичної до сфероїду в точці перетинання з горизонтальною прямою, а потім з використанням програми EXCEL проводять розрахунки.

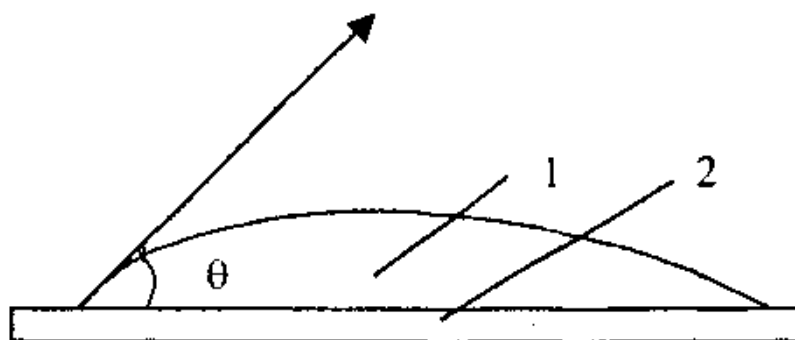


Рисунок 3.6 Визначення крайового кута змочування (θ), град: 1 - сфероїд краплі пеку, 2 - поверхня наповнювача

Отримані результати піддавали статистичному аналізу; результат відображений на рисунку 3.7.

Визначення індексу змочування проводиться при температурах 140, 160 і 200 °С (рис. 3.8) за методикою [206].

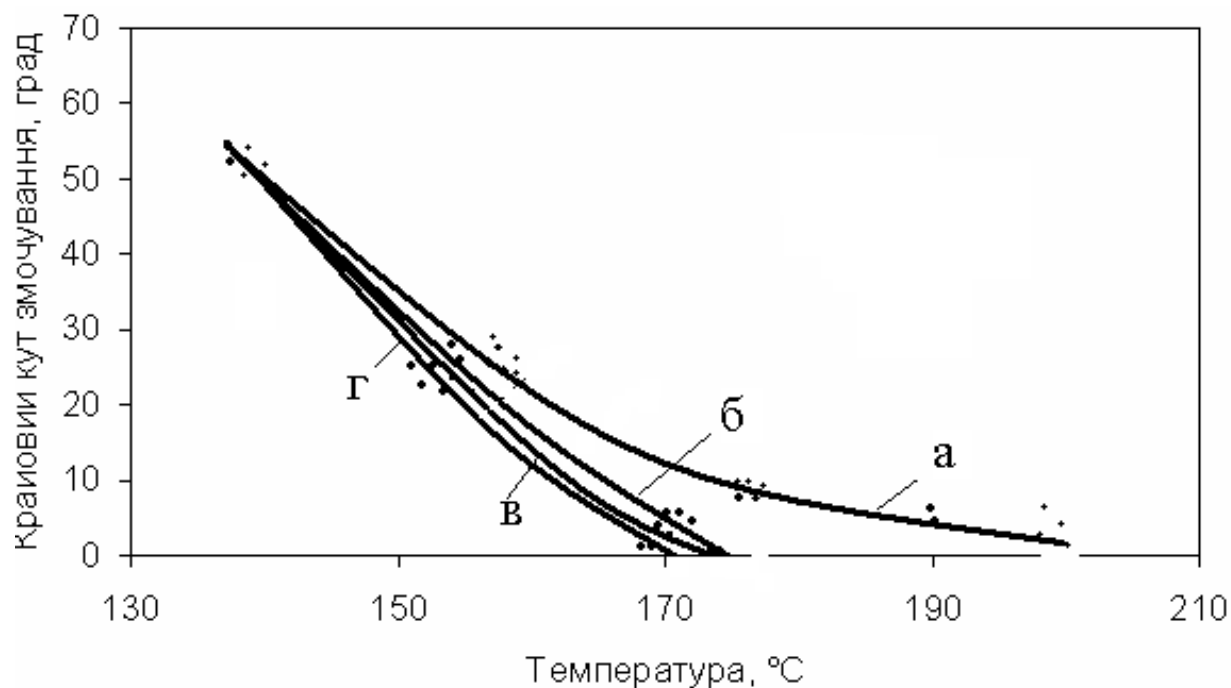


Рисунок 3.7 Крайовий кут змочування пеку а) до термоантрациту та його модифікацій з фенолом (% від маси пеку): б) 0,5 в) 1 г) 1,5.

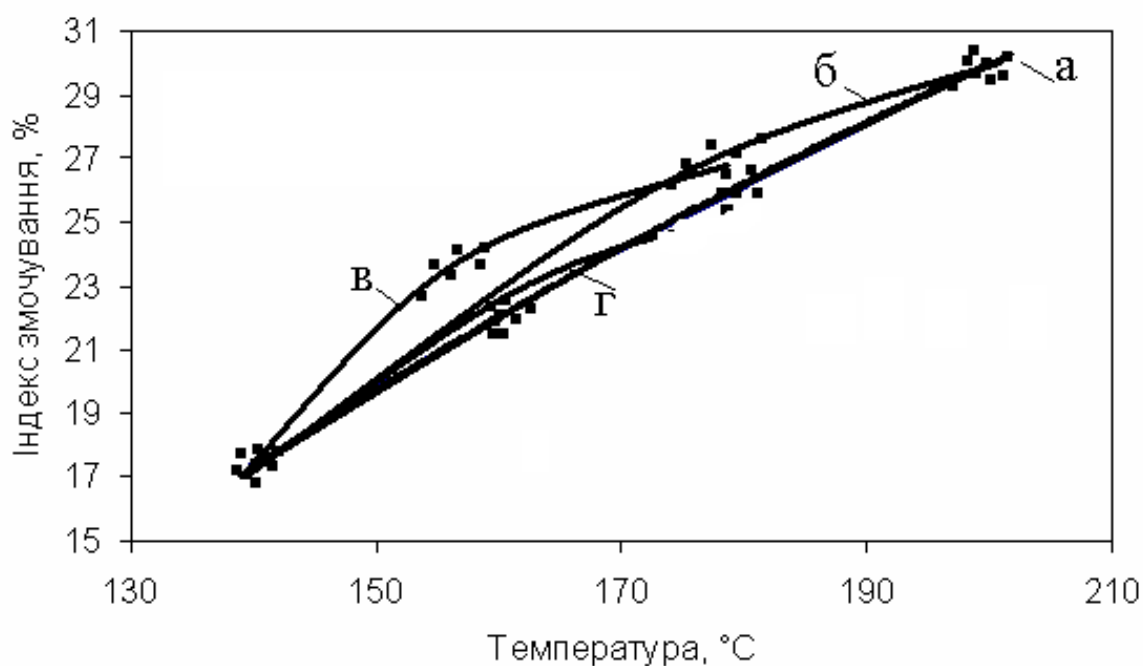


Рисунок 3.8 Індекс змочування пеку а) до термоантрациту та його модифікацій з фенолом (% від маси пеку): б) 0,5 в) 1 г) 1,5

Отримані данні демонструють, що фенол здатен впливати на стан поверхні пеку, пластифікуючи її. Це обумовлює високий індекс змочування та оптимальний крайовий кут змочування. Процес пластифікації можна гіпотетично відобразити наступним чином (рис.3.9).

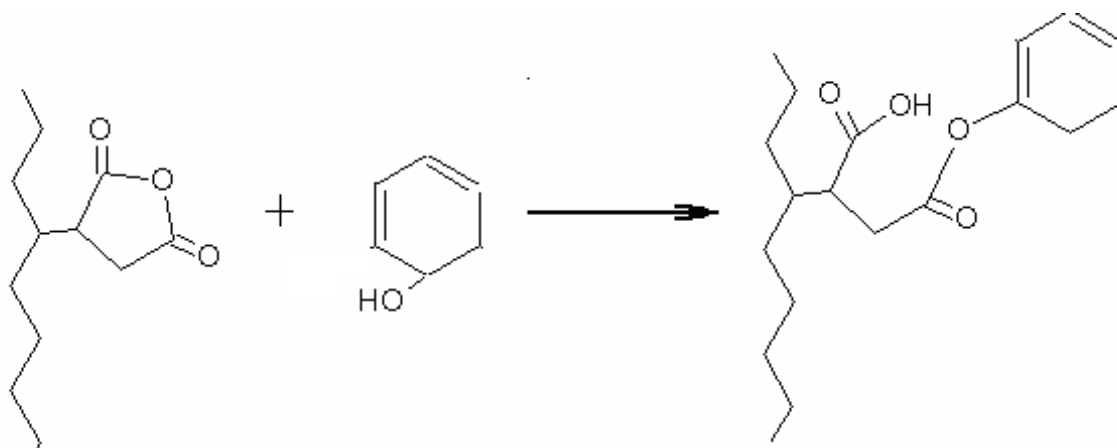


Рисунок 3.9 Гіпотетична схема утворення хімічного зв'язку між функціональними групами фенолу і умовним фрагментом кам'яновугільного пеку

Згідно теорії спікання гетерогенних вуглецевих композицій [207], однією з первинних характеристик формування вуглецевих виробів є реологічна характеристика зв'язуючої речовини. Виходячи з показників реології, можна судити про максимальну сорбцію наповнювачів до пеків, яка формує приграничні межі шару системи «зв'язуюче-наповнювач», де з максимальною швидкістю утворюватиметься кокс. У зв'язку з цим вельми актуально було вивчити вплив парів фенолу на такі важливі показники зв'язуючого, як крайовий кут та індекс змочування. Тому ми намагались встановити взаємний вплив вищенаведених двох показників одночасно.

Використовуючи регресійний метод з оптимізацією розсіювання і апроксимацією отримуємо поліном другого порядку, що характеризується моделлю (рис.3.10). Коефіцієнти регресії в даній моделі дають уявлення про

те, на скільки зміниться значення відгуку, якщо чинники змінити на величину одного інтервалу варіювання.

Самі по собі одиниці варіювання чинників несумірні між собою. Тому коефіцієнти регресії при різних складниках характеризують нахил цієї площини у сторону відповідної вісі.

Аналізуючи коефіцієнти при парних взаємодіях чинників типу $x \times y$, можна сказати, що ефект кожного з них залежить від того, на якому рівні знаходиться інший чинник.

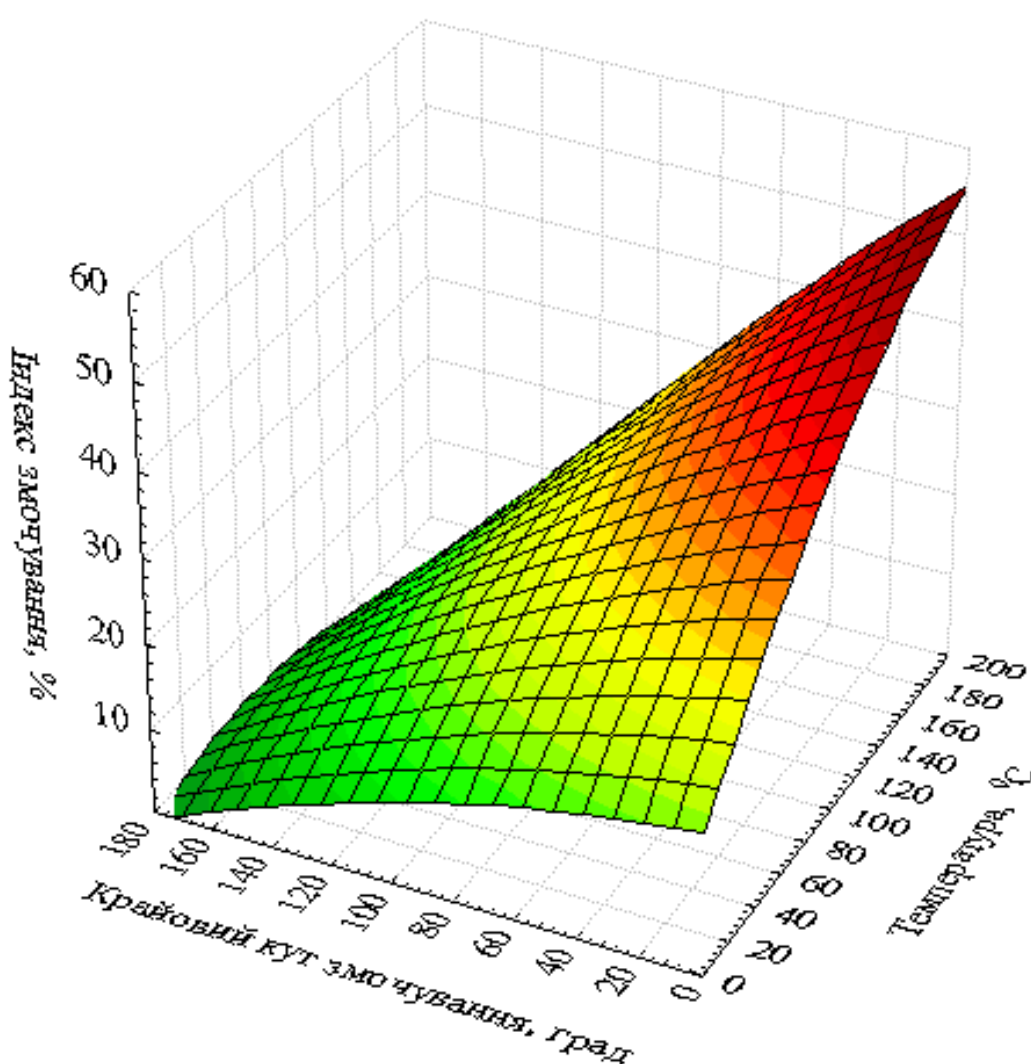


Рисунок 3.10 Взаємозв'язок крайового кута змочування та індексу змочування при температурі розм'якшення зв'язуючого матеріалу

$$Z=16,6982+0,3116 \times x-0,0345 \times y-0,0006 \times x^2-0,0013 \times x \times y-0,0004 \times y^2$$

У загальному випадку наявність позитивної взаємодії двох чинників означає посилення позитивного ефекту одного з них під час переходу іншого з нижнього на верхній рівень незалежно від знаку і величини коефіцієнта регресії другого чинника. Рівняння дає можливість визначити ступінь впливу кожного чинника і їх взаємодії на якість зв'язуючого пеку.

Кам'яновугільні пеки, які піддаються модифікації, можуть утворювати рідиннокристалічні включення, які мають назву мезофазні сфероїди або сфероліти. За своєю структурою ці утворення подібні кристалітам сажі або піровуглецю, а за властивостями вони відносяться до важкографітованих речовин. У даному випадку, мова іде про утворення двомірної впорядкованості атомів вуглецю в рідинній фазі та перехід речовини в проміжне становище – між аморфним та кристалічним.

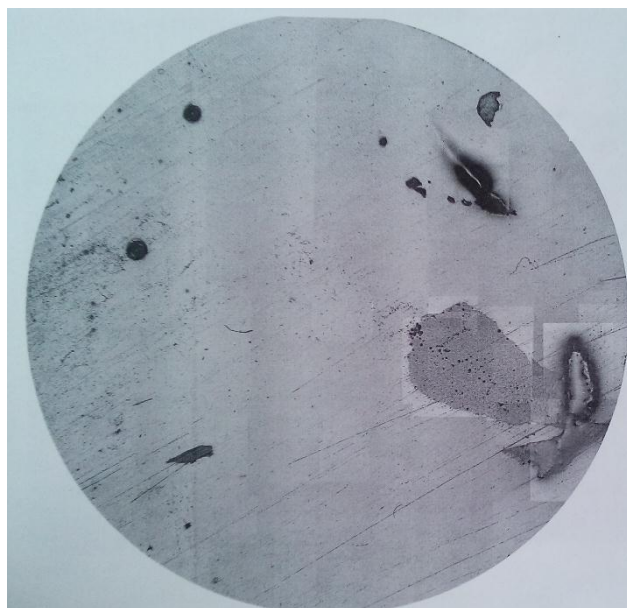
В ході виконання роботи нами була використана методика [220], що розроблена для вітчизняних коксохімічних підприємств, відносно визначення мезофазних утворень в кам'яновугільних пеках.

На рисунках 3.11 та 3.12 наведені фотографії шліфів, що були отримані в ході визначення мезофази.

Світлі та темні включення, що можна побачити на фотографіях, ідентифікуються як бульбашки, зольні включення та частки високовуглецевих фракцій групового складу пеку.

При вивченні шліфу промислового зразку пеку марки В (рис.3.11.а) під мікроскопом були визначені мезофазні включення різного значення. Найбільша кількість мезофазних включень має діаметр 6,5-7,0 значення за шкалою мікроскопу (1 значення = 3,1 мкм). На одному із знімків (рис.3.11.б) можна побачити два сферолітові утворення, діаметр яких складає 17 значень мікроскопу. Загальна кількість мезофази складає 3,1%.

При обробці парами фенолу у кількості 1,5% пеку марки В відбувається зменшення кількості мезофазних утворень (рис.3.12.а) та відповідно розрахункам за методикою їх кількість складає 2,3%. Рисунок 3.12.б характеризує зникнення одного з сферолітових утворень.

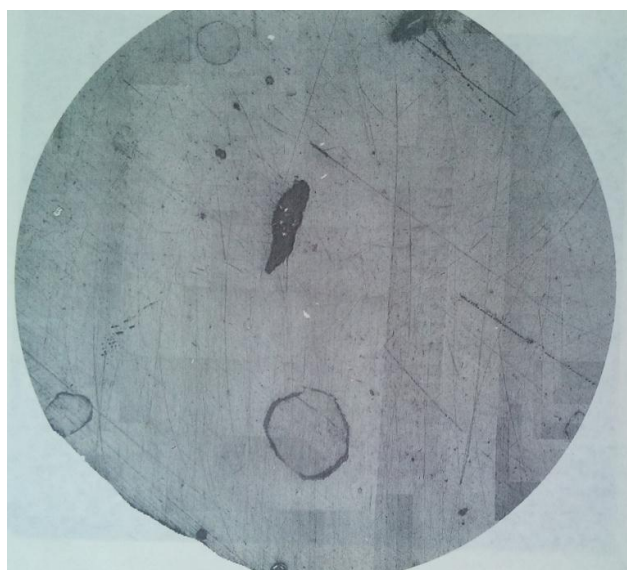


а

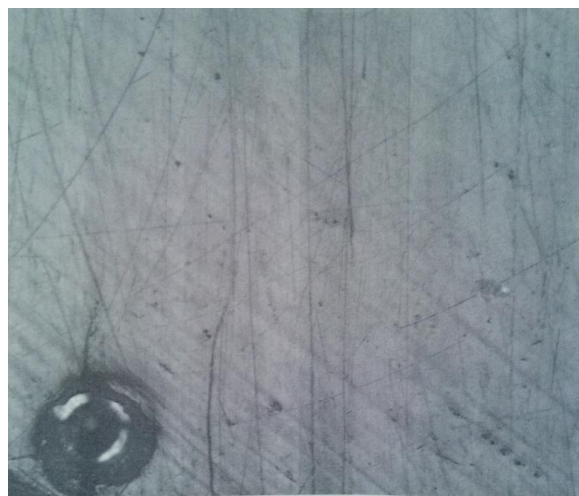


б

Рисунок 3.11 Шліф промислового зразку пеку марки В: а –загальний вигляд ($\times 50$); б – фрагмент панорами мікроструктури ($\times 100$)



а



б

Рисунок 3.12 Шліф промислового зразку пеку марки В модифікованого 1,5% фенолу: а – загальний вигляд ($\times 50$); б – фрагмент панорами мікроструктури ($\times 100$)

Проведений комплекс теоретичних та практичних досліджень дає можливість встановити позитивний вплив фенолу на пластичні властивості

модельної суміші псевдо-пластичної маси та завідомо неспікливого наповнювача і обґрунтовано обрати у якості пластифікатора – фенол.

При технологічному формуванні групового складу шляхом пластифікації базового пеку фенолом, найдієвішими факторами управління цим процесом є кількість добавки та тривалість процесу перемішування. Отримані результати дають можливість подальших досліджень у цьому напрямку. В якості донора фенолів може бути використана смола бурого вугілля (табл.3.3).

Таблиця 3.3

Властивості смол вугілля Дніпровського буровугільного басейну

Найменування показника	Розріз	
	Константинівський	Протопопівський
Густина, d_{20} , кг/м ³	770	800
Загальний вміст фенолів, %	56,0	55,0
Вміст води, %	10,5	11,0
Вміст золи, %	0,08	0,10

Відповідно до науково-дослідної роботи за темою «Дослідження технологій та сировинної буровугільної бази для отримання енерготехнологічних газів і рідкого палива» було досліджено вугілля марки Б Дніпровського буровугільного басейну та Дніпровсько-Донецької западини.

Дніпровський буровугільний басейн складається з Синельниківського, Миронівського та Ново-Олександрійського родовищ, загальні запаси яких становлять близько 1 млрд. т. Запаси Ново-Олександрійського родовища становлять: розріз «Константинівський» - 2,4 млн. т.; розріз «Протопопівський» - 0,4 млн. т.

У Дніпровсько-Донецькій западині придатним для добування є Ново-Дмитрівське родовище, балансові запаси, якого складають ~ 390 млн. т.

В процесі досліджень було визначено, що буре вугілля є стратегічним паливним запасом нашої країни. Воно є дуже перспективним матеріалом для отримання модифікаторів, буровугільних смол, енерготехнологічних газів, рідкого палива та різних хімічних продуктів. Але через те, що родовища бурого вугілля являють собою аномальні пласти, які непридатні для шахтного видобутку, то вони найближчим часом не будуть освоюватися традиційним шахтним способом. Планується тільки підземна газифікація, що значно знизить капітальні витрати на будівництво нових шахт та вуглезбагачувальних підприємств.

Таким чином, було прийняте рішення використовувати смолу коксохімічного виробництва.

3.3 Загальна характеристика кам'яновугільної смоли

У кам'яновугільній смолі ідентифіковано близько 500 сполук [202]. Кам'яновугільна смола по своїй сукупності являє собою складну багатофункціональну фізико-хімічну систему з широким спектром властивостей. Тому прийнято її поділяти на фракції за температурою закипання. Технічні властивості КВС, як товарної продукції, визначаються вимогами відповідного споживача. Так, коксохімічні підприємства отримують КВС наступних марок: А,Б,В,Г (табл.3.4).

КВС проявляє всі властивості, що характерні для дисперсних систем. Дисперсна фаза смоли у вигляді твердих, рідких та газоподібних частинок розташовуються у дисперсійному середовищі, як багатокомпонентній суміші органічних сполук та їх надмолекулярних утворень, що обумовлюють рідинні або в'язкоплинні властивості смоли.

В залежності від умов коксування кам'яновугільна смола циклу газозбірник може вміщувати: 0,7 – 1,6% фенолів та 0,4 – 13% основ. Для

смоли циклу первинних газових холодильників ці показники складають відповідно 1,3 – 4,0 та 0,8 – 3,0% [202].

В таблиці 3.5 наведено перелік сполук, що входять у склад КВС високотемпературного коксування.

Таблиця 3.4

Номенклатура КВС коксохімічних підприємств України [202]

Найменування показника	Норми для марок					
	А		Б		В	Г
	1-й сорт	2-й сорт	1-й сорт	2-й сорт		
Густина, d_{20} , кг/м ³ не.б.	1200	1220	1220	1240	1220	1240
Вміст води, % не.б.	3	4	3	4	4	7
Масова частка речовин, %, нерозчинних: в толуолі в хіноліні	8	11	-	-	-	-
	3	4	-	-	-	-
Умовна в'язкість, Ст, меж	-	-	-	-	2-20	20-40
Масова частка нафталіну, %	-	-	-	-	10	-
Вміст золи, % не.б.	0,08	0,10	0,08	0,10	-	-

Слід зазначити, що у смолі в найбільших кількостях присутні представники ароматичних сполук (табл.3.5), до яких можна віднести бензол, нафталін, антрацен, фенатрен, хрізен, тетрацен. Також присутні і гетероциклічні олігомерні ароматичні сполуки, які мають ароматичний секстет електронів. До них можна віднести: фуран, тіофен, піррол, піридин, індол, хінолін, тіонафтен, бензофуран.

Всі наведені сполуки є електронними аналогами бензолу. У випадку п'ятичленних систем фурана, тіофена та піррола ароматичний секстет з π – електронів утворюється за рахунок атомів вуглецю та 2-х електронів гетероатомів О, S або N. В таблиці 3.6 наведені деякі сполуки смоли та їх дипольні моменти [202].

Таблиця 3.5

Перелік сполук КВС високотемпературного коксування [200]

Найменування компонента	Молекулярна маса	Температура плавлення	Температура кипіння	Масова доля в КВС, %
1	2	3	4	5
Бензол	78	5,5	80,1	0,10-0,30
Толуол	92	-95,0	110,8	0,09-0,14
Піридин	79	-42,0	115,3	0,005-0,05
2-Піколін	93	-69,9	128,0	0,05-0,10
3-Піколін	93	-18,2	144,1	
4-Піколін	93	3,7	145,1	
п-Ксилол	106	13,2	138,0	0,03-0,12
м-Ксилол	106	-47,8	139,0	
о-Ксилол	106	-25,1	144,0	
Мезітілен	120	-44,7	164,7	0,10-0,25
Псевдокумол	120	-43,8	169,3	
Гемімеллітол	120	-25,3	176,0	
γ-коллідін	121		172,0	0,04-0,15
α-коллідін	121	-43,8	179,0	
β-коллідін	121		195,0	
Індан	118	-51,4	177,9	0,2-0,9
Фенол	94	40,9	181,7	0,25-0,40
Інден	116	-2,59	182,4	0,03-0,75
н-Бутілбензол	134	-88,0	183,3	0,06-0,13
О-Крезол	108	30,8	190,6	0,15-0,20
Бензонітріл	92	-12,9	190,7	0,06-0,45
п-Крезол	108	34,7	201,5	0,10-0,18
м-Крезол	108	12,0	202,1	0,12-0,25
2,4-Ксиленол	122	27,0	211,0	0,22-0,35
2,5-Ксиленол	122	74,5	211,0	
2,6-Ксиленол	122	49,0	203,0	
2,3-Ксиленол	122	75,0	218,0	
Нафталін	128	80,3	218,0	8,0-14,0
Тіонафтен	134	32,0	222,0	0,15-0,69
Хінолін	129	-19,5	237,5	0,17-0,60
1-Метілтіонафтен	148	52,0	240,0	0,16-0,18
β-Метілнафталін	142	34,5	241,1	1,5-4,0
α-Метілнафталін	142	-30,8	244,8	
Ізохінолін	129	25,6	242,9	0,17-0,21
Хінальдін	143	-2,0	246,9	
Лепідін	143	0,0	263,0	
Індол	117	52,5	254,7	0,09-0,20

продовження табл.3.5				
1	2	3	4	5
Діфініл	154	71,0	255,9	0,20-0,97
2,6-Діметілнафталін	156	111,0	262,0	0,3-0,7
2,7-Діметілнафталін	156	97,0	262,3	
1,7-Діметілнафталін	156	14,0	262,8	
1,3-1,4-1,8-Діметілнафталін	156	4,2	265,0	
1,6-Діметілнафталін	156	-16,9	265,6	
1,2-Діметілнафталін	156	-3,0	268,5	
1,5-Діметілнафталін	156	82,0	269,1	
2,3-Діметілнафталін	156	104,0	269,2	
Аценафтен	154	95,0	277,5	1,0-3,1
Діфеніленоксид	168	86,5	287,0	0,5-2,20
Флуорен	166	115,0	297,9	1,0-3,0
3- Метілфлуорен	180	88,0	315,5	0,3-0,6
2- Метілфлуорен	180	104,0	317,5	
1- Метілфлуорен	180	87,0	318,0	
Діфениленсульфід	184	97,0	332,0	0,3-0,5
Фенатрен	178	100,5	340,2	3,4-4,9
Антрацен	178	216,6	342,6	0,9-1,4
Карбазол	167	245,0	353,0	1,2-2,9
1-Метілантрацен	192	85,5	356,0	0,5-0,6
2-Метілантрацен	192	202,0	358,6	
Метілфенантрен	192	119,0	358,6	2,0-2,1
2,6-Діметілантрацен	206	250,0	~370,0	0,7-0,74
2,7-Діметілантрацен	206	241,0	~370,0	
Флуорантен	202	110,0	384,0	0,5-4,3
Пірен	202	150,0	394,0	0,3-3,3
Бензфлуорантен	226	149,0	431,8	2,2-2,5
Хрізен	228	252,0	441,0	0,4-3,5
Перілен	252	270,0	460,0	0,2-0,3
1,2-Бензпірен	252	177,0	493,0	0,3-0,6
3,4-Бензпірен	252	176,0	495,0	0,6-1,0
1,2-Бензоперілен	276	278,0	500,0	0,2-0,55
Піцен	278	364,0	518,0	1,3-2,2
Коронен	300	431,0	535,0	0,3-1,1

Сполуки смоли можна розташувати відповідно до зменшення дипольного моменту наступним чином: азотвмісні → аценафтен → кисеньвмісні → 2,3-діметилнафталін → інден → тіонафтен → 2,7-діметілнафталін → флуорен → індан → монометілнафталіни → бензольні

вуглеводні. Для інших дипольний момент практично дорівнює нулю, оскільки електростатичні сили орієнтують молекули так, що їх потенційна енергія має мінімальне значення. Але тепловий рух може змінювати цю енергію, і тому енергетичний стан подібних молекул залежить від температури.

Таблиця 3.6

З'єднання кам'яновугільної смоли та їх дипольні моменти

Сполуки	Дипольні моменти 10^{-30} Кл×м	Сполуки	Дипольні моменти 10^{-30} Кл×м
Бензонітріл	13,01	Діфеніленоксид	2,94
2-Піколін	5,80	Інден	2,23
3-Піколін	7,67	Тіонафтен	2,07
4-Піколін	8,67	β -Метілнафталін	1,47
Піридин	7,34	α -Метілнафталін	1,23
Ізохінолін	8,34	2,3-Диметілнафталін	2,30
Індол	7,94	2,7-Диметілнафталін	1,80
Хінолін	7,20	Флуорен	1,77
Карбазол	6,97	Індан	1,77
Аценафтен	5,24	Мезитилен	1,00
о-Крезол	4,70	Псевдокумол	1,00
м-Крезол	5,14	Фенатрен	<0,67
п-Крезол	5,24	Гемімеллітол	0,33
2,3-Ксиленол	4,17	Бензол	0,00
2,4-Ксиленол	4,67	Нафталін	0,00
2,5-Ксиленол	5,10	Дифеніл	0,00
Фенол	4,67	Антрацен	0,00

Найбільш загальними та універсальними силами міжмолекулярної взаємодії є дисперсійні. Вони пов'язані з енергією іонізації молекул та їх поляризацією, а також з утворенням резонансних дипольних молекул. Для деяких з'єднань смоли потенціал іонізації відповідає наступним значенням [202], еВ: бензол 9,24; діфеніл 8,30; нафталін 8,12; аценафтен 7,77; антрацен 7,38; бензонітріл 9,71; фенол 8,50; п-крезол 8,24; хінолін 8,62; β -піколін 9,02; 2,6-лутідін 8,85.

Аналіз деяких аспектів реакційної здатності представників різних класів органічних сполук кам'яновугільної смоли розкриває неоднозначні можливості оцінки вкладу їх властивостей в процес модифікації щодо складних гетерогенних систем. Це важко зробити, оскільки практично неможливо оцінити весь спектр взаємодії між сполуками смоли та макромолекулами вугілля, не використавши допущення та обмеження, щоб для цілей нашого дослідження забезпечити можливість прогнозу ефекту від модифікації.

3.4 Дослідження властивостей кам'яновугільної смоли та визначення її впливу на гетерогенні системи

Вихід кам'яновугільної смоли залежить, головним чином, від складу шихти, конструкції коксових печей, стану пічного фонду, умов коксування тощо. Для більшості коксівного вугілля Донецького басейну з виходом летких речовин 18-30 % вихід кам'яновугільної смоли може бути оцінено за формулою [200]:

$$X = - 18,36 + 1,53 V^{daf} - 0,026(V^{daf})^2 \quad (3.12)$$

де x – вихід КВС;

V^{daf} – вихід летких речовин щодо сухого беззольного стану палива.

При однакових термічних умовах головним чинником процесу утворення складових смоли є метаморфізованість викопного вугілля. Якщо проаналізувати вихід смоли з пісного вугілля відносно довгополум'яного, то в цілому спостерігається її зменшення. В таблиці 3.7 наведені отримані данні по виходу коксу та основних хімічних продуктів коксування із індивідуального вугілля різної стадії метаморфізму, отриманих в шахтній печі за методом класичного коксування (див. гл. 2).

Таблиця 3.7

Результати коксування індивідуальних марок вугілля

Вугілля	Марка	V^{daf} , %	Вихід смоли, %	Вихід коксу, %
1	Д	41,3	8,5	51,2
2	ДГ	40,2	8,7	51,3
3	Г	39,5	7,5	53,0
4	ГЖО	29,4	7,6	63,0
5	Ж	28,6	6,1	65,3
6	КЖ	23,2	3,8	73,0
7	К	22,2	3,30	74,5
8	ПС	20,3	3,2	76,5
9	СС	18,2	1,4	80,4
10	П	14,1	1,2	84,7

Загалом вихід смоли із кам'яного вугілля знаходиться у межах від 1 % до 8 %. Компонентний склад смоли залежить від метаморфізованості вугілля, яке було використане, та обумовлює властивості отриманої смоли (Табл. 3.8).

Таблиця 3.8

Якість смоли в залежності від метаморфізованості вугілля

Найменування показника	Марка вугілля:			
	Д	ДГ	Г	ГЖО
Густина, d_{20} , кг/м ³	1070	1120	1150	1180
Загальний вміст фенолів, %	44,4	43,4	30,0	15,5
Вміст води, %	5,5	4,5	4,5	4,0
Вміст золи, %	0,06	0,05	0,05	0,10
Вихід % фракцій, які википають у межах температур, °С				
До 180 (легка)	3,40	3,10	3,00	1,40
180 – 200 (фенольна)	12,65	12,05	11,40	3,55
200 – 230 (нафталінова)	17,10	17,40	15,40	12,00
230 – 300 (поглинальна)	16,55	17,00	17,00	12,50
300 – 360 (антраценова)	15,00	15,00	16,50	20,00
> 360 (пек)	35,30	35,45	36,70	50,55

З таблиці 3.7 можна побачити, що вихід фенольної фракції і вміст фенолів у КВС залежать від ступеню метаморфізму вугілля: з підвищенням ступеня метаморфізму кількість фенольних сполук в КВС зменшується. Тому для подальших досліджень нами було обране малометаморфізоване вугілля марки ДГ.

Для моделювання процесу модифікації в системі «зв'язуюче-наповнювач» нами була отримана з вугілля марки ДГ проба кам'яновугільної смоли наступної характеристики: густина, d_{20} , кг/м^3 – 1120; вміст води, % – 5,5; масова доля α -фракції, % – 3,6; масова доля α_1 -фракції, % – 2,0; вміст золи, % – 0,07.

Смола була відібрана для дистиляції при різних температурах на лабораторній установці за методикою [208], що використовується для порівняльного аналізу різних смол (мідна колба, завантаження 300 г). Дані щодо виходу фракцій, які википають у межах температур 180 - 360 °С, наведені в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9

Вихід фракцій смоли з двох паралельних проб вугілля марки ДГ

Найменування показника, °С	Середньозважені проби смоли	
	1	2
До 180 (легка)	2,10	2,10
180 – 200 (фенольна)	12,65	12,05
200 – 230 (нафталінова)	11,40	12,00
230 – 300 (поглинальна)	16,50	17,00
300 – 360 (антраценова)	15,00	14, 35
> 360 (пек)	40,35	41, 00
Втрати	2,00	1,50

Відомо, що феноли КВС в значнішій мірі, ніж інші сполуки, беруть участь в утворенні складних молекулярних комплексів – азеотропних сумішей [209]. Азеотропна суміш – це суміш двох або більше рідин, склад якої не змінюється при кипінні, тобто суміш з рівністю складів рівноважних

рідкої і парової фаз. Такі суміші не піддаються розділенню методом термічного фракціонування. В їх утворенні беруть участь практично всі класи сполук КВС, але перше місце займають феноли. Так, наприклад, методом ІК – спектроскопії на модельних сумішах Ковальовим Є.Т. було вивчено взаємодію фенолів з деякими ароматичними вуглеводнями [200].

Є.Т. Ковальовим встановлено, що в спектрах бінарних сумішей утворюється смуга 3550 см^{-1} , яку не можна побачити в спектрах індивідуальних речовин фенолів та ароматичних вуглеводнів. Утворення даної смуги характеризується хімічним зв'язком протона групи OH фенолу з π – електронами ароматичного кільця вуглеводнів.

Аналіз отриманих даних дає змогу зробити висновок, що в процесі модифікації модельної суміші парами КВС можливо утворення не менш 50 азеотропних бінарних систем між ароматичними вуглеводнями та фенолом і його гомологами. Це уповільнить википання ряду ароматичних вуглеводнів, що обумовить безпосередню їх участь в утворенні пластичної маси з ОМВ.

В таблиці 3.10 наведено склад фенольної фракції, що була отримана із смоли вугілля марки ДГ.

Дуже важливо адекватно змодельювати вплив добавки на реологічні властивості пеку. Тому процес модифікації проводили за методикою, що наведена в розділі 2.

У холодну піч (СНОЛ) вставляється реторта (рис 2.1) з фенольною фракцією смоли, що отримали з вугілля марки ДГ. Кількість фракції від сухої маси пеку складає 10% (100г), 15% (150г) та 20% (200г).

Електродний пек марки В нагрівається в реторті муфельної печі (рис. 3.4) у кількості 1000 г до розплавленого стану ($t = 140\text{--}170^\circ\text{C}$). Після цього реторти шахтної та муфельної печей (рис. 3.4 трубка №2) з'єднуються гумовим шлангом. Використовується швидкісний нагрів фенольної фракції ($20^\circ\text{C}/\text{хв.}$), що знаходиться у печі СШОЛ, до кінцевої температури $400 \pm 10^\circ\text{C}$. При цьому леткі продукти за рахунок свого парціального тиску барботують крізь пековий розплав. Процес відбувається з термічною витримкою

протягом 2 годин, після чого дослідження закінчується і модифікований пек охолоджується в реторті муфельної печі до температури довкілля.

Таблиця 3.10

Склад фенольної фракції з двох паралельних проб вугілля марки ДГ

Найменування фракції	Масова доля компонентів, % від загальної кількості фенолів	
	1	2
Фенол	21,9	22,1
о-Крезол	8,6	8,8
м-Крезол	11,0	12,0
п-Крезол	7,7	8,0
о- Етилфенол	0,4	0,7
2,5-Ксіленол	2,8	3,0
2,4-Ксіленол;3,5-Ксіленол;3-Етилфенол	11,0	11,2
2,6-Ксіленол	3,0	2,5
2,3-Ксіленол	0,9	1,0
2,3,5-; 2,4,5-; 2,4,6-Триметилфенол	1,5	1,7
α - Нафтол	1,0	0,9
β - Нафтол	0,5	1,0
Не ідентифіковані	29,7	27,1

Дослідження впливу фенольної фракції, що була отримана із смоли вугілля марки ДГ, на термохімічні перетворення модельної речовини – пеку проводили з використанням стандартизованих методів (див. розділ 2).

Груповий склад та температура розм'якшення модифікованого пеку, наведені в таблиці 3.11.

Враховуючи те, що пари ФФ при структурно-груповому аналізі впливають на синтез β -фракції, можна розрахувати відносні зміни у співвідношенні фракцій пеку при його термічній обробці без модифікатора та після проведення процесу модифікації.

Результати впливу ФФ на зміну групового складу модельної речовини – пеку наведені у таблиці 3.12.

Таблиця 3.11

Груповий склад та температура розм'якшення модифікованого пеку

Кількість смоли, % від маси пеку	Вміст фракцій, %			t, °C
	α	β	γ	
10	37,0	30,9	33,2	65
15	35,3	31,9	32,8	63
20	34,7	32,9	32,4	60

Таблиця 3.12

Вплив ФФ на зміну групового складу дослідного пеку

Кількість смоли, % від маси пеку	Зміна вмісту фракцій, %		
	$\Delta\alpha$	$\Delta\beta$	$\Delta\gamma$
10	-1,2	0,2	1,4
15	-1,2	1,2	0,2
20	-1,2	0,4	0,8

Висока реакційна здатність ФФ смоли, отриманої із вугілля ДГ, впливає на хід термохімічних перетворень пеку. Введення – 10, 15 та 20 % ФФ смоли до пеку ініціює процеси пластифікації найбільш висококонденсованих сполук – α -фракції – та збільшення низькомолекулярних β - і γ -фракцій, тобто відбувається процес, який і можна назвати модифікація.

Подальші дослідження відбувалися з використанням неспікливого компоненту – термоантрациту за методикою брикетування ТГК (розділ 2). Результати наведені в таблиці 3.13.

Таблиця 3.13

Механічні властивості брикетів

№	Пек %	Маса сирого брикету, г	Вихід сирих брикетів від наважки, %	Маса брикету після термообробки г	Вихід брикетів після термообробки %	Маса брикету після барабану, г	Вихід брикетів після барабану, %
Пек 25% + Термоантрацит 75%							
1	25	18,3	91,5	17,1	85,5	15,1	75,5
2	25	19,2	96,0	17,7	88,5	14,6	73,0
середнє		18,75	93,75	17,4	87,0	14,8	74,3
Модифікований пек (10% ФФ) 25%+ Термоантрацит 75%							
1	25	18,1	90,5	116,8	84,0	15,0	75,0
2	25	16,9	84,5	15,9	79,5	14,0	70,0
3	25	18,9	94,5	17,7	88,5	16,1	80,5
4	25	19,2	96,0	18,1	90,5	17,1	85,5
5	25	18,0	90,0	15,5	77,5	11,5	77,5
Модифікований пек (15% ФФ) 25%+ Термоантрацит 75%							
6	25	18,6	93,0	17,6	88,0	15,4	77,0
7	25	16,2	81,0	14,9	74,5	13,5	67,5
8	25	19,3	96,5	18,1	90,5	16,3	81,5
9	25	19,0	95,0	17,9	89,5	16,3	81,5
10	25	18,8	94,0	17,6	88,0	16,1	80,5

Маса брикету складала 100 %, з яких 75 % - це термоантрацит, а у якості зв'язуючого був використаний пек та його модифікації у кількості 25 %. Визначення впливу ФФ на питомий електроопір брикетів проводилося

за стандартною методикою для вуглецевих речовин. Результати наведені в таблиці 3.14.

Таблиця 3.14

Питомий електроопір вуглецевих брикетів (%)

Брикет, %	Питомий електроопір, $\text{Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$
Пек 25 + Термоантрацит 75	0,770
Модифікований пек (10 % ФФ) 25 + Термоантрацит 75	0,700
Модифікований пек (15 % ФФ) 25 + Термоантрацит 75	0,650
Модифікований пек (20 % ФФ) 25 + Термоантрацит 75	0,600

За даними таблиці 3.14 можна зробити наступний висновок: при модифікації електродного пеку марки В відбувається позитивний вплив на його спікливу частину. Пари ФФ проходячи крізь шар розплавленого пеку, сприяють процесу, який обумовлює його пластифікацію, що позитивно відображається на властивостях дослідних брикетів. Виходячи з одержаних реологічних властивостей щодо модифікованої модельної системи можна сказати, що обробка парами ФФ змінює характер хемосорбційних процесів, взаємодії із зв'язуючим пеком і, найвірогідніше, це буде відображатись на формуванні структури вуглецевого залишку (рис.3.13).

Так, на кривій ДТА (б) композиції пеку (25%) з термоантрацитом (70%) та модифікованим пеком (10 % ФФ) період знаходження вуглецевої маси в пластичному стані у порівнянні з не модифікованим пеком (а) збільшується з 230 – 255 °С до 220 – 260°С, а додавання модифікатору в кількості до 10 % (в) викликає зсув цього періоду при температурі 215°С.

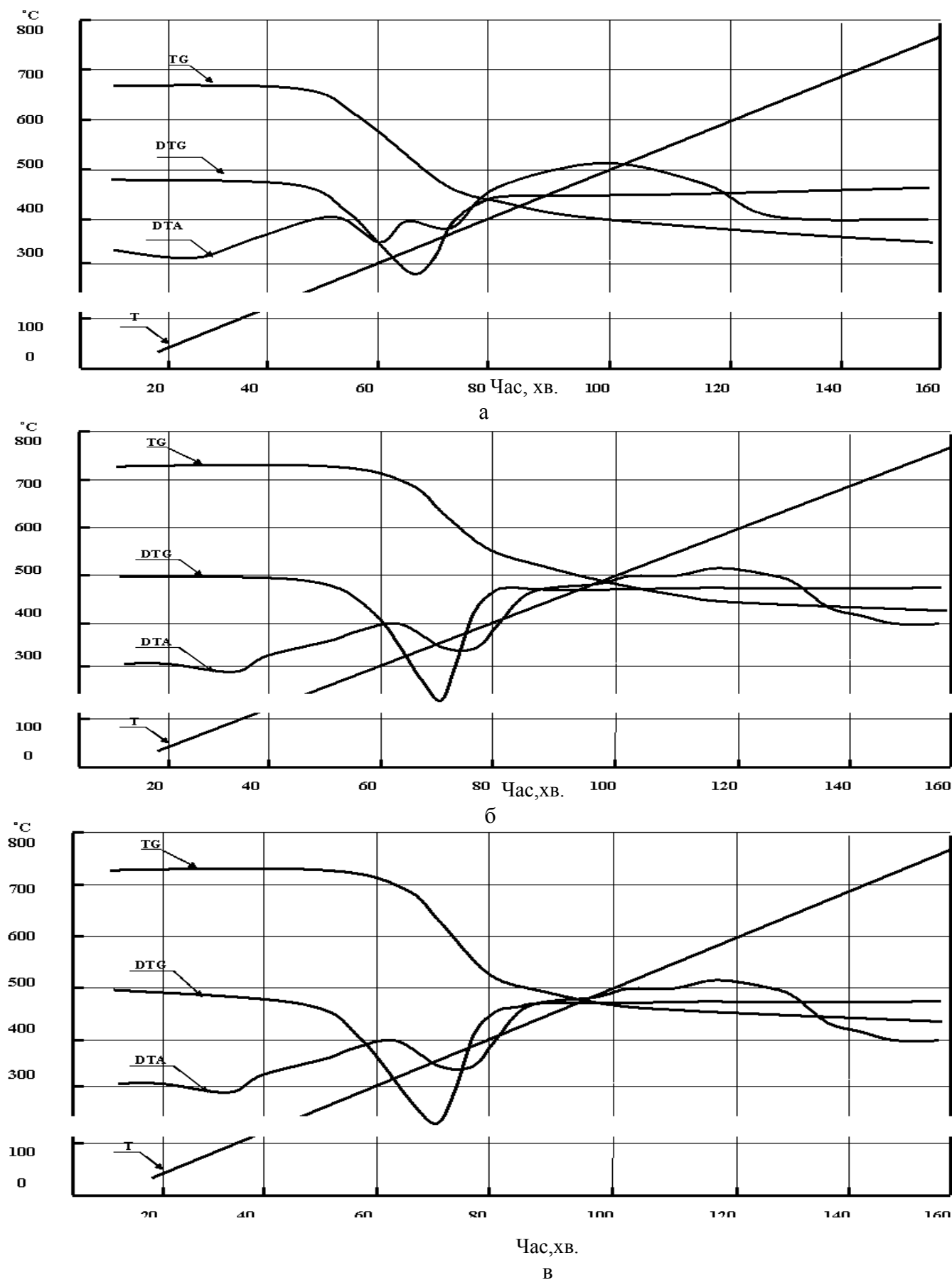


Рисунок 3.13 Термограми вуглецевих мас (а) еталонна та модифіковані параами ФФ: (б) – 10 %, (в) – 15 %

Факт збільшення періоду перебування вуглецевої маси в пластичному стані, якщо його порівняти з меншими втратами маси, говорить про стабілізацію утворених фрагментів первинної пекової структури за рахунок пластифікації пеку ФФ, що була отримана із смоли вугілля ДГ. Таке припущення підтверджується кривою ДТА.

На першій стадії до температури початку деструкції, згідно кривій ДТА, втрата маси менше, ніж на початковій стадії, а швидкість втрати нижча. На другій стадії перетворень швидкість втрати маси дослідних вуглецевих мас більше, ніж на початковій стадії. На третій і четвертій стадіях швидкість знов знижується, хоча втрата маси на цих стадіях переважає. Обробка термограм початкової і дослідних вуглецевих мас проводилося за методикою [171, 210], результати зведені в таблицю 3.15 та 3.16.

Таблиця 3.15

Термографічні характеристики карбонізації вуглецевих мас

Найменування	Температурний інтервал, °С				Швидкість втрати маси у даному інтервалі, %				Втрата маси, %
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
Початкова	230 - 250	250 - 460	460 - 550	550 - 885	8,20	40,50	32,00	21,10	42,20
Модифікована 10 % ФФ	210 - 265	265 - 465	465 - 550	550 - 885	7,50	34,00	33,50	23,70	42,15
Модифікована 15% ФФ	205 - 270	270 - 470	470 - 560	560 - 885	8,00	38,20	36,20	25,90	41,98

Оцінюючи результати досліджень по модифікації електродного пеку, можна констатувати, що на приконттактних ділянках вуглецевого матеріалу і модифікаторів виникає нова поверхня, що змінює ліофільно-ліофобні властивості наповнювача, що підтверджують кінетичні характеристики (табл. 3.16).

Кінетичні дослідження включали вимір швидкості реакції і розгляд факторів, що впливають на цей процес. Найбільш важливим параметром є енергія активації (E) процесу у точці перегину. Отримані дані, які зумовлені кінетичними дослідженнями, характеризують, що енергія активації процесу з веденням добавки збільшується та має максимальне значення при додаванні 15% ФФ $E = 56,10$ кДж/моль. Показник порядку процесу залишився на тому ж рівні, але показник частки речовин у точці перегину встановлює стабілізацію утворених фрагментів первинної пекової структури, що спостерігається утворенням більшої кількості пластичної маси.

Таблиця 3.16

Кінетичні характеристики термограм карбонізації вуглецевих мас

Найменування	Температура у точці перегину, °C	Частка не розкладеної речовини у точці перегину, $c_{\text{пер}}$	Показник порядку процесу, n	Енергія активації E , кДж /моль
1	2	3	4	5
Початкова	325	0,468	2	52,60
Модифікована 10 % ФФ	340	0,580	2	54,72
Модифікована 15% ФФ	365	0,578	2	56,10

Підтвердженням висунутої гіпотези може стати збільшення швидкості втрати маси (крива DTG) в момент максимального газоутворення. На підставі виконаних досліджень механізм карбонізації вуглецевих мас в процесі термічного нагріву можна уявити з двох точок зору.

З одного боку, ФФ до переходу пеку у в'язко-текучий стан полегшує процес зближення його макромолекул і розширює температурний інтервал карбонізації між розплавленим зв'язуючим та твердим наповнювачем за рахунок процесів адгезії, когезії, аутогезії, що обумовлюється реологічними властивостями та плинністю пеку. З іншого боку, пари ФФ за рахунок

пластифікації сприяють утворенню комплексів, які змінюють температури пароутворення деяких ароматичних вуглеводнів – компонентів β - і γ -фракцій, сприяючи їх збільшенню, що обумовлює утворення стійкішого –С–С–секстету в системі «зв’язуюче-наповнювач». При цьому зростає спікливість системи «пек-термоантрацит».

Для підтвердження висунутої теорії модифікації піддавали 7 варіантів дослідних зразків (табл. 3.17), що відрізняються між собою вмістом ФФ. Кожна модельна суміш, мала меншу схильність до сегрегації (Табл. 3.18), яка при використанні маси №2 істотно знизилась (відносно базової).

Таблиця 3.17

Склад дослідних зразків

Компоненти	Склад модельної суміші, %						
	1 ¹	2	3	4	5	6	7
Термоантрацит, гран. склад, мм:	75	75	75	75	75	75	75
-16 +6	20	20	20	20	20	20	20
-6 +0,063	25	25	25	25	25	25	25
менш +0,063	30	30	30	30	30	30	30
Електродний пек	25	25	25	25	25	25	25
Вміст ФФ	-	5	10	15	20	25	30

¹ - базова модельна суміш

Додавання модифікатора веде до отримання системи з щільнішою структурою (густиною), що обумовлює підвищення механічних характеристик дослідних зразків та зниження ПЕО. Проте при введенні 20% модифікуючої добавки відбувається перенасичення зв'язуючого низькомолекулярними речовинами, що створює при карбонізації модельної суміші збільшення технічного показника - вихід летких речовин на 6%. Подібне явище супроводжується появою поруватості та тріщин у вуглецевому тілі коксу. Тому подальші дослідження були спрямовані на встановлення позитивного ефекту модифікації парами фенолів газового

вугілля. Процес проводили в шахтній печі із спеціально обладнаною ретортою (див. розділ 2).

Таблиця 3.18

Показники властивостей дослідних зразків

Найменування показників	ТУ У 14-10-023-98	Номер складу модельної суміші						
		1	2	3	4	5	6	7
Вміст летких речовин, %	12 - 18	12	12	14	14	16	16	18
Механічна міцність, МПа	не менш 1,76	2,8	3,1	3,4	3,4	2,9	3,0	3,0
Питомий електроопір, Ом·мм ² /м	не більш 80	75,5	75,5	71,6	71,7	74,5	74,7	74,8
Схильність маси до сегрегації, мм/год	-	24,0	16,8	22,0	22,3	22,8	23,5	24,0
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м град	2,2-2,8	2,20	2,25	2,60	2,60	2,50	2,20	2,20
Поруватість, %	16,0-22,6	22,5	18,0	18,6	18,8	22,3	22,8	23,6

Досліджували базове та модифіковане газове вугілля. У якості модифікатора були використані: - кам'яновугільна смола з вугілля марки ДГ (табл. 3.9) та її фенольна фракція (табл. 3.10). У таблиці 3.19 приведені матеріальний баланс процесу коксування базового газового концентрату (1), його ж, модифікованого 10 % КВС (2) та її фенольною фракцією (ФФ) у кількості 5 % (3).

Результати шахтного коксування підтверджують вплив КВС на ОМВ марки Г. Спостерігається приріст вуглецевого залишку і зниження виходу коксового газу та відбувається деякий перерозподіл відносно виходу хімічних продуктів коксування. Що стосується 5 % ФФ, то цей варіант характеризує складові фенольної фракції смоли, як речовину, що в процесі модифікації більшою мірою обумовлює позитивний вплив на ОМВ марки Г.

Таблиця 3.19

Матеріальний баланс процесу коксування базового газового концентрату (1), його ж, модифікованого 10% КВС (2) та 5% ФФ (3)

Найменування	Вихід продуктів					
	1		2		3	
	г	%	г	%	г	%
Початкові матеріали						
Сухе вугілля	18,5	91,9	19,2	96,0	19,5	97,5
Аналітична волога	1,5	8,1	0,8	4,0	0,5	2,5
Разом	20	100	20	100	20	100
Продукти						
- кокс	14,33	71,65	15,45	77,25	16,00	80,00
- смола	0,85	4,25	0,80	4,00	0,70	3,50
- аміак	0,07	0,35	0,07	0,35	0,07	0,35
- загальна вода	0,86	4,30	0,80	4,00	0,70	3,50
- сірковуглець	0,15	0,75	0,16	0,80	0,16	0,80
- вуглекислий газ	0,07	0,35	0,06	0,30	0,06	0,30
- ненасичені вуглеводні	0,18	0,90	0,18	0,90	0,18	0,90
- сирий бензол	0,16	0,80	0,15	0,75	0,16	0,80
- коксовий газ	3,33	16,65	2,33	11,65	1,97	9,85
Разом	20	100	20	100	20	100

Таким чином, отримані дані щодо модифікації системи «зв'язуюче-наповнювач» досить переконливо вказують на позитивний вплив фенольних сполук КВС, як перспективної багатофункціональної речовини, з використанням якої можна впливати на властивості пластичної маси, реологічні властивості, спікливість та спікливу здатність макромолекулярної матриці та мобільної складової модельної суміші. Також в процесі досліджень було встановлено вплив КВС та ФФ на вихід хімічних продуктів та коксового залишку при проведенні шахтного коксування базового і модифікованого газового вугілля. Отримані результати визначають збільшення виходу коксу на 4,1 % під дією випарів КВС -10 %, та 5,6 % під дією випарів фенольної фракції у кількості 5 %.

Проте, КВС – це один з найвисоколіквідніших продуктів коксохімічного виробництва. Тому переробка фракцій КВС в Україні орієнтована на отримання багатотоннажних технічних продуктів для багатьох країн світу, в тому числі Європейського Союзу. Зараз в Україні складається ситуація, коли існує дефіцит КВС і можливість її використання у якості модифікатора викликає сумніви. Але слід зазначити, що балансові запаси вугілля України (на стан 01.01.2009 р.) складають: категорії А+В+С1 – 44925,4 млн. т, категорія С2 – 11338,8 млн. т, позабалансові запаси оцінюються в 17419,2 млн. т. Балансові запаси категорії А+В+С1 представлено наступними марками вугілля: Д – 29 %; ДГ – 15,1 %; Г – 17,9 %; А – 13,8 %; Ж – 5,9 %; К – 4,5 %; ПС – 2,1 %.

Істотна частина запасів вугілля основних басейнів України – це газові малометаморфізовані слабкоспікливі марки, які використовуються у складі шихти для коксування лише у кількості до 20-35 % [71]. Збільшення частки малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля у складі шихти є необхідним. Через дефіцит жирного і коксового вугілля гостро стоїть питання про оптимізацію сировинної бази коксування України [211]. Разом із цим постійна необхідність зниження питомих витрат доменного коксу на виплавку чавуну, із доведенням їх до 380 кг/т продукції, вимагає значного поліпшення міцносних характеристик за показниками М25 і М10, відповідно до рівня >90 і ≤ 6 %.

Отримання коксу необхідної якості можливе за умов, коли шихта для коксування буде вміщувати понад 50 % середньометаморфізованого вугілля марок Ж та К [212]. Виходячи з цього, перспективним напрямком, що дозволить зберегти об'єм виробництва і якість доменного коксу, є модифікації вугілля і шихти. Процес необхідно організовувати з урахуванням світових тенденцій і сучасних технологічних підходів, що надасть можливість визначити подальший спектр проведення експериментів у цьому напрямку.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Теоретично обґрунтована концепція розуміння двокомпонентної молекулярної структури ОМВ. Відповідно до концепції для моделювання процесу модифікації кам'яного вугілля нами була використана система подібного типу «зв'язуюче-наповнювач», яка складалася з «мобільної» складової – кам'яновугільного пеку та макромолекулярної матриці – термоантрациту.

2. Проведено аналіз існуючих способів модифікації пеку, який дозволив виділити декілька груп методів спрямованої зміни його властивостей. Встановлено, що більш перспективними є методи, спрямовані на зміни властивостей пеку з використанням поверхнево-активних речовин. Метою введення пластифікаторів та поверхнево-активних речовин є покращення реологічних властивостей пеків. У якості пластифікаторів можливо використовувати олеїнову кислоту та феноли.

3. Комплекс теоретичних та практичних досліджень надав можливість встановити позитивний вплив фенолів на пластичні властивості модельної речовини. Пластифікація фенолами впливає на процес формування групового складу пеку та пластифікацію α -фракції.

4. Аналіз деяких аспектів реакційної здатності різних класів органічних сполук продемонстрував, що в якості донора фенолів можна використати смолу коксохімічного виробництва або її фенольну фракцію. Сукупність позитивних факторів модифікації вказує на доцільність подальших досліджень у цьому напрямку.

5. Встановлено, що ФФ до переходу пеку у в'язко-плинний стан полегшує процес зближення його макромолекул за рахунок пластифікації. Виникаючий адсорбційний шар пеку є в деякому роді бар'єром або поглиначем, оскільки барботування парів ФФ відбувається в пековий розплав, який затримує складові ФФ і частково розчиняє їх в собі. Пари ФФ за рахунок пластифікації збільшують концентрацію певних компонентів в

паровій фазі під дією свого парціального тиску, що гальмує їх випаровування з рідкої фази та сприяє утворенню стійкішого –С-С– секстету. При цьому знижується в'язкість пеку, що в свою чергу повинне інтенсифікувати змочування, адсорбцію, адгезію, впливаючи на спікливу здатність системи «зв'язуюче – наповнювач» в цілому.

6. Отриманні дані щодо модифікації системи «пек-термоантрацит» досить переконливо вказують на позитивний вплив ФФ смоли, що була отримана із кам'яного вугілля марки ДГ, як перспективної багатофункціональної речовини, з використанням якої можна впливати на властивості пластичної маси, груповий склад, реологічні властивості, спікливу здатність макромолекулярної матриці пластичної маси вугілля.

7. Вплив модифікації газового вугілля парами ФФ та КВС на процес коксування призводить до збільшення виходу коксового залишку на 4,1% при додаванні КВС – 10 % та 5,6 % при введенні її фенольної фракції у кількості 5 %. Отримані результати доводять перспективність подальших досліджень в даному напрямку.

РОЗДІЛ 4

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МОДИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ ТА ШИХТИ ПРОДУКТАМИ КВС ПІРОЛІЗУ СЛАБКСПІКЛИВОГО ВУГІЛЛЯ

4.1 Теоретичні передумови процесу модифікації шихти та її компонентів леткими продуктами КВС піролізу слабкоспікливого вугілля

На початку минулого століття німецькими вченими було встановлено, що носієм спікливості вугільних макромолекул є їх «маслянистий бітум», який у вугіллі різного геологічного віку істотно розрізняється за своїми характерними ознаками [213].

Фішер Ф. і Глууд В., виділивши маслянистий бітум із жирного вугілля, додавали його до слабкоспікливих марок вугілля, при цьому змінюючи їх спікливий «початок» [214].

Лірг Ф., намагаючись одержати з неспікливого вугілля якісний кокс, виділяв з бітуминозної маси вугілля середньої стадії метаморфізму речовину, яка за своїми характерними ознаками схожа на пек [215]. Додавши останню до бурого вугілля в кількості 20-30 %, він отримав добре спечений кокс, який за своїми властивостями не поступався звичайному. Автор назвав матеріал, виділений з бітуминозної маси, «пековий вуглець», але при ретельному дослідженні його припущення було спростоване, оскільки одержана суміш елементного вуглецю практично не містила, а складалася переважно з високомолекулярних ароматичних вуглеводнів.

У 1937 р. Н.А. Никольським і М.А. Степаненко був проведений комплексний аналіз вугілля, яке видобувалось на території колишнього СРСР, спрямований на вивчення виходу і властивостей рідкорухомих речовин з пластичної маси вугілля різного ступеню вуглефікації, що в свою чергу визначило можливість суміщати вугілля за початковими марками і тим самим формувати майбутню структуру напівкоксу та коксу [216]. Автори відвели визначальну роль ароматичним багатокільчастим вуглеводням, які за

рахунок високої термічної стійкості беруть активну участь в процесах полімеризації і поліконденсації початкових кластерних упаковок майбутнього тіла коксу.

Позитивний вплив ароматичних вуглеводнів на процес коксоутворення відзначають М.С. Грязнов та І.М. Глущенко. Автори багато років вивчали вплив первинних і вторинних летких продуктів піролізу однієї марки вугілля на іншу, а також на процес формування коксу.

І.М. Глущенко створив пілотну установку, на якій вивчав процес формування коксу, отриманого з вугілля марок Ж, К, ПС та іншого в середовищі летких продуктів піролізу низькометаморфізованого вугілля марок ДГ та Г. Також автор модулював вплив високометаморфізованого вугілля ПС на середньометаморфізоване Ж та К. Критерієм впливу продуктів піролізу був показник, який мав назву коефіцієнт зміцнення (K_p). Результати дослідів показали, що визначальний показник є функцією, залежною від параметрів початкової структурної міцності напівкоксу і складу летких речовин утворених з дослідних марок вугілля [28].

М.С. Грязнов резюмував, що високомолекулярні вуглеводні, які виділяються з одного вугілля, впливають на інші марки вугілля в процесі сумісного коксування. Так, наприклад, спучування вугілля і їх сумішей змінюється залежно від якості рідкорухомих речовин і кількості летких продуктів коксування [20]. Тобто, високомолекулярні вуглеводні мають визначальне значення в процесі формування вуглецевого тіла коксу і є початковими кластерними складовими, які надалі сприяють становленню його характерних фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей.

Існує думка [217], що в процесі коксування леткі продукти з присутніми в них ароматичними сполуками можуть бути донорами деяких високомолекулярних вуглеводнів, які за інших рівних умов сприяють протіканню ланцюгових вільнорадикальних процесів. При цьому температура процесу є найважливішим параметром, що впливає на піроліз органічних вуглецевмісних речовин.

На рисунках 4.1 – 4.6 наведені можливі температурні області процесу піролізу малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля різних марок, що отримані в процесі дериватографічного аналізу. Аналіз результатів свідчить про те, що гранична температура початку процесів первинних реакцій деструкції молекул вугільної речовини для газового вугілля складає $\sim 350^{\circ}\text{C}$, а для довгополум'яного - у межах $205\text{--}240^{\circ}\text{C}$. Це також підтверджується літературними даними [218].

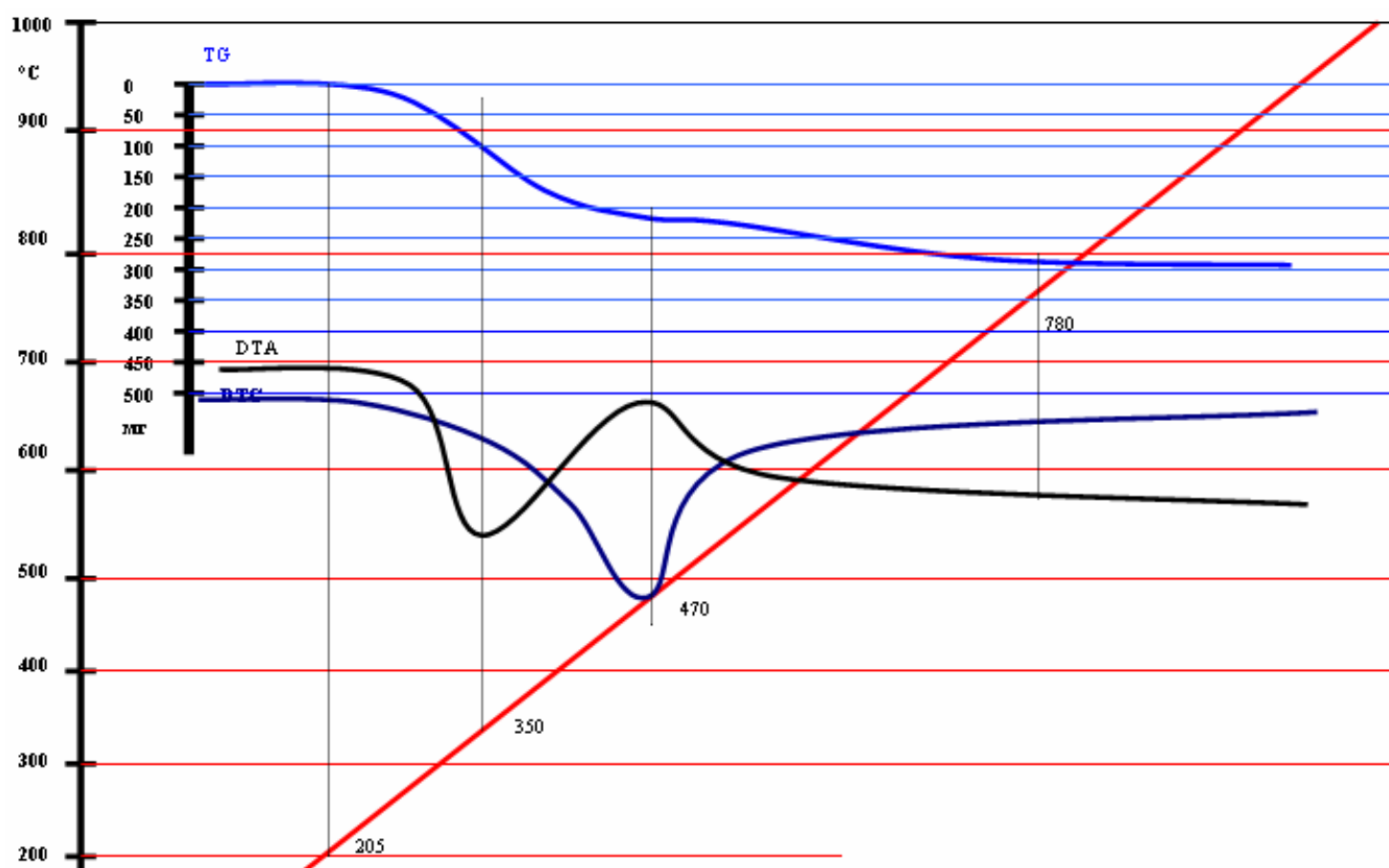


Рисунок 4.1 Термографічні криві вугілля марки Д ш. «Трудівська»

Термографічні криві характеризують термохімічні перетворення, які відбуваються в процесі деструкції ОМВ при нагріванні від 25 до 800°C .

Відповідно до існуючих теорій [20, 28] в термохімічних перетвореннях вугілля при його нагріві визначають три основні стадії:

I – стадія від початку нагріву до переходу вугілля у пластичний стан ОМВ. ОМВ – це система, яка складається з твердих компонентів, між якими існує при площі реакційної взаємодії (розділу) твердої та рідкої фаз. На цій стадії вона залишається практично без істотних змін;

II – стадія від температури переходу вугілля в пластичний стан до затвердіння пластичної маси. За рахунок утворення рідкої фази відбувається розвиток взаємодії та поверхні розділу фаз з утворенням графітоподібних структур;

III – стадія від температури затвердіння до утворення напівкоксу та коксу. Система знов складається з твердих компонентів графітоподібних структур майбутніх кластерних упаковок, які можуть взаємодіяти при підвищенні температури нагріву.

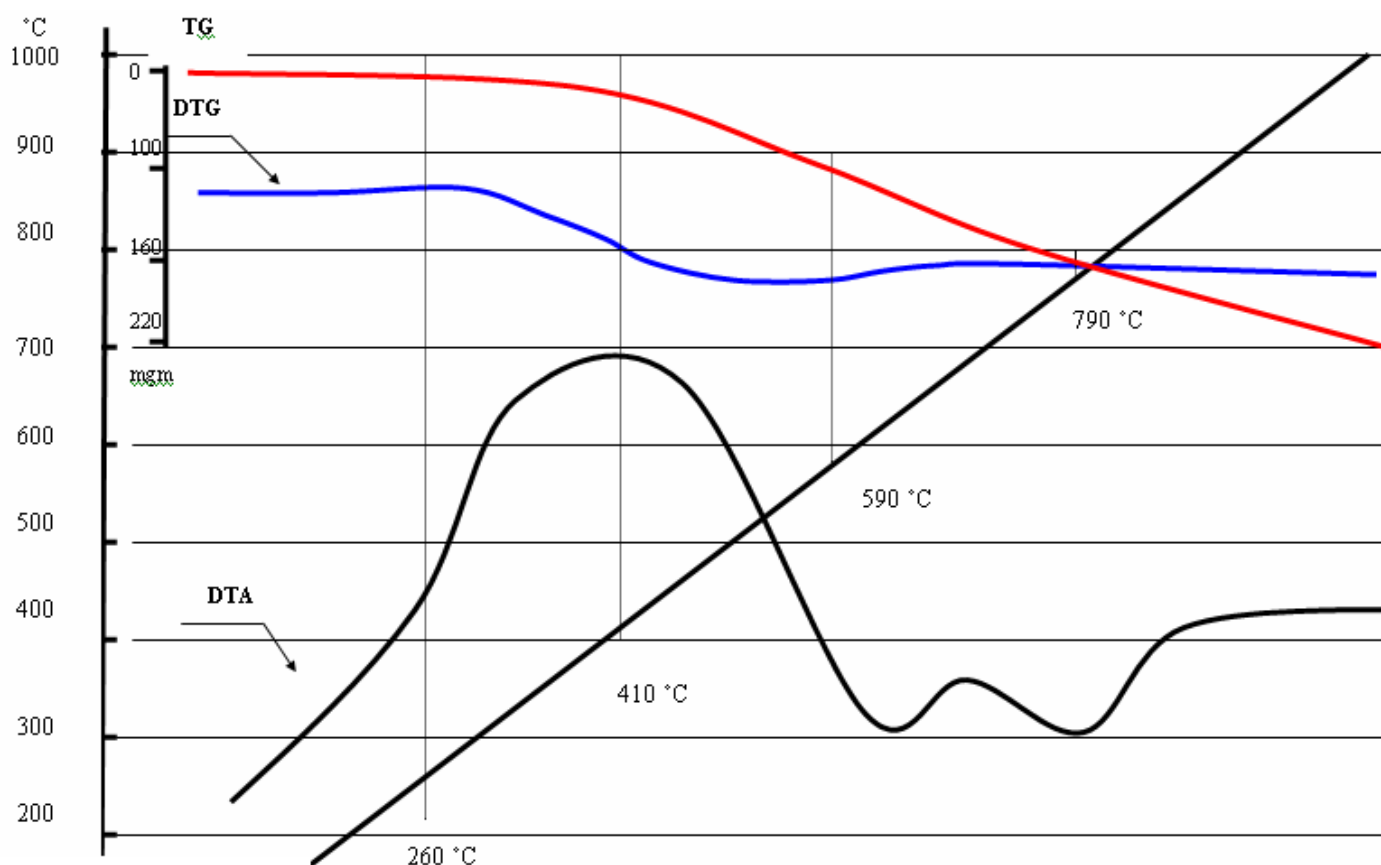


Рисунок 4.2 Термографічні криві вугілля марки ДГ ш. ім.Сташкова

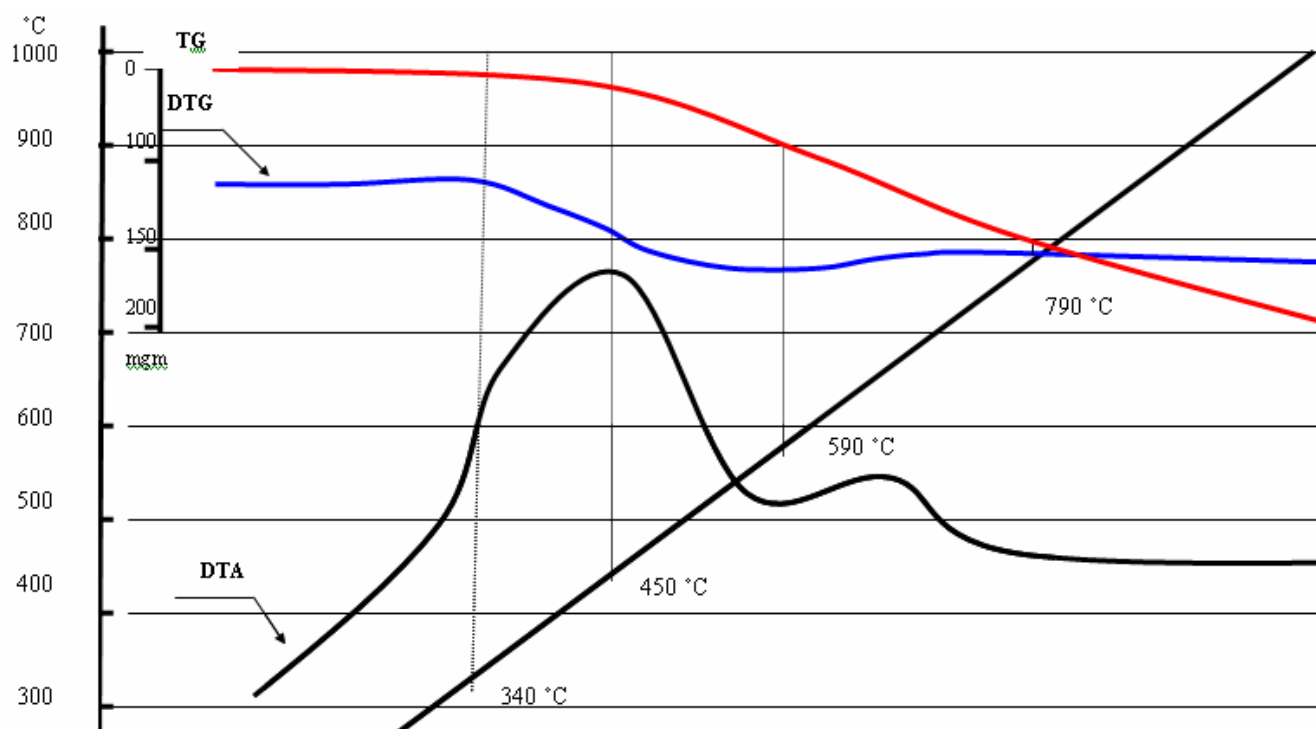


Рисунок 4.3 Термографічні криві вугілля марки Г ш. «Ювілейна»

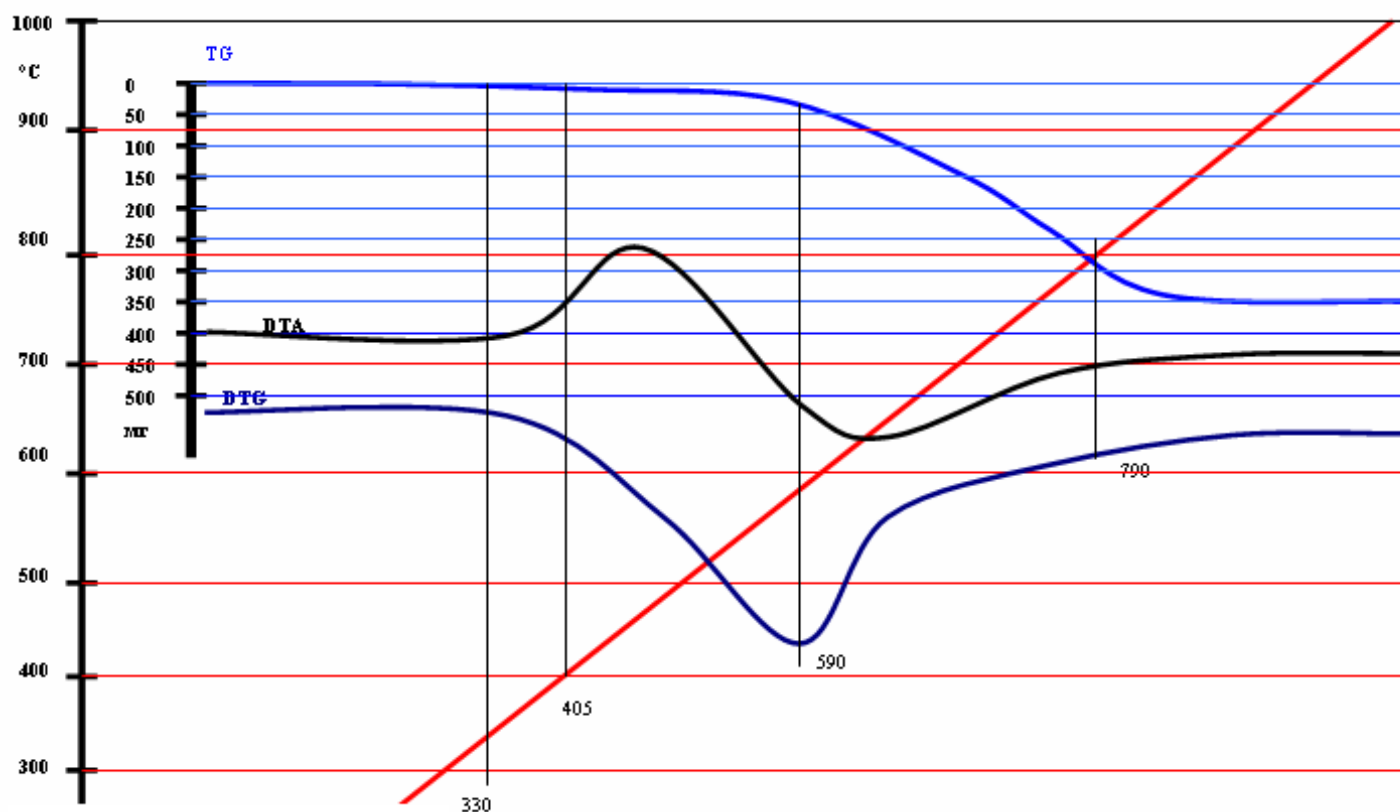


Рисунок 4.4 Термографічні криві вугілля марки Г ЦЗФ «Комсомольська» (Павлоградвугілля)

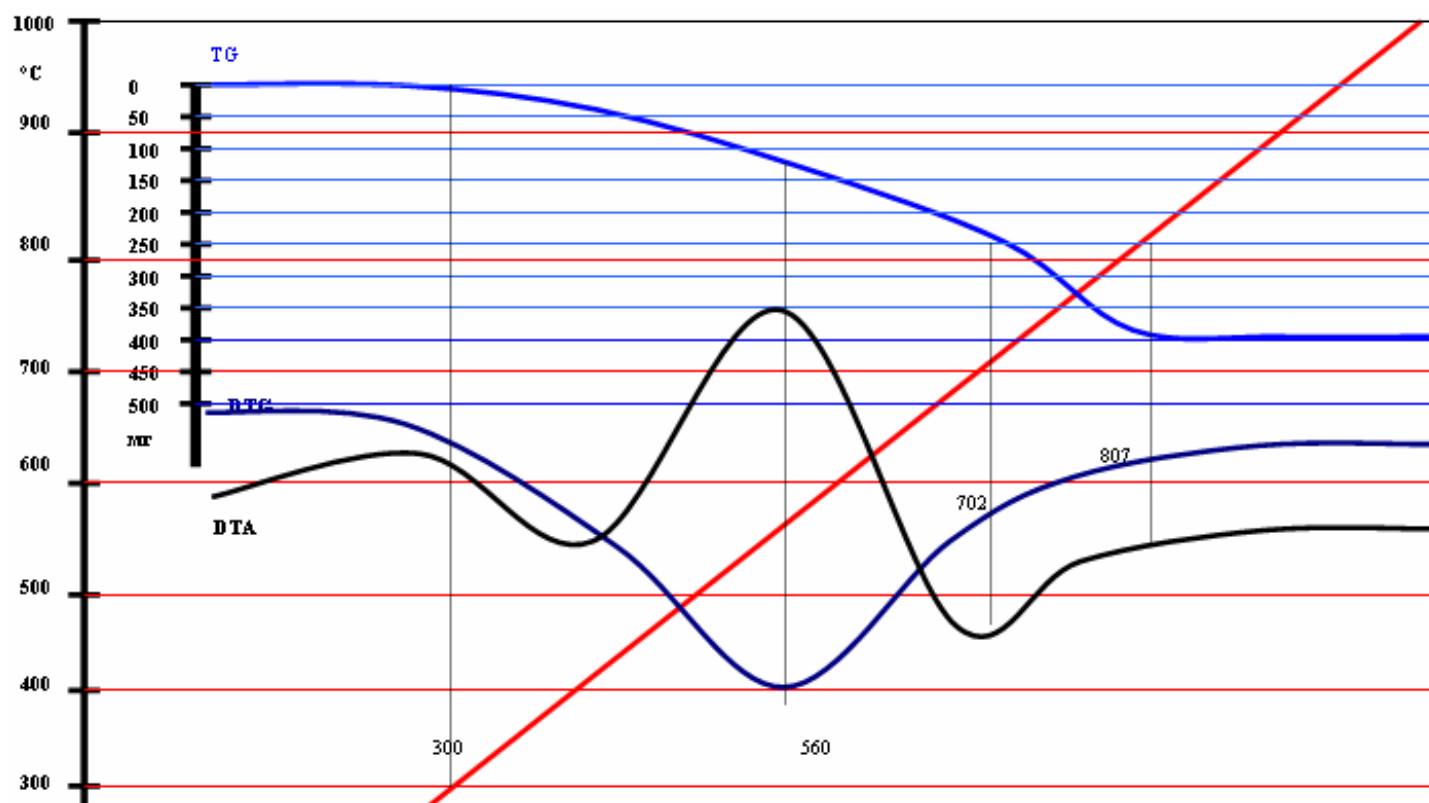


Рисунок 4.5 Термографічні криві вугілля марки Г ш. «Південно-Донбаська №3»

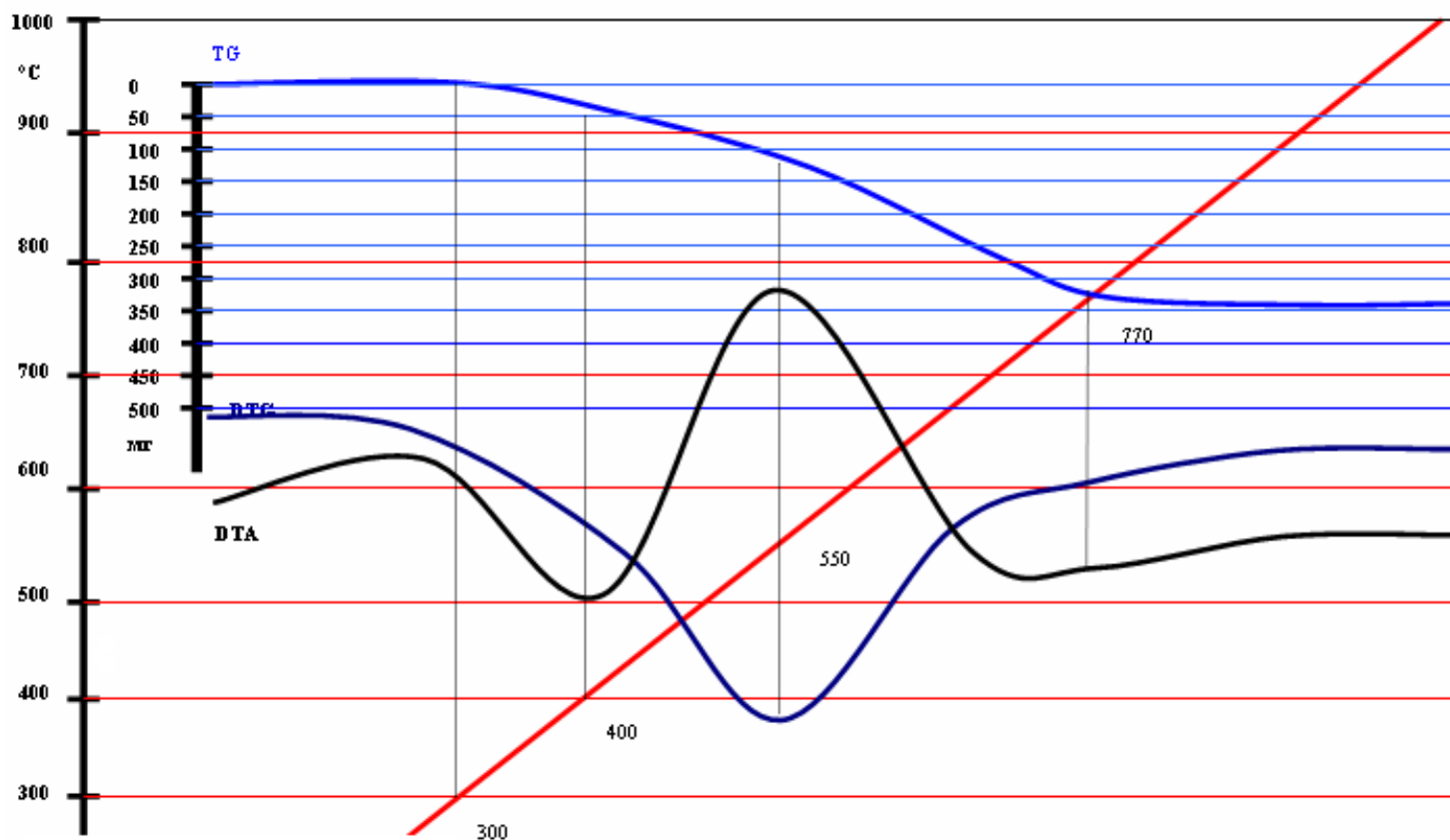


Рисунок 4.6 Термографічні криві вугілля марки Г ш. «Укрвуглебуд»

Термограми вугілля марок Д, ДГ та Г дають можливість обмежити кожну стадію температурними інтервалами.

Вугілля марок Д та ДГ починають деструкцію при температурі 205-260°C, переходять у пластичний стан за ~300 °C та починають твердіти при температурі близько 410 °C.

Крива ДТА дає можливість зафіксувати початок деструкції ОМВ на рівні 260 °C для досліджених марок вугілля. Криві DTG та TG характеризують бурхливе утворення летких речовин з максимумом при температурі 350°C для марки Д та 410°C для вугілля ДГ. Надалі вихід летких речовин уповільнюється і стає незначним для марки Д при температурі 470°C, а для ДГ це значення складає 590 °C. У цей період відбувається утворення напівкоксу, а подальший нагрів створює систему, схожу на кокс. Процес закінчується відповідно до стадій метаморфізму марок вугілля при температурах 780 та 790 °C. Загальний вихід твердого (вуглецевого) залишку складає для марки Д - 50 та для ДГ - 56 %.

Термограма газового вугілля різних шахт України свідчить про їх більшу, в порівнянні з довгополум'яним вугіллям, стійкість до термохімічної деструкції, яка починається лише в температурному інтервалі 300-340 °C, та більш високою температурою закінчення існування пластичного стану, це відбувається при температурах 450-590 °C. Інші процеси за участю ОМВ в цілому відповідають вугіллю марки ДГ. Загальний вихід вуглецевого залишку для газового вугілля коливається у межах 55 - 60 %. Це підтверджує схожість механізмів термічних перетворень вугілля різного ступеня метаморфізму, оскільки даний температурний поріг співпадає з вказаним вище порогом початку інтенсивних реакцій ущільнення.

Подібне ущільнення, ймовірно, пов'язане з появою великої кількості радикалізованих продуктів деструкції. Іншими словами, першими протікають такі перетворення, які мають найменшу енергію активації. Подібні процеси

можуть відбуватися за участі різних молекул або фрагментів макромолекул, які знаходяться як у вугіллі, так і в летких продуктах його піролізу.

Отримані дані ні в якому разі не суперечать існуючим поглядам щодо процесів термічної деструкції органічної маси вугілля з високим виходом летких речовин. У якості підтвердження щодо результатів, нижче наведено схему фазових перетворень кам'яного вугілля (рис.4.7), запропоновану М.Г. Скларом та М.В. Лур'є [210].

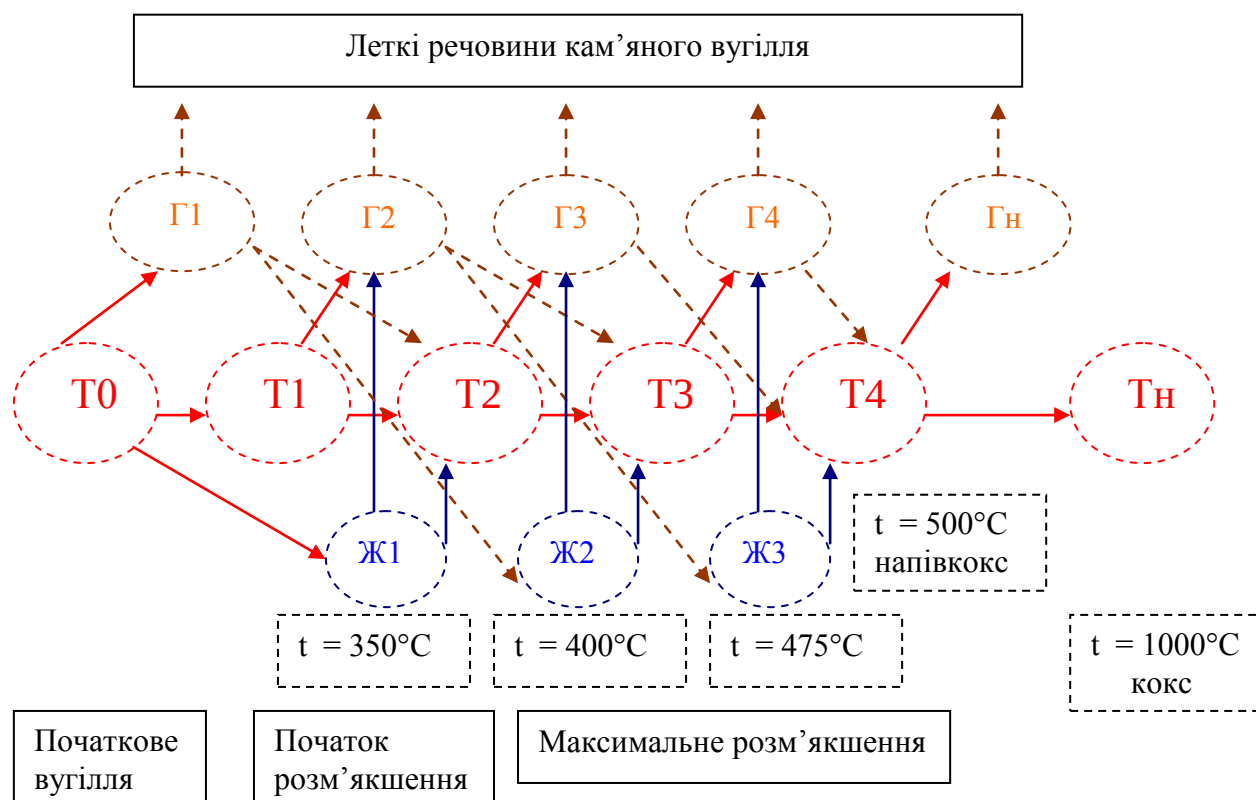


Рисунок 4.7 Схема фазових перетворень та процесу термічної деструкції ОМВ кам'яного вугілля: T_0 - T_n – тверда фаза; G_1 - G_n – газова фаза; $Ж_1$ - $Ж_3$ – рідинна фаза

Зі схеми можна побачити, що основні процеси термічної деструкції ОМВ відбуваються у температурному інтервалі $t = 350 - 475^\circ\text{C}$. При температурі $500 - 1000^\circ\text{C}$ утворюється структура напівкоксу та коксу.

Якщо схему реалізувати з урахуванням запропонованої нами мети – модифікації базового вугілля, то вона дещо зміниться (рис. 4.8).

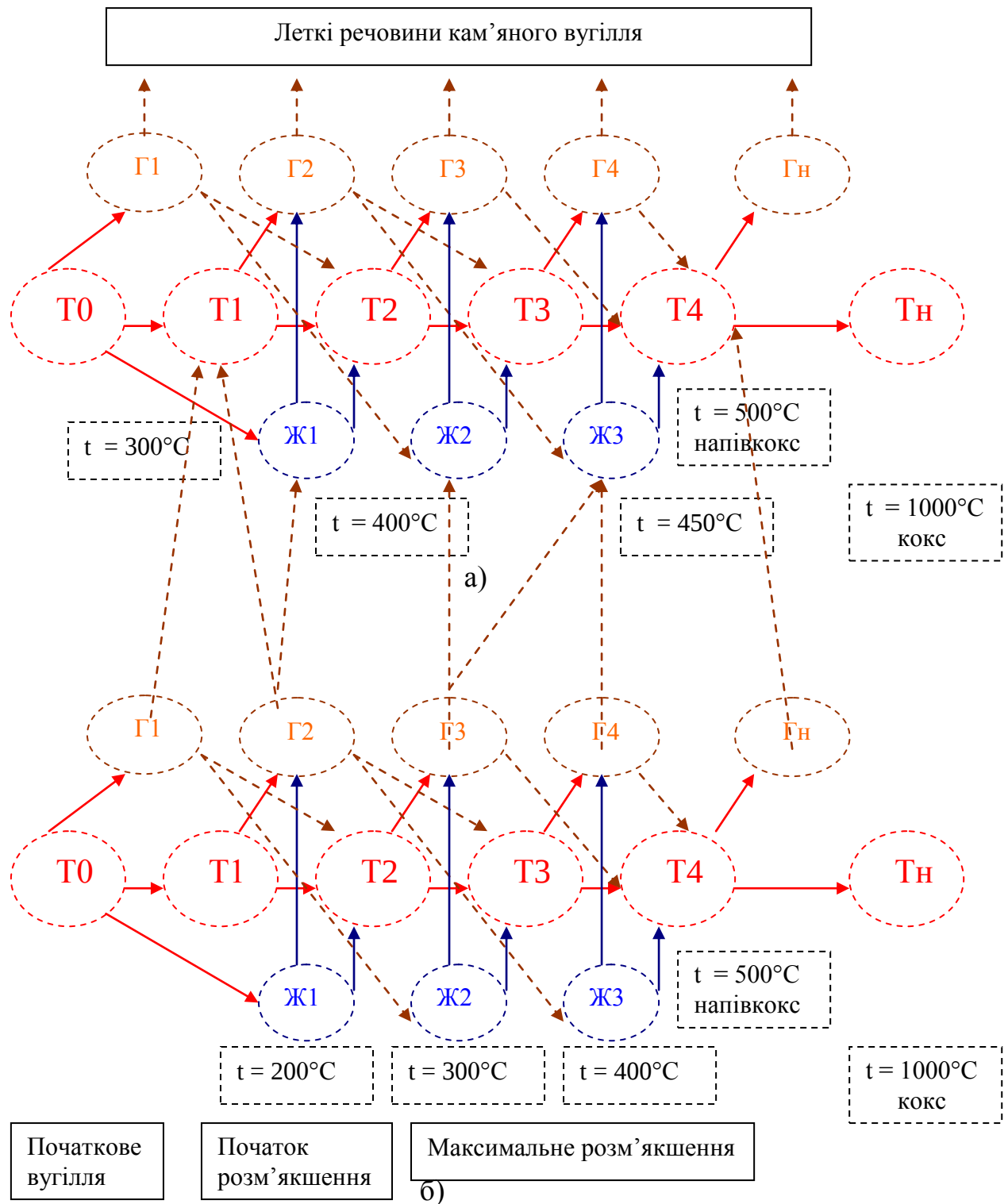


Рисунок 4.8 Схема впливу летких речовин піролізу слабкоспівливого вугілля ДГ (б) на фазові перетворення процесу термічної деструкції вугілля марки Г (а): Т0-Тн – тверда фаза; Г1-Гн – газова фаза; Ж1-Ж3 – рідка фаза

Схема побудована відповідно до температур, які характеризують процеси видалення летких речовин з вугілля марки ДГ, переходу газового вугілля у пластичний стан та розвитку структури напівкоксу, тобто, для температурного інтервалу від 20 до 500 °С.

Рисунок 4.3 свідчить, що початкове газове вугілля буде термооброблятися леткими продуктами КВС, що утворилися з вугілля Д та ДГ ще у передпластичному стані.

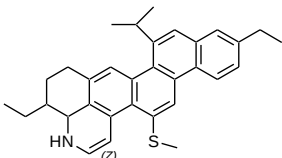
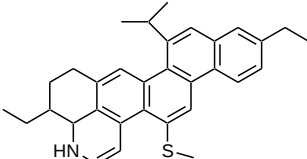
Подальше підвищення температури в інтервалі 200 - 400 °С супроводжується утворенням летких речовин як з ОМВ, так і з рідкої фази вугілля ДГ. М.Г. Скляр характеризував утворені леткі речовини як початкові структури фракцій первинної кам'яновугільної смоли, які ще спроможні, під впливом температури, дифузії та інших чинників, до утворення більш складних ароматичних структур. Так, у роботі [9] експериментально доведено, що частина сполук ароматичного характеру, виділених з первинної смоли, присутні в початковому вугіллі, оскільки при хроматографії смоли у піридиновому екстракті вугілля були ідентифіковані одні й ті ж сполуки.

Найвірогідніше, хімічне перетворення органічної маси вугілля можна визначити за допомогою величини ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса). Така оцінка дозволила авторам роботи [219] встановити закономірності розщеплювання різних структур вугілля при температурі 500⁰С. Розраховані стандартні енергії Гіббса (ΔG), а також значення ентальпії (ΔH) і ентропії (ΔS) для макромолекули вугілля з високим вмістом летких речовин були використані і в роботах [220, 221].

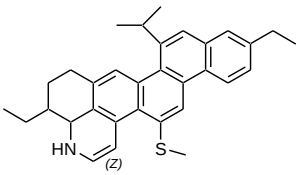
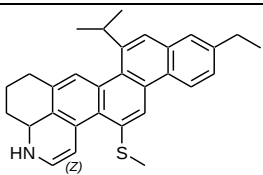
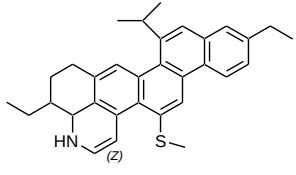
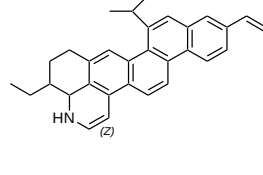
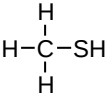
За вказаним вище принципом автор роботи [222] Чешко Ф.Ф розрахував термодинамічні параметри реакцій відщеплювання бічних ланцюгів. Результати розрахунку подані в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Розрахунок термодинамічних параметрів реакцій відщеплювання бічних ланцюгів і граничної температури початку термохімічних перетворень [222]

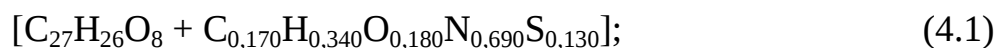
Варі- ант	Показники	Параметри реакції		
		Початковий компонент	Продукти утворення при початковій температурі, °C	
1	2	3	4	
1	Структурна формула		t = 365 °C	
	Брутто-формула	C ₃₂ H ₃₅ NS	C ₃₀ H ₃₁ NS	C ₂ H ₄
	Енергія Гіббса, кДж/моль	831.63	824.42	61,42
	Ентальпія, кДж/моль	285.79	338.54	49,03
	Ентропія, Дж/К×моль	-1,83	-1,63	-0,04
2	Структурна формула		t = 319 °C	
	Брутто-формула	C ₃₂ H ₃₅ NS	C ₂₉ H ₂₉ NS	C ₃ H ₆
	Енергія Гіббса, кДж/моль	831,63	818,44	62,22
	Ентальпія, кДж/моль	285,79	364,46	20,18
	Ентропія, Дж/К×моль	-1,83	-1,52	-0,14

Продовження таблиці 4.1

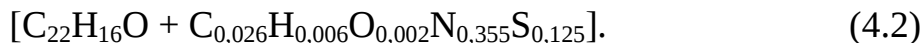
1	2	3	4	
3	Структурна формула		t = 292 °C	
	Брутто-формула	C ₃₂ H ₃₅ NS		
	Енергія Гіббса, кДж/моль	831,63	822,5	61,42
	Ентальпія, кДж/моль	285,79	347,41	49,03
	Ентропія, кДж/К×моль	-1,83	-1,59	-0,04
4	Структурна формула		t=295°C	
	Брутто-формула	C ₃₂ H ₃₅ NS		
	Енергія Гіббса, кДж/моль	831,63	887,56	-13,07
	Ентальпія, кДж/моль	285,79	401,46	-25,49
	Ентропія, кДж/К×моль	-1,83	-1,63	-0,04

Барським В.Д та Власовим Г.А. в рамках наведених вище припущень були побудовані модельні “молекулярні” структури з використанням гіпотетичних рівнянь, які характеризують поведінку твердого палива на різних стадіях «скачок» метаморфізму [223]:

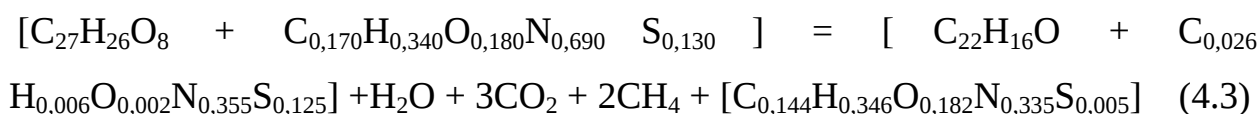
– в початковий момент:



– в момент утворення рівноваги масового вмісту кисню та водню



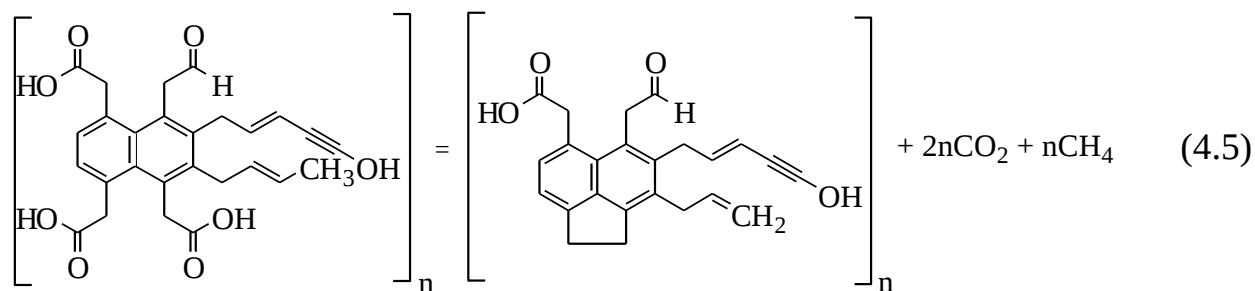
Умовно автори роботи [223] приймають, що трансформація (4.1) в (4.2) відбувається при перебіганні реакцій дегідратації, декарбоксилювання, деметилювання та дегідрування. То можна припустити, що зв'язок між початковим вугіллям та продуктами його піролізу за період до початку деструкції може бути описаний співвідношенням у вигляді сумарної реакції утворення гіпотетично нових речовин:

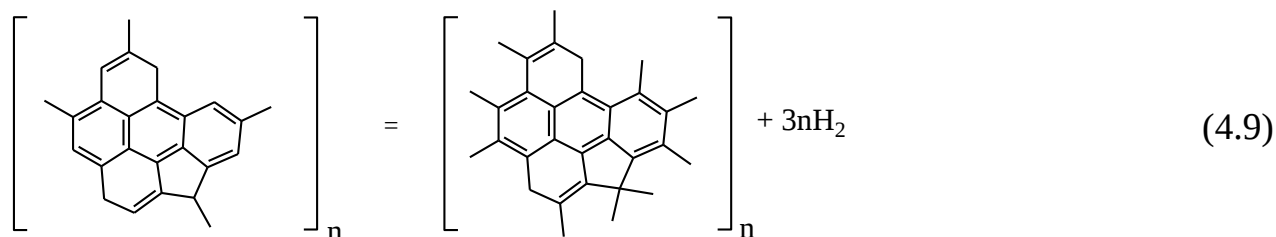
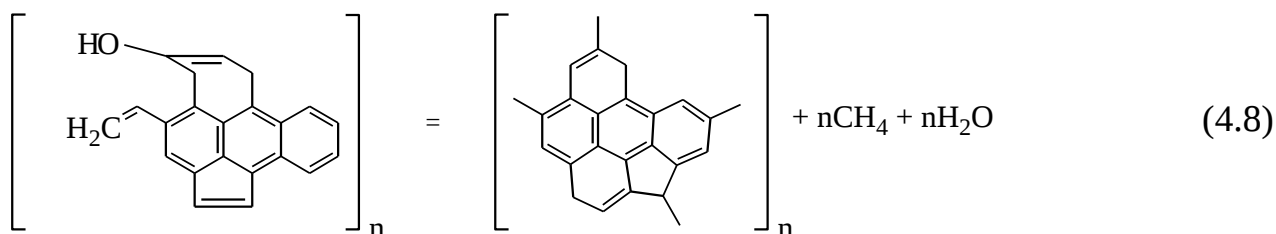
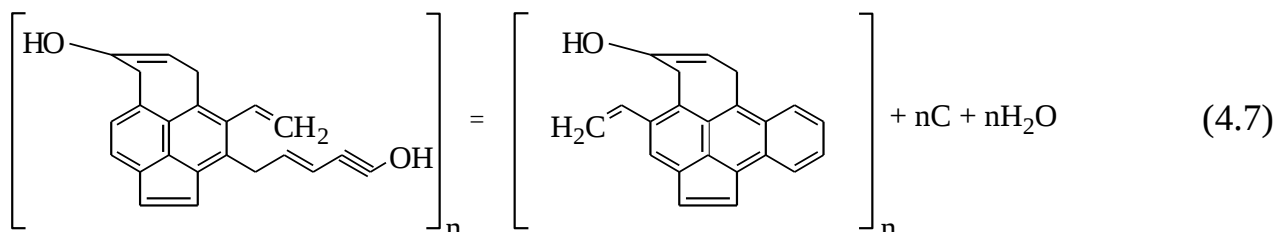
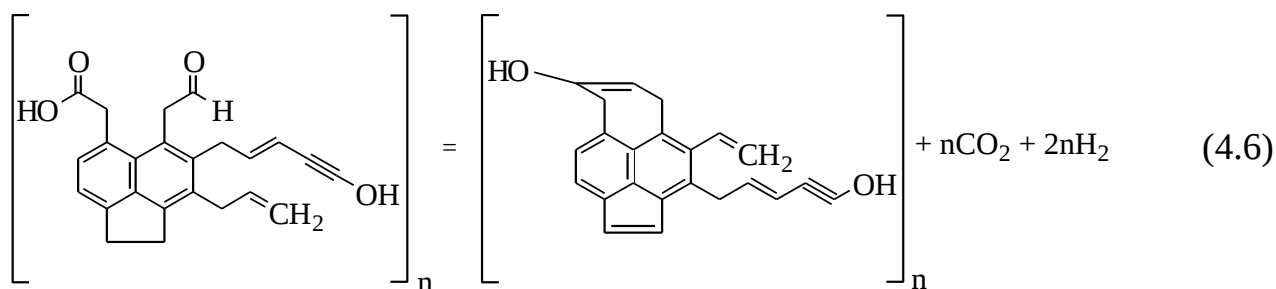


Якщо у цілих числах атомів, то модельна речовина ОМВ (4.8) має вид:



Автори роботи, гіпотетичним усередненням “молекулярних” структур твердої складової встановили, що молекулярна маса вугілля відповідно до стрибка метаморфізму змінюється від 498,89 а.о до 247, 00 а.о та брутто-формули будуть мати вигляд:





Такий факт підтверджує: різноманітність хімічних структур, що становлять ОМВ, робить вугільну речовину і процеси її природного та штучного (піроліз, газифікація, коксування) метаморфізмів, результатом трансформації складної хіміко-технологічної системи, що через особливості взаємодії своїх елементів породжує нову якість системи – вугільної речовини.

Базуючись на розробленій теорії Барського В.Д та Власова Г.О, використовуючи сучасні симуляційні програми Chem3D пакет ChemOffice 2002, нами були змодельовані можливі продукти термічного піролізу слабкоспікливого вугілля (рис. 4.9, 4.10) та можливі речовини, утворені внаслідок їх розкладання (табл. 4.2).

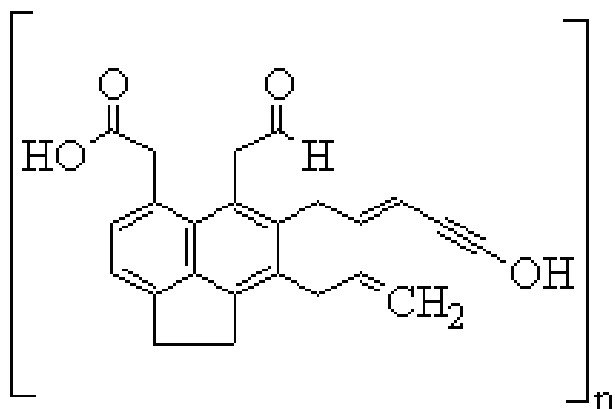


Рисунок 4.9 Усереднений модельний фрагмент макромолекули вугілля, що була прийнята за початкову структуру: молекулярна маса 498,89 а.о.

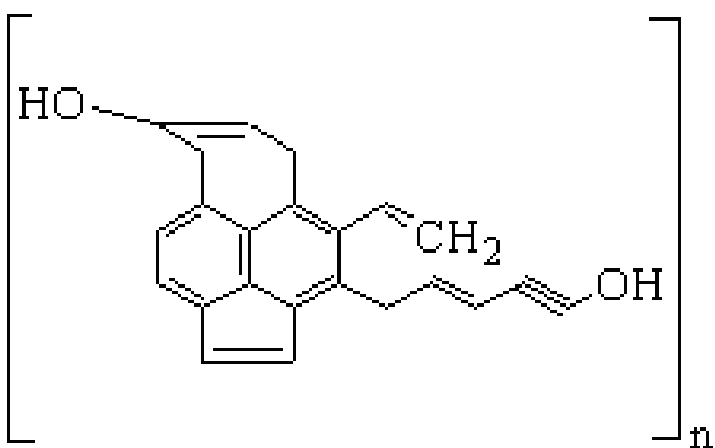


Рисунок 4.10 Середньостатистичний варіант продукту розщеплення початкової речовини з молекулярною масою 446,81 а.о.

Результати моделювання показують, що при модифікації газового вугілля продуктами піролізу вугілля марки ДГ можливо припустити, що в парогазовій фазі буде переважний вміст складних ароматичних сполук.

Автори роботи [224] при вивченні формування структури коксу з вугілля марок Г встановили, що в процесі асоціації при утворенні карбоїдів, карбенів, асфальтенів та мальтенів істотну роль відіграють ароматичні . Схожі явища відбуваються і в кам'яновугільних пеках, які є модельною речовиною, що ілюструє термічні перетворення подібних сполук.

У літературі можна зустріти згадки про такий показник якості кам'яновугільного пеку, як масова частка асфальтенів (так називаються речовини, розчинні в тетрахлоретані вуглеці і сірковуглеці, але нерозчинні у петролейному ефірі і гексані) [221].

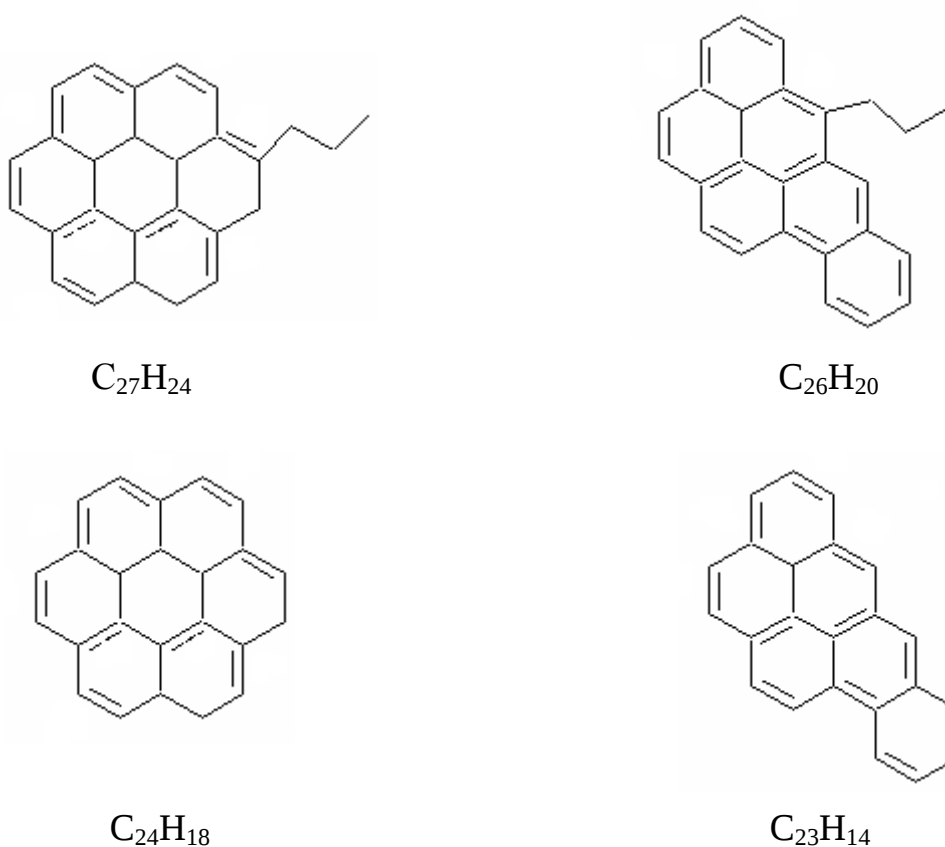


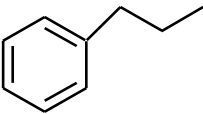
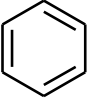
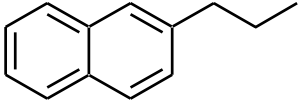
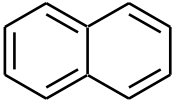
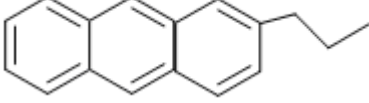
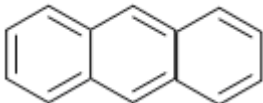
Рисунок 4.11 Модельні продукти розщеплення початкової структури вугілля, з яких можуть утворюватись фракції первинної смоли в інтервалі температур 260-410 °С

Вміст в смолах і пеку асфальтенів практично відповідає масовій частці β -фракції (речовин, нерозчинних в петролейном ефірі, але розчинних в толуолі), причому багато дослідників вказують на фізико-хімічну схожість

асфальтенів нафти і відповідних компонентів групового складу кам'яновугільної смоли [225]. Тому у якості прикладу наведена модельна речовина - молекула асфальтену (рис. 4.12), структура якої приведена в роботах [225-227].

Таблиця 4.2

Варіант утворення бензолу, нафталіну та антрацену

№ п/п	Початкова речовина	Продукт реакції
1		
	C_9H_{12}	C_6H_6
2		
	$C_{13}H_{14}$	$C_{10}H_8$
3		
	$C_{17}H_{16}$	$C_{14}H_{10}$

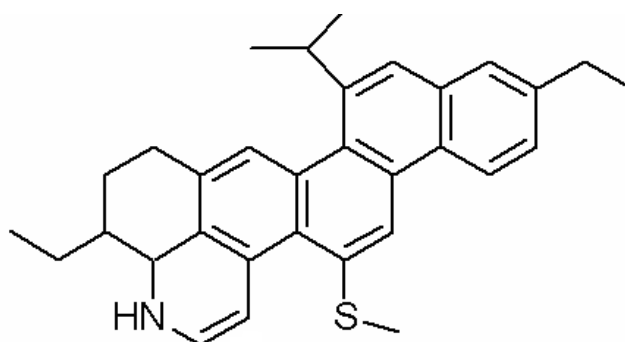


Рисунок 4.12 Один з варіантів статистичної моделі молекулярної структури асфальтенів нафти AS-MY

Утворення молекул асфальтенів в пластичній масі газового вугілля при взаємодії з леткими продуктами піролізу вугілля ДГ може відбуватися за реакціями як гетеро-, так і гомолітичного характеру. Відомо, що поліциклічні ароматичні з'єднання, утворювані при первинному піролізі ОМВ, дуже реакційно спроможні.

Коойман Г. та Фаренхорст А. характеризували подібне явище індексом вільної валентності [201]. На рисунку 4.13 наведені ароматичні вуглеводні із зірочками, які позначають утворення реакційних центрів.

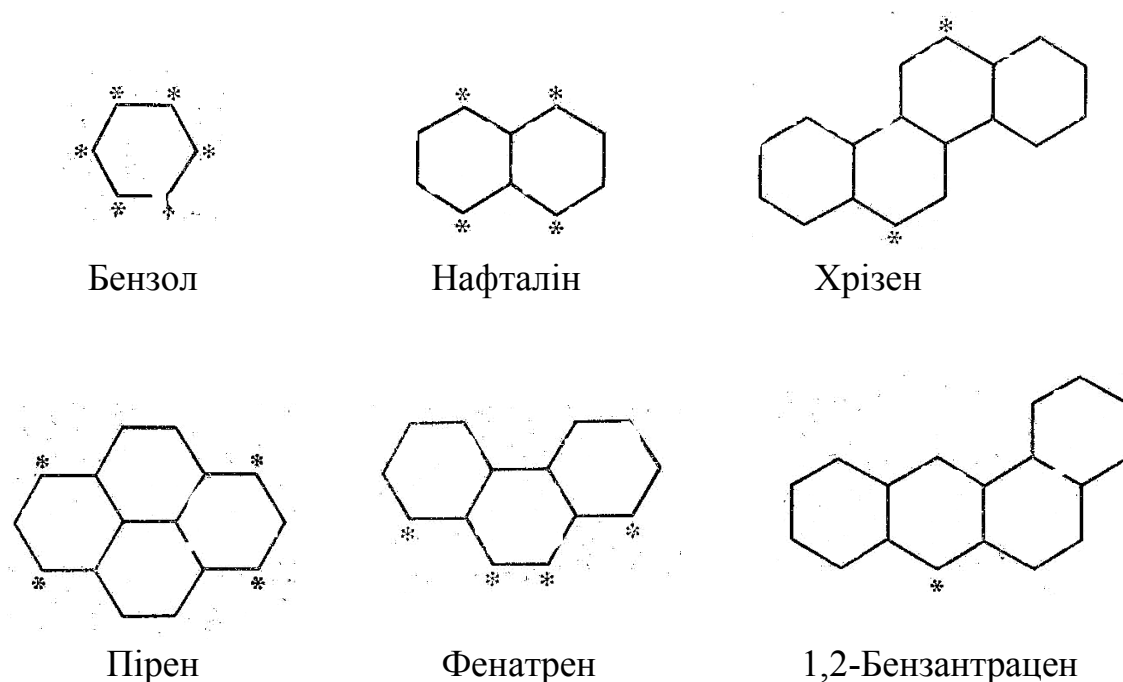


Рисунок 4.13 Можливі реакційні центри у ароматичних вуглеводнів

Тому в реакціях гетеролітичного заміщення істотну роль відіграє зсув π -електронів до гетероатому, а для гомолітичної взаємодії дуже важливими параметрами є індекс вільної валентності та розташування в структурних ланцюгах таких хімічних структур: $-\text{CH}=\text{N}$; $-\text{C} \equiv \text{C}-$; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; $-\text{N} \equiv \text{N}$; $-\text{NH}-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}-\text{N}-\text{N}$; $-\text{CH}=\text{}$, (вони частіше всього знаходяться в середині ланцюга), а також розташування наприкінці ланцюга функціональних груп – OH –

гідроксил; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{H}$ – алкіл; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n$ – ізоалкіл; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{O}$ – алкокси; $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ – галогени.

Отже, припустимо, що реакції, відповідні початковому етапу термохімічних перетворень газового вугілля, протікають значною мірою по типу вищенаведених реакцій і температура початку подібних процесів знаходиться в інтервалі значень 340-450 °C (рис. 4.14, 4.15).

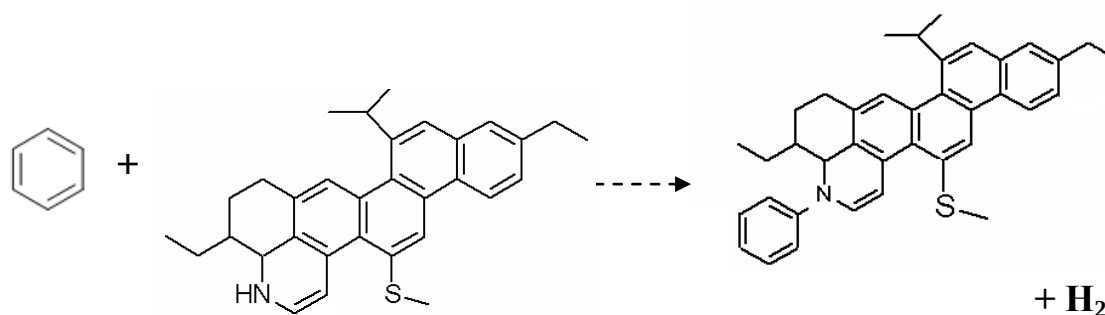


Рисунок 4.14 Гіпотетична модель взаємодії молекули бензолу, умовно присутнього в летких речовинах малометаморфізованого вугілля марки ДГ, з одним із асфальтенів, умовно утвореним радикалом пластичної маси вугілля марки Г

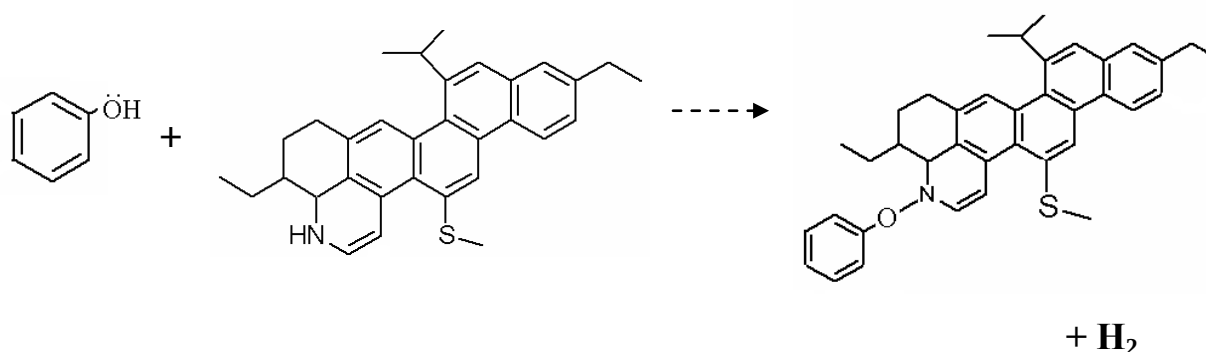
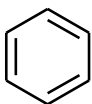
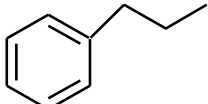
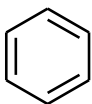
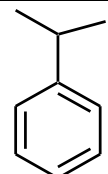
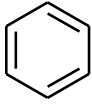
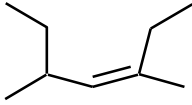
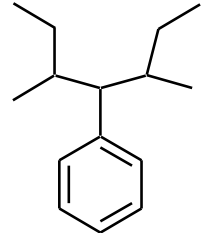
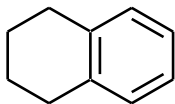
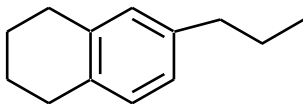


Рисунок 4.15 Гіпотетична модель взаємодії молекули фенолу, умовно присутнього в летких речовинах малометаморфізованого вугілля марки ДГ, з одним із асфальтенів, умовно утвореним радикалом пластичної маси вугілля марки Г

Відзначаючи хімічну сторону взаємодії бензольних структур, треба ще згадати про їх фізичне значення при формуванні вугільної пластичної маси. Наведемо роботу [222], в якій вказується, що реактивність деяких сполук, наприклад, нафталіна та антрацена, в процесі коксування визначає температуру появи ефекту пластифікації, тобто, причиною утворення більш плинної пластичної маси є хімічний процес. Він сприяє гідруванню молекул в пластичній масі вугілля та зниженню її в'язкості (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Можливі реакції гетеролітичного характеру в пластичній масі з середньостатистичним радикалом газового вугілля

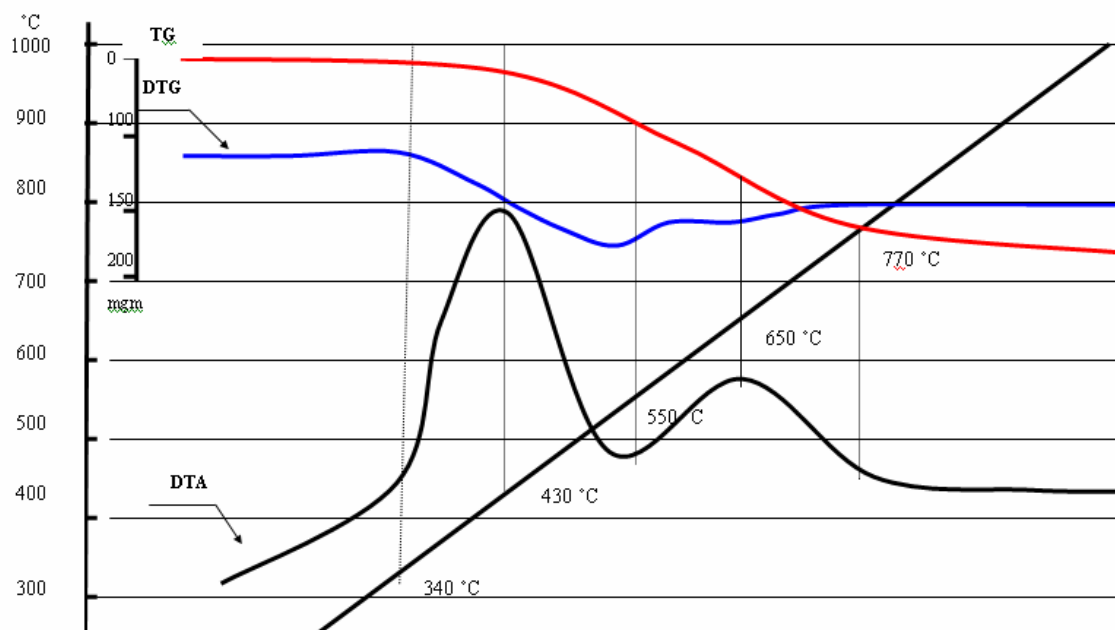
№ п/п	Початкова речовина	Аліфатичний ланцюг радикала ОМВ	Продукти реакції
1			
	C_6H_6	$C_{51}H_{44}O_2$	$C_{57}H_{46}$
2			
	C_6H_6	$C_{51}H_{44}O_2$	$C_{57}H_{46}$
3			
	C_6H_6	$C_{51}H_{44}O_2$	$C_{57}H_{46}$
4			
	$C_{13}H_{18}$	$C_{51}H_{44}O_2$	$C_{64}H_{58}$

За умов співпадіння інтервалу існування пластичної маси всіх вугільних концентратів шихти в широких температурних межах утворюються напівкокс та кокс із сталими показниками якості відносно гранулометричного складу, механічної міцності та реакційної здатності.

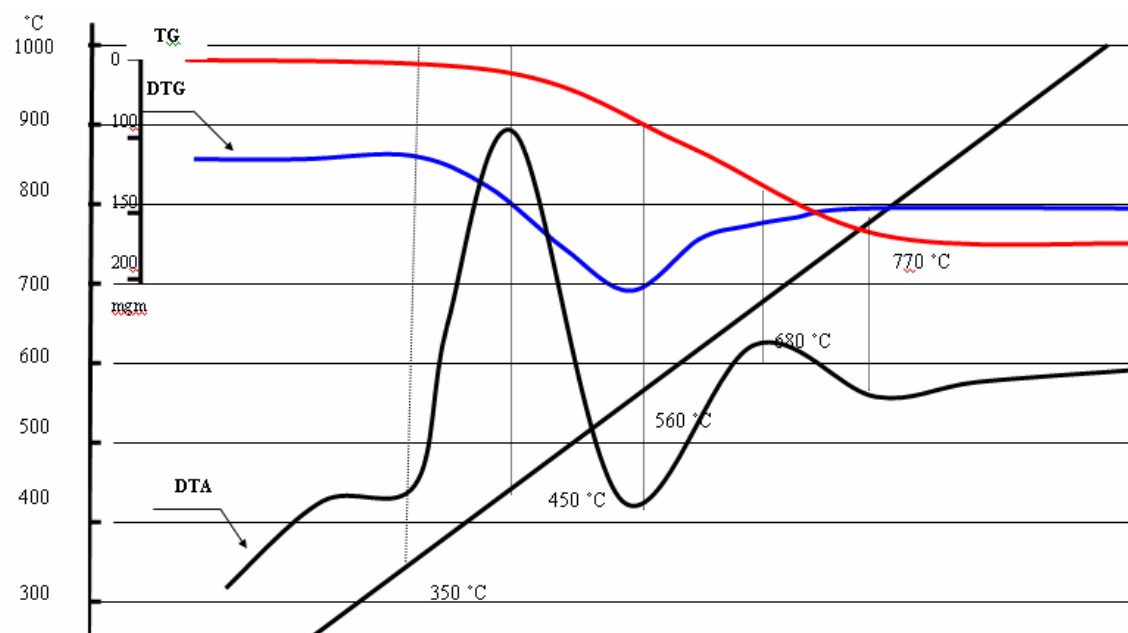
Фізична сторона взаємодії летких речовин та макромолекул газового вугілля в пластичному стані проявляється, з одного боку, в утворенні парогазового тиску та з іншого – гідравлічного опору руху парогазових продуктів крізь шар пластичної маси. Хімічний процес можна спостерігати на зміні ОМВ відносно властивостей утворення продуктів піролізу та якісних характеристиках коксу. Нижче наведені термографічні криві дериватографічного методу аналізу модифікованого газового вугілля леткими продуктами вугілля ДГ (а) та жирного вугілля (б) (рис. 4.16). Термографічні криві базового газового вугілля зображені на рис. 4.3. Характеристики дослідних вугільних концентратів наведені (див розділі 2 табл. 2.1 та 2.2).

Рівень температури початку деструкції визначається кривою TG і становить для модифікованого газового вугілля 340 °С, а для вугілля марки Ж – 350 °С. Значення швидкості втрати маси, відображені кривими ДТG, дуже близькі для обох зразків вугілля, але мають дещо різні максимальні значення. Так, для газового модифікованого вугілля цей максимум відповідає температурі 430 °С, а для вугілля марки Ж – 450 °С. Вихід вуглецевого залишку також різний: з газового модифікованого вугілля – 62 %, а з жирного – 66 %. Крива ДТА для жирного вугілля виявляє більший температурний інтервал пластичного стану ОМВ, ніж це спостерігається для модифікованого газового вугілля.

В нашій роботі середньометаморфізоване вугілля марки Ж використовується в якості еталону, до якого слід прагнути довести термохімічні властивості малометаморфізованого газового концентрату.



а)



б)

Рисунок 4.16 Термографічні криві піролізу модифікованого газового (а) та жирного (б) вугілля

Отримані термографічні криві дають можливість визначити важливі температурні інтервали для модифікованого газового вугілля, це 340 – 430 °C (від початку деструкції до максимуму її інтенсивності) та 430 – 550 °C (від максимуму інтенсивності деструкції до припинення існування пластичної

маси). Використовуючи порівняльний аналіз з вихідним вугіллям Г (рис.4.11 б та 4.1 б), можна побачити, що співпадіння температур утворення фрагментів первинної структури ОМВ та летких продуктів піролізу вугілля ДГ обумовлює їх активну взаємодію, яка відображається на збільшенні періоду знаходження вугілля у пластичному стані. Взаємодія проходить на основі перебігу реакції заміщення та рекомбінації нових проміжних структур.

Від цього залежить в'язкість вугільної пластичної маси та тривалість перебування вугілля у пластичному стані. Вірогідно, присутність у вугіллі та парогазовій фазі різних функціональних груп впливає на швидкість термохімічних перетворень та призводить до зміни існуючих міжмолекулярних взаємодій, що дестабілізує структуру органічної маси газового вугілля та відображається зміною його реакційної здатності (DTG). Тобто, паралельно з гомолітичними та гетеролітичними реакціями радикалів пластичної маси газового вугілля можливе протікання і розчинення модифікатора КВС в ОМВ, яке інтенсифікується зі збільшенням внутрішнього парогазового тиску [228]:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0,5} \times V(V + b)} \quad (4.9)$$

де P – тиск, Па;

R – універсальна газова стала, 8, 31441 Дж/(моль К);

T – абсолютна температура, К;

V – обсяг, м³;

a та b – константи, що залежать від конкретної речовини.

Для кожного вугілля оптимальна температура розчинення модифікатора КВС в ОМВ близька до температури деструкції. Ті чи інші механізми взаємодії ОМВ з компонентами модифікатора ініціюються підводом теплоти, а перепад температур у завантаженні обумовлюється його

тепловим опором та співвідношенням реакцій деструкції та синтезу на кожному етапі перетворень ОМВ.

Нижче, на рисунку 4.17, наведені термографічні криві теплових ефектів термохімічних перетворень початкового (1) та модифікованого (2) газового вугілля і еталонного вугілля марки Ж (3).

Звертає на себе увагу те, що термообробка леткими продуктами піролізу вугілля ДГ дещо змінює хімічну стійкість газового вугілля. Термічна деструкція органічної маси модифікованого вугілля починається близько 350 °С і в порівнянні з початковим газовим вугіллям дає дуже великий ендотермічний ефект, який по формі та ходу кривої ДТА практично співпадає з ДТА вугілля марки Ж, тобто, крива 2 за формою наближається до кривої 3.

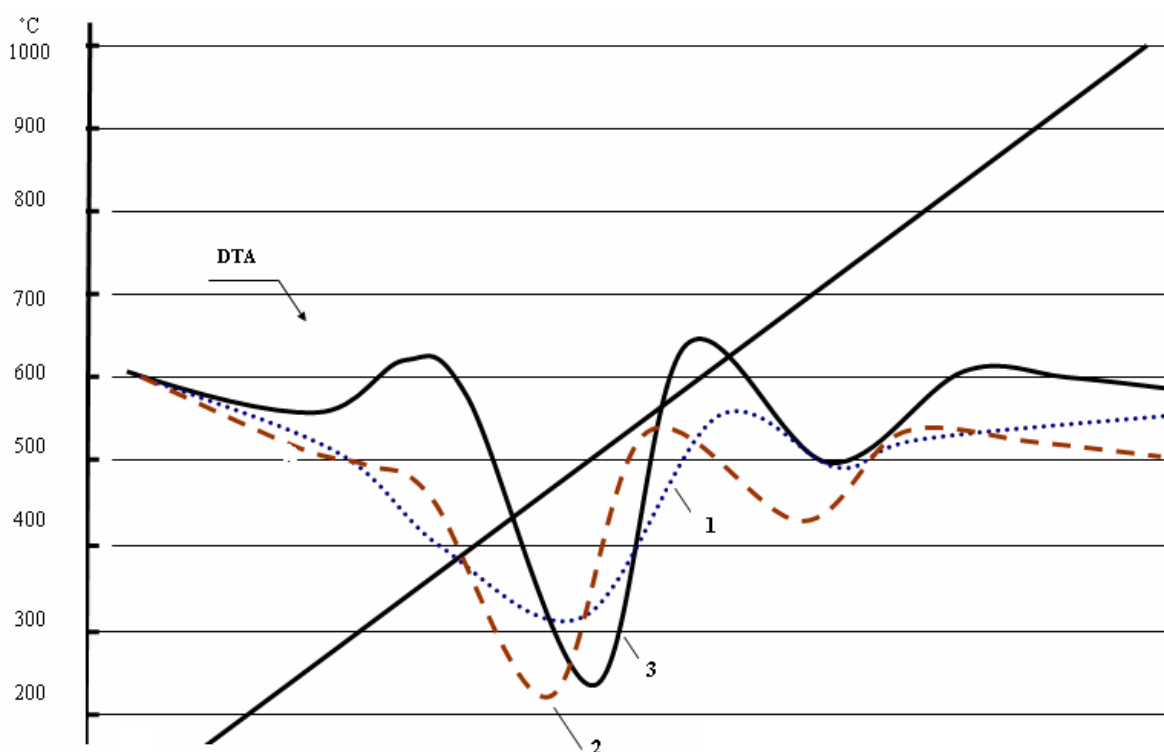


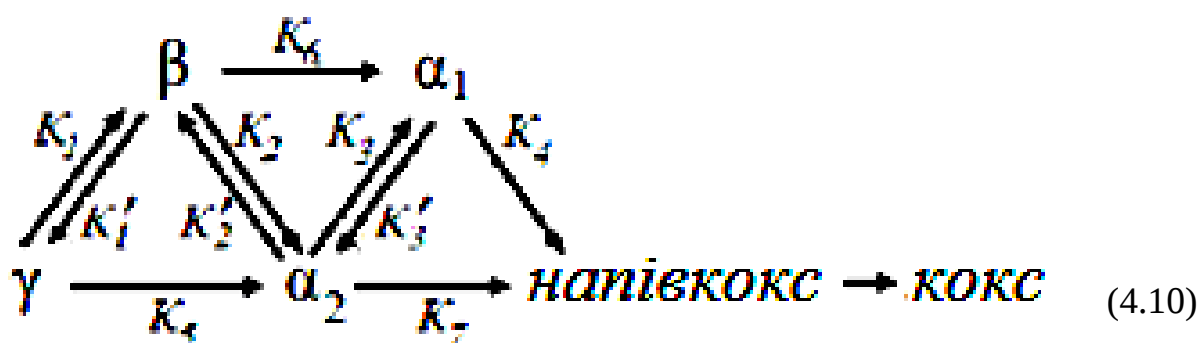
Рисунок 4.17 Термографічні криві теплових ефектів початкового (1), модифікованого (2) газового вугілля та еталону марки Ж (3)

Ендотермічний пік збільшується у модифікованого газового вугілля та має максимальне значення при температурі 450 °С. Термограма ДТА

жирного вугілля має відповідне максимальне значення при температурі 500 °С. Що стосується початкового газового вугілля, то воно має більш полого криву ДТА з тим же максимумом, що і модифіковане вугілля. Якщо порівняти початкове та модифіковане газове вугілля, то можна побачити, що у останнього збільшується період знаходження у пластичному стані, а більш високий підйом правої гілки кривої характеризує інтенсифікацію процесів спікання.

Таким чином, збільшення ресурсів водню та кількості радикалів сприяє подовженню існування проміжних структур, що полегшує їх оптимальну взаємну орієнтацію та збільшує час знаходження газового вугілля у пластичному стані за рахунок фізико-хімічних процесів. Останній факт збільшує гідравлічний опір пластичної маси газового вугілля руху крізь неї легких продуктів піролізу вугілля марки ДГ, що обумовлює протікання в пластичній масі газового вугілля складних самовільних процесів гідрування та синтезу більш високомолекулярних речовин.

В якості спрощеного механізму таких реакцій можна навести приклад взаємних перетворень фракцій групового складу кам'яновугільної смоли, що певною мірою може бути застосованим і до середньостатистичної вугільної макромолекули [222]:



Для різних маршрутів міжфракційних переходів коректно говорити про одночасне протікання процесу нарощування середньої молекулярної маси і процесу термічної деструкції, що супроводжується утворенням реакційно

спроможних компонентів з відносно низькою молекулярною масою. При взаємодії останніх між собою імовірні реакції, подібні до механізму обриву полімерного ланцюга з утворенням більш-менш термічно стійких низькомолекулярних похідних.

Цей процес не суперечить загальним принципам теорії піролізу вугілля, проте він можливий головним чином внаслідок двох найважливіших умов: автогідрування молекулярних фрагментів, утворюючих рідку фазу, і участі в цьому ароматичних сполук за рахунок розриву ковалентного зв'язку, обумовленого значенням відповідного індексу вільної валентності. Сам процес може мати гомолітичний або гетеролітичний характер.

Донором модифікуючих речовин може бути не тільки штучно внесена до реакційного (коксівного) середовища смола. Парогазова фаза, що утворюється при коксуванні різних марок вугілля, виходячи з викладеного вище, *ТАКОЖ МОЖЕ БУТИ ДОНОРОМ МОДИФІКУЮЧИХ РЕЧОВИН*. Тому викликало інтерес вивчити можливість впливу вугілля різного метаморфізму при сумісному коксуванні як на інші індивідуальні марки вугілля, так і на вугільні суміші.

4.2. Дослідження і визначення основних факторів модифікації газового вугілля

В таблиці 4.4 наведені дилатометричні показники дослідних проб, з яких можна побачити, що вугілля ш. ім. Сташкова марки ДГ (табл. 2.1) не спучується, а вугілля марки Г ш. «Ювілейна» (табл. 2.2) є слабоспікливим ($I_{\text{с}} = 11$ мм). При вивченні вугільних комбінацій визначним компонентом є вугілля марки Г і зі збільшенням його частки у завантаженні індекс спучування зростає.

Період нагрівання до початку спучування закономірно збільшується із ростом участі в завантаженні вугілля марки Г, при цьому період спучування зменшується, але у всіх випадках складає більше значення, ніж у

початковому газовому вугіллі. Значення $t_{пс}$ збільшується, а $t_{зс}$ приблизно дорівнює $t_{зс}$ газового вугілля.

Таблиця 4.4

Дилатометричні показники вугілля та їх комбінацій

№	Найменування проби	Участь, %	Індекс спучування (I_c), мм	Період до початку спучування (Π_n), с	Температура початку спучування ($t_{пс}$), °C	Період спучування (Π_c), с	Температура закінчення спучування ($t_{зс}$), °C
1	ДГ	100	-	-	-	-	-
2	Г	100	11	368	425	127	467
3	$\frac{Г}{ДГ}$	$\frac{50}{50}$	4	315	370	250	470
4	$\frac{Г}{ДГ}$	$\frac{70}{30}$	6	347	400	222	471
5	$\frac{Г}{ДГ}$	$\frac{90}{10}$	9	368	414	148	467

Важливо спрямувати увагу (рис. 4.18) на те, що зниження Π_n (вісь у) і деяке підвищення Π_c (вісь z) комбінацій вугілля, знаходиться в залежності від дольової частки газового вугілля (вісь x) та виражається наступною математичною залежністю $z = 12753,4 + 27,9 \cdot x + 76,1 \cdot y + 1,7 \cdot x^2 - 1,3 \cdot x \cdot y - 1,1 \cdot y^2$. Модель була побудована за методом найменших квадратів з поліноміальним згладжуванням [229, 230].

Одержані дані дозволяють, перш за все, встановити найкращий результат для дольової частки вугілля марки Г 50 – 70 %, ДГ 50 – 30 % і припустити, що в процесі пошарового коксування цих марок утворюється високорозвинена контактна поверхня твердої, рідкої та газоподібної фаз, яка обумовлює формування більш в'язкої пластичної маси газового вугілля.

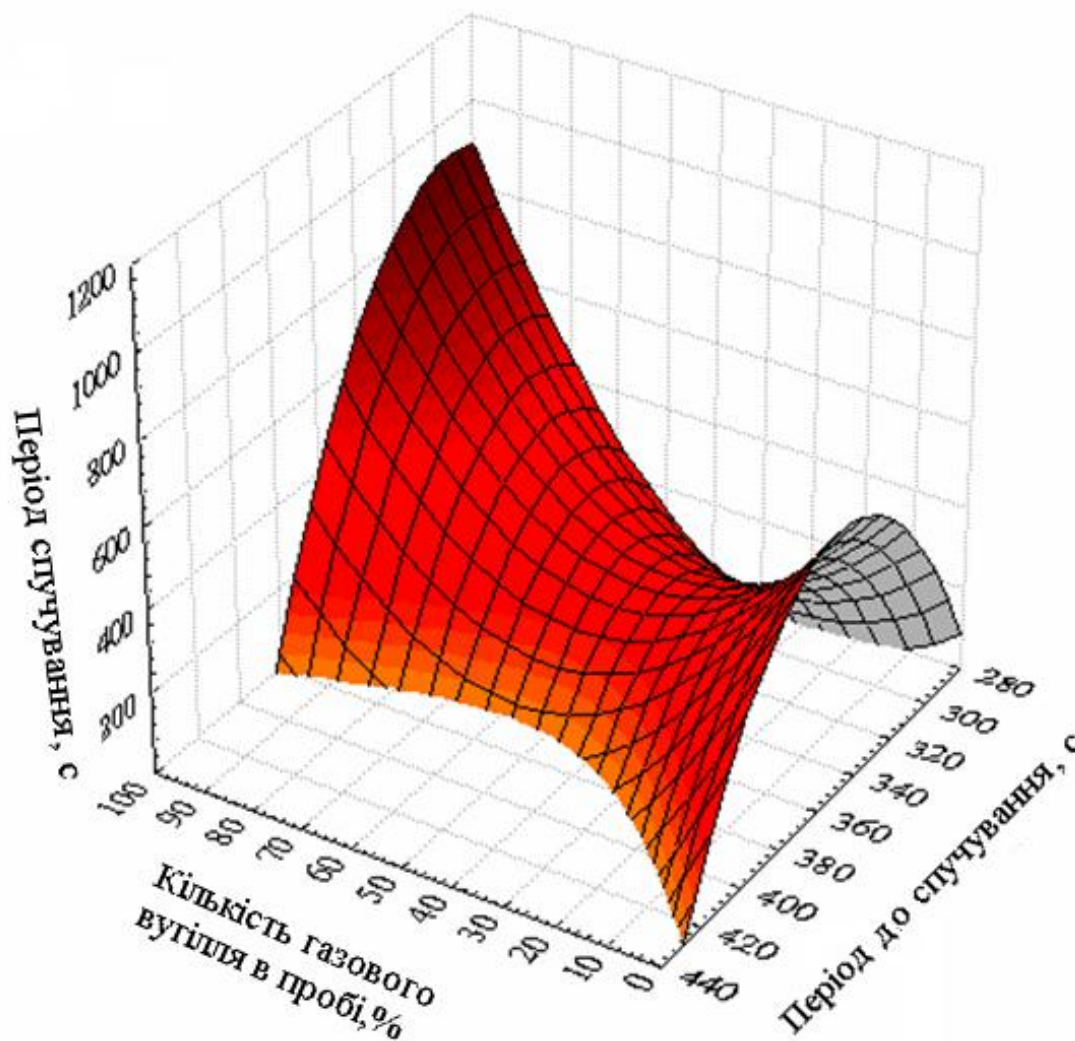


Рисунок 4.18 Залежність періоду спучування вугільних комбінацій від зниження періоду до початку спучування та кількості газового вугілля

Вказані теоретичні припущення знаходять своє підтвердження при вивченні вмісту водню [231] в дослідному вугіллі. Отже, можна припустити, що йде процес, пов'язаний з ефектом пластифікації. Фенольна фракція та КВС частково розріджують пластичну масу газового вугілля з утворенням більш рухомої гетерогенної системи, властивості якої обумовлюються реакційною спроможністю ароматичних складових КВС малометаморфізованого вугілля і тому вуглецеві залишки та гази лабораторного коксування дослідного вугілля, а також їх комбінації мають різні характеристики (табл. 4.5) та склади (табл. 4.6).

Таблиця 4.5

Характеристика зовнішнього вигляду лабораторного коксу

№	Дольова частка вугілля, %	Характеристика зовнішнього вигляду коксу	Структурна міцність, %
1	Г50*:ДГ50**	* слабкоспечений кокс розколюється на окремі шматки при натисканні; ** порошкоподібний кокс.	$\frac{35}{20}$
2	Г70*:ДГ30**	* сплавлений, спучений кокс збільшується по висоті щодо завантаження, має металевий блиск; ** порошкоподібний кокс.	$\frac{45}{10}$
3	ДГ 100	слабкоспечений кокс розколюється на окремі шматки при натисканні	20
4	Г100	злиплий кокс розсипається в порошок при натисканні, має блиск	35
5	Г60*:ДГ40**	* сплавлений, спучений кокс збільшується по висоті має блиск; ** слабкоспечений кокс розколюється на окремі шматки при легкому натисканні	$\frac{40}{20}$
6	Г80*:ДГ20**	* сплавлений, спучений кокс збільшується по висоті, має блиск; ** слабкоспечений кокс розколюється на окремі шматки при натисканні	$\frac{45}{15}$
7	Г20*:ДГ 80**	* порошкоподібний кокс (ДГ переважає і переводить в нижчий ступінь метаморфізму вугілля марки Г) ** слабкоспечений кокс розколюється на окремі шматки при легкому натисканні	$\frac{35}{15}$
8	Г90*:ДГ 10**	* злиплий кокс, розсипається в порошок при легкому натисканні і має блиск ** слабкоспечений кокс розколюється на окремі шматки при натисканні	$\frac{35}{20}$
9	Г10*:ДГ 90**	*,** слабкоспечений кокс розколюється на окремі шматки при легкому натисканні	$\frac{35}{20}$
10	Г50*: Г 50**	*,** злиплий кокс, розсипається в порошок при легкому натисканні і має металевий блиск	$\frac{35}{30}$
11	ДГ50*:ДГ50**	*, ** слабкоспечений кокс розколюється на окремі шматки при легкому натисканні	$\frac{25}{20}$
12	ДГ50*:Г50**	* слабкоспечений кокс розколюється на окремі шматки при натисканні; ** злиплий кокс, розсипається в порошок при натисканні і має блиск	$\frac{25}{35}$
13	ДГ30*:Г70**	* слабкоспечений кокс розколюється на окремі шматки; ** злиплий кокс, розсипається в порошок при натисканні і має блиск	$\frac{25}{35}$

* -верх та ** -низ вугільного завантаження в реторті шахтної печі

Треба звернути увагу на варіанти 10 та 11 (табл. 4.5). Властивості верхнього та нижнього коксових залишків, отриманих з використанням термічної підготовки, практично не змінюються. Позитивний вплив модифікації проявляється на варіантах 2, 5 та 6 (табл. 4.5). При цьому властивості отриманого коксу відносно структурної міцності переконливо

характеризують, що процес модифікації відбивається на варіантах 2 (Г70:ДГ30) та 6 (Г80:ДГ20). Останні результати аналізу близькі за значенням, або знаходяться у межах похибки.

Таблиця 4.6

Склад лабораторних газів дослідного вугілля

№	Найменування зразків	Склад коксового газу, %						
		CO ₂	C _n H _m	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
1	Газове вугілля	6,7	1,3	0,4	6,9	47,7	21,9	15,1
2	Довгополум'яне газове вугілля	6,6	1,8	0,5	9,8	46,9	20,0	14,4
3	Шарове завантаження: верх-Г(70%) низ-ДГ (30%)	4,2	1,6	1,2	6,9	40,2	31,9	14,0
4	Шарове завантаження: верх-Г(60%) низ-ДГ (40%)	4,5	1,5	2,0	6,2	36,8	35,0	14,0

Волюмометричний метод аналізу надав можливість визначити, що в процесі піролізу вугільних комбінацій завдяки модифікуючому впливу вугілля ДГ на газове вугілля іде зниження вмісту водню (H₂) на 7 – 9 % та підвищення метану (CH₄) на 10 – 15 %. Це відбивається на періоді спучування та структурній міцності коксу у вигляді наступної моделі $z = 7,2 - 2,8018x + 7,6y - 0,7x^2 - 0,13xy - 0,1y^2$ (рис.4.19).

Також нами було встановлено, що вміст водню в коксовому газі для базового вугілля Г та ДГ практично однаковий, а в пошаровому завантаженні знижується до 10,9%. При цьому вміст метану в коксовому газі збільшується на величину до 13,1%. Щодо перерозподілу решти складових газу, то вона знаходиться в межах похибки експерименту.

Виходячи з вищенаведеного, можна припустити, що в процесі модифікації органічної маси газового вугілля продуктами КВС вугілля марки

ДГ присутнє поєднання реакцій термодеструкції з одночасним гідруванням атомарним воднем.

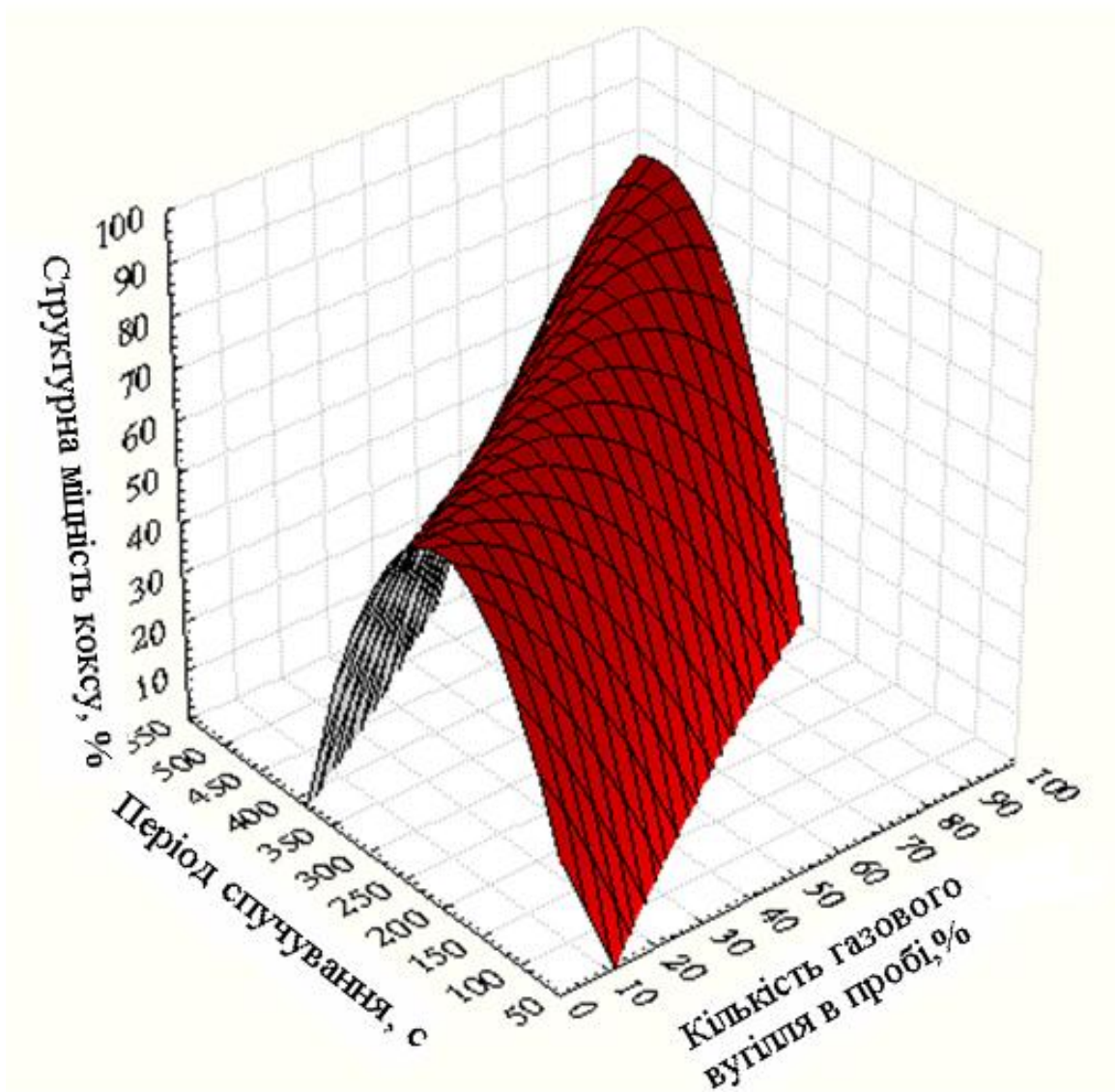


Рисунок 4.19 Взаємозв'язок вугільних комбінацій з періодом спучування і структурною міцністю коксу

Приєднання водню відбувається миттєво, як до менш складних вуглеводнів, так і до більш крупних радикалів, що утворилися з початкових макромолекул органічної маси вугілля Г. Подібні процеси будуть впливати на утворення пластичного шару вугілля, його кількості, в'язкості, спікливої здатності та спроможності утворювати більш анізотропний вуглецевий залишок в порівнянні з базовим.

Для перевірки висловлених припущень була виконана попередня обробка концентрату газового вугілля продуктами піролізу вугілля марки ДГ(див. розділ 2).

Щоб переконатися, чи здійснюється модифікація, чи отримані зміни газового вугілля пояснюються виключно термічним впливом на нього, пробу газового вугілля термічно обробляли в тих самих умовах без модифікатора.

Досліджували базове, модифіковане і термічно підготовлене газове вугілля. У таблиці 4.7 приведені матеріальний баланс процесу коксування базового (1), модифікованого (2) і термічно підготовленого вугілля.

Таблиця 4.7

Матеріальний баланс процесу коксування базового газового концентрату (1), модифікованого (2) та термічно підготовленого (3)

Найменування	Вихід продуктів					
	1		2		3	
	г	%	г	%	г	%
Початкові матеріали						
Сухе вугілля	18,5	91,9	19,0	95	19,0	95
Аналітична волога	1,5	8,1	1,0	5	1,0	5
Разом	20	100	20	100	20	100
Продукти						
- кокс	14,33	71,65	15,00	75,00	14,45	72,25
- смола	0,85	4,25	0,70	3,52	0,87	4,35
- аміак	0,07	0,35	0,07	0,35	0,07	0,35
- загальна вода	0,86	4,30	0,94	4,70	0,90	4,50
- сірковуглець	0,15	0,75	0,17	0,87	0,17	0,85
- вуглекислий газ	0,07	0,35	0,08	0,36	0,08	0,40
- ненасичені вуглеводні	0,18	0,90	0,19	0,96	0,19	0,95
- сирий бензол	0,16	0,80	0,15	0,75	0,16	0,80
- коксовий газ	3,33	16,65	2,70	13,49	3,11	15,55
Разом	20	100	20	100	20	100

Порівнюючи одержані результати, можна констатувати, що після модифікації газового вугілля спостерігається приріст виходу вуглецевого

залишку і зниження виходу основних хімічних продуктів коксування, таких як сирий бензол, кам'яновугільна смола і коксовий газ. Що стосується термічної підготовки, то цей варіант показує, що в процесі модифікації більшою мірою позитивний вплив обумовлюють леткі вуглеводні КВС, що утворюються із малометаморфізованого вугілля марки ДГ.

Можливо припустити, що леткі вуглеводні КВС схильні під впливом температури та інших чинників ініціювати утворення складніших вуглеводневих структур. Вони роблять значний вплив в процесі формування вуглецевого тіла коксу і є початковими кластерними складовими, які надалі впливають на його характерні фізико-механічні і фізико-хімічні властивості.

З метою детальнішого аналізу взаємодії малометаморфізованого вугілля в лабораторії Українського державного науково-дослідного вуглехімічного інституту (ДП «УХІН») проводили коксування газового вугілля (варіант 1) і пошарового завантаження (варіант 2), яке складалося з 70% Г (верх) і 30% ДГ (низ), розділених в реторті вставкою з жаростійкої металевої сітки з вічками 0,25 мм. Нагрівання вели в п'ятикілограмовій печі до заданої температури 950 - 1000 °С (див. розділ 2).

Результати проведених випробувань (табл. 4.8) дозволяють резюмувати, що водень з летких продуктів піролізу вугілля марки ДГ сприяє зростанню швидкості реакцій гідрування і призводить до стабілізації частини радикалів з вільною валентністю електрону, внаслідок чого змінюються властивості пластичної маси газового вугілля, які мають визначальну дію при формуванні структури вуглецевого тіла коксу.

Якщо розглядати комбінації (табл. 4.9), в яких вугілля марки ДГ розміщували знизу завантаження, то період нагрівання до початку спучування (P_n) збільшувався із зростанням участі в завантаженні вугілля марки Г, при цьому період спучування зменшувався, але у всіх випадках складав більше значення, ніж у початкового газового вугілля. Значення t_{nc} збільшувалось, а t_{3c} приблизно дорівнювало t_{3c} газового вугілля.

Таблиця 4.8

Характеристика коксів, отриманих в лабораторії ДП «УХІН»

№		Технічний аналіз, %			Вихід та міцність коксу,%					Абразивна твердість за Гінсбургом, мг	Структурна міцність за Грязновим, %	Реакційна здатність за ДСТУ 7664:2014, см ³ /г×с	Дійсна густина, г/см ³	Уявна густина, г/см ³	Пористість, %
		A ^d	St ^d	V ^{daf}	B _к	K ₅₀	П ₄₀	П ₂₅	И ₁₀						
1		0,50	0,41	1,1	65,46	80,8	44,8	63,9	24,6	46,6	77,4	1,49	1,709	0,738	56,8
2	Г	0,50	0,52	1,2	64,48	90,0	56,0	72,9	16,4	58,3	79,3	1,33	1,727	0,787	54,4
	ДГ	0,80	0,80	1,3	63,70	82,1	48,6	62,9	30,9	46,5	55,4	1,63	1,669	0,870	47,9

Таблиця 4.9

Показники динаміки тиску розпирання вугілля марок ДГ і Г та їх комбінацій

Дослідна проба	Частка вугілля, %	P ₁ , кПа	P ₂ , кПа	P ₃ , кПа	a, с	t _a , °C	b, с	t _b , °C	c, с	t _c , °C	d, с	t _d , °C	e, с	t _e , °C	f, с	t _f , °C	P ₂ /d, кПа/с	P ₃ /f, кПа/с
ДГ	100	625	3415	2379	266	0-314	219	314-436	29	436-441	80	441-462	4	462-463	232	463-493	42,69	10,25
Г	100	1018	2369	2213	280	0-332	170	332-428	11	428-431	50	431-446	5	446-447	88	447-468	47,38	25,15
$\frac{Г}{ДГ}$	$\frac{50}{50}$	928	1644	1235	250	0-321	158	321-423	7	423-425	35	425-437	16	437-442	73	442-466	46,97	16,92
$\frac{Г}{ДГ}$	$\frac{70}{30}$	556	2185	1960	251	0-321	174	321-430	10	430-432	40	432-445	4	445-446	69	446-466	54,63	28,41
$\frac{Г}{ДГ}$	$\frac{90}{10}$	937	2570	2426	264	0-330	145	330-425	6	425-427	55	427-446	6	446-447	104	447-468	46,73	23,33
$\frac{ДГ}{Г}$	$\frac{50}{50}$	687	3350	2912	240	0-311	205	311-430	4	430-431	70	431-454	5	454-455	83	455-470	47,86	35,08
$\frac{ДГ}{Г}$	$\frac{70}{30}$	650	2922	2485	222	0-317	200	317-430	7	430-432	75	432-458	8	458-460	82	460-471	38,96	30,3
$\frac{ДГ}{Г}$	$\frac{90}{10}$	687	2429	1773	237	0-300	197	300-431	14	431-435	59	435-452	8	452-454	132	454-479	41,17	13,43
$\frac{Г}{Г}$	$\frac{50}{50}$	1018	2369	2213	280	0-332	170	332-428	11	428-431	50	431-446	5	446-447	88	447-468	47,38	25,15
$\frac{ДГ}{ДГ}$	$\frac{50}{50}$	100	625	3415	2379	266	0-314	219	314-436	29	436-441	80	441-462	4	462-463	232	463-493	42,69

Примітка: в чисельнику вказана марка вугілля, що складає верхній шар завантаження, у знаменнику – нижній.

Зниження P_{Π} і помітне збільшення P_c комбінацій, в яких нижній шар складало вугілля марки ДГ, в порівнянні з газовим вугіллям, можна пояснити тим, що парогазові продукти КВС з вугілля марки ДГ, включаючи гідрогеновмісний газ, починають раніше виділятися і сприяють зниженню в'язкості пластичної маси, тим самим збільшуючи P_c .

При розміщенні знизу завантаження вугілля марки Г P_{Π} збільшується із зростанням участі в завантаженні вугілля марки ДГ, на відміну від іншого варіанту розміщення вугілля. Це пов'язано із зменшенням частки газового вугілля, якому необхідно більше часу для накопичення певної кількості пластичної маси, що має спроможність до спучування.

Із зростанням участі в завантаженні вугілля марки ДГ $t_{\Pi c}$ зростає, P_{Π} зменшується, також помітно знижується t_{3c} . В цілому, можна зробити висновок, що комбінації вугілля при розміщенні знизу завантаження вугілля марки ДГ мають кращі в'язкопластичні властивості: P_{Π} і $t_{\Pi c}$ менше, P_c і t_{3c} вищі (див. табл. 4.5). Прискорений метод [232] визначення показників динаміки тиску розпирання дозволяє фіксувати властивості вугілля в передпластичному і пластичному стані і є чутливим до властивостей вугілля навіть усередині однієї технологічної марки. Результати визначення властивостей вугілля і їх комбінацій даним методом представлені в табл.4.9.

Необхідно відзначити, що прискорений метод визначення динаміки тиску розпирання, на відміну від дилатометричного методу, дозволяє визначати властивості вугілля марки ДГ при його нагріванні.

Розглянемо вплив розташування вугілля в завантаженні на показники динаміки тиску розпирання.

P_1 – зусилля первинного розм'якшення завантаження, кПа. Чим нижче величина P_1 , тим більше ступінь первинного розм'якшення вугілля. При вивченні комбінацій вугілля звертає на себе увагу значення P_1 для завантаження, в якій 30 % вугілля марки ДГ розташовувалося в нижньому шарі. У даній комбінації завантаження вугілля відбувається повніший перехід в розм'якшений стан вугільних частинок.

Період нагріву до початку розм'якшення у вугілля марки ДГ нижче, ніж у газового вугілля, як і температура початку розм'якшення (t_b , $^{\circ}\text{C}$). Отже, при збільшенні участі в завантаженні вугілля марки ДГ величина і відповідно значення t_b знижуватимуться.

Показник b характеризує період розм'якшення вугілля. Даний показник збільшується при зниженні величини P_1 . Завантажені комбінації вугілля, де знизу розташоване вугілля марки ДГ в кількості 10 і 50 %, мають якнайменші значення b і температури закінчення періоду розм'якшення. Близька по вказаних характеристиках до газового вугілля і комбінація за участю 30 % марки ДГ, що знаходиться знизу завантаження.

P_2 – максимальний тиск розпирання, кПа. Найбільший тиск розпирання має вугілля марки ДГ, проте при вивченні комбінацій завантажень вугілля величина P_2 зростає при зниженні участі вугілля марки ДГ. Одержані закономірності щодо величини тиску розпирання можна пояснити тим, що при розташуванні знизу завантаження вугілля марки ДГ пластична маса, яка утворюється з часом із газового вугілля, сприяє кращій газопроникності завантаження. При розміщенні вугілля марки Г знизу завантаження не виникає гідравлічного опору з боку пластичного шару вугілля марки ДГ. Міжфазної взаємодії не відбувається. Утворені леткі продукти піролізу з газового вугілля без перешкоди проходять крізь завантажене зверху вугілля марки ДГ.

Періоди c і e характеризують стан рівноваги між тиском, який розвиває вугільне завантаження в процесі нагрівання, і зовнішнім тиском, що діє на завантаження.

P_3 – індекс проникнення чохла термопари у завантажені комбінації вугілля, кПа. Період подібного проникнення характеризує величина f . Дані показники дозволяють судити про в'язкість комбінацій завантаженого вугілля. Так, чим довше і на меншу глибину проникає чохол у завантаження вугілля, а також чим більший тиск, що його необхідно прикласти для забезпечення проникнення, тим в'язкіша маса вугілля. Серед вивчених

комбінацій якнайменше значення f мають завантаження з розташуванням знизу вугілля марки ДГ в кількості 30 і 50 %, проте слід враховувати, що дані завантаження мають і невеликі значення P_3 .

Необхідно також відзначити, що температура початку дії тиску розпирання для всіх комбінацій вугілля нижче або приблизно відповідає даній температурі для вугілля марки Г, як і $t_{пс}$. Подібна ситуація спостерігається і з температурою початку проникнення чохла термопари у завантаження вугілля (t_b , °C) для комбінацій, в яких нижній шар складає вугілля марки ДГ. Якщо розглядати комплексні показники – середні швидкості дії тиску розпирання (P_2/d , кПа/с) і проникнення чохла термопари у вугільне завантаження (P_3/f , кПа/с), то значення P_2/d найбільше для проби, що складається з 30 % вугілля марки ДГ, розташованого знизу, і 70 % вугілля марки Г, що становить верхній шар. Можна говорити, що для даної комбінації вугілля характерне найактивніше розпирання в процесі нагрівання.

По показнику P_3/f , який характеризує в'язкість завантаження (чим він вищий, тим нижча в'язкість), найбільше значення при розміщенні вугілля марки ДГ знизу також має комбінація, що включає 30 % вугілля марки ДГ і 70 % вугілля марки Г. Найбільше значення цього показника серед всіх вивчених комбінацій мають завантаження при нижньому шарі, складеному з вугілля марки Г в кількості 50 та 30 %.

Зниження в'язкості завантаження комбінацій, в яких вугілля марки ДГ розташоване знизу, можна пояснити частковим або поверхневим гідруванням ароматичних сполук, яке сприяє рекомбінації гідрогеновмісних речовин, що виділяються з вугілля марки ДГ і знижують в'язкість вугілля марки Г і завантаження в цілому. Отже, взаємний вплив вугілля в процесі коксування відбувається гомолітичним або гетеролітичним шляхом [233], що обумовлює зміну гранулометричного складу коксу (табл. 4.10) та впорядкованість молекулярної структури його вуглецевого тіла.

Таблиця 4.10

Гранулометричний склад дослідних коксів

№	Кокс	Частка, %	Вихід класів, %				
			>40–25	25–10	10–5	5 -1	< 1
1	Г	100	23,1	61,0	2,7	2,7	10,5
2	$\frac{Г}{ДГ}$	$\frac{90}{10}$	$\frac{24,4}{20,0}$	$\frac{45,1}{41,0}$	$\frac{12,1}{22,7}$	$\frac{12,5}{5,8}$	$\frac{5,9}{10,5}$
3	$\frac{Г}{ДГ}$	$\frac{80}{20}$	$\frac{46,7}{24,4}$	$\frac{48,9}{61,4}$	$\frac{0,7}{2,0}$	$\frac{1,1}{1,7}$	$\frac{2,6}{10,5}$
4	$\frac{Г}{ДГ}$	$\frac{70}{30}$	$\frac{55,7}{22,9}$	$\frac{42,6}{61,3}$	$\frac{0,7}{7,0}$	$\frac{0,4}{1,8}$	$\frac{0,6}{7,0}$
5	$\frac{Г}{ДГ}$	$\frac{60}{40}$	$\frac{55,0}{24,0}$	$\frac{41,0}{51,2}$	$\frac{1,4}{2,8}$	$\frac{1,0}{4,0}$	$\frac{1,6}{8,0}$
6	$\frac{Г}{ДГ}$	$\frac{50}{50}$	$\frac{31,0}{23,1}$	$\frac{41,0}{61,0}$	$\frac{12,7}{2,7}$	$\frac{5,8}{2,7}$	$\frac{9,5}{10,5}$
7	ДГ	100	-	13,1	71,0	3,8	12,1
8	$\frac{ДГ}{Г}$	$\frac{90}{10}$	-	$\frac{13,1}{12,8}$	$\frac{71,0}{70,0}$	$\frac{3,8}{5,2}$	$\frac{12,1}{12,0}$
9	$\frac{ДГ}{Г}$	$\frac{80}{20}$	-	$\frac{13,1}{13,0}$	$\frac{71,0}{72,2}$	$\frac{3,8}{3,7}$	$\frac{12,1}{11,1}$
10	$\frac{ДГ}{Г}$	$\frac{70}{30}$	$\frac{-}{-}$	$\frac{13,1}{13,1}$	$\frac{71,0}{71,0}$	$\frac{3,5}{3,7}$	$\frac{12,4}{12,2}$
11	$\frac{ДГ}{Г}$	$\frac{60}{40}$	$\frac{2,0}{-}$	$\frac{10,1}{14,1}$	$\frac{70,0}{71,0}$	$\frac{4,8}{3,8}$	$\frac{12,1}{12,1}$
12	$\frac{ДГ}{Г}$	$\frac{50}{50}$	$\frac{2,1}{-}$	$\frac{8,5}{13,1}$	$\frac{70,4}{71,0}$	$\frac{5,9}{3,8}$	$\frac{12,1}{12,1}$
13	Ж	100	62,5	23,6	12,7	0,5	0,7

Примітка: чисельник та знаменник відповідають коксам, отриманим з верхнього і нижнього завантаження

У роботах [234-236] автори, використовуючи кластерну теорію, роблять висновок про те, що впорядкованість коксової структури визначається електроопором та реакційною здатністю.

Кластерами часто називають хімічні сполуки, що є проміжними між молекулою і об'ємним твердим тілом. Кластери можуть мати різну стехіометрію і геометричну структуру. Кластерами може також вважатися

агломерація молекул одного виду. Поняття "кластери" поки не має чіткої визначеності та іноді використовується для позначення абсолютно різних систем. У хімії більшість вчених під терміном "кластери" найчастіше розуміють сполуки, у яких загальною структурною ознакою є наявність остову з атомів елемента-кластероутворювача і кластерних частинок.

Зростання впорядкованої структури коксу відповідає підвищенню електропровідності і підтверджується надійною кореляцією між ними, а форма і крупність кластерів коксоподібних елементів обумовлює зниження реакційної здатності, оскільки вони сприяють досягненню щільнішої упаковки кристалів у блоки. На підставі вищенаведених уявлень можна стверджувати, що реакційна здатність і питомий електроопір в комплексі дають можливість визначати впорядкованість молекулярної структури вуглецевого тіла коксу. Тому нами були проведені дослідження питомого електроопору і реакційної здатності отриманих зразків. Вивчення зміни питомого електроопору відбувалося з використанням двозондового методу (див. розділ 2).

Для визначення реакційної здатності використовувався деріватограф фірми "МОМ" Д – 500. Метод базується на нагріві проби коксу фракції 0,5 – 1,0 мм у середовищі діоксиду вуглецю до 1000 °С із швидкістю підйому температури 10 °С /хв. (див. розділ 2).

Отримані дані зведені у таблицю 4.11 і деякі з них наведені у вигляді термографічних кривих на рис. 4.20, 4.21.

Результати дозволили прийти до висновку, що молекулярна структура коксу з газового вугілля, обробленого продуктами КВС із вугілля марки ДГ, досконаліша, ніж еталон (вугілля марки Г). Істотний ефект від обробки виявляється для дослідних проб при дольовому співвідношенні Г 60 – 80 %, ДГ 40 – 20 %, а кокс, що був одержаний з вугілля марки Г, модифікованого за розробленим нами способом, має помітно ближчі значення питомого

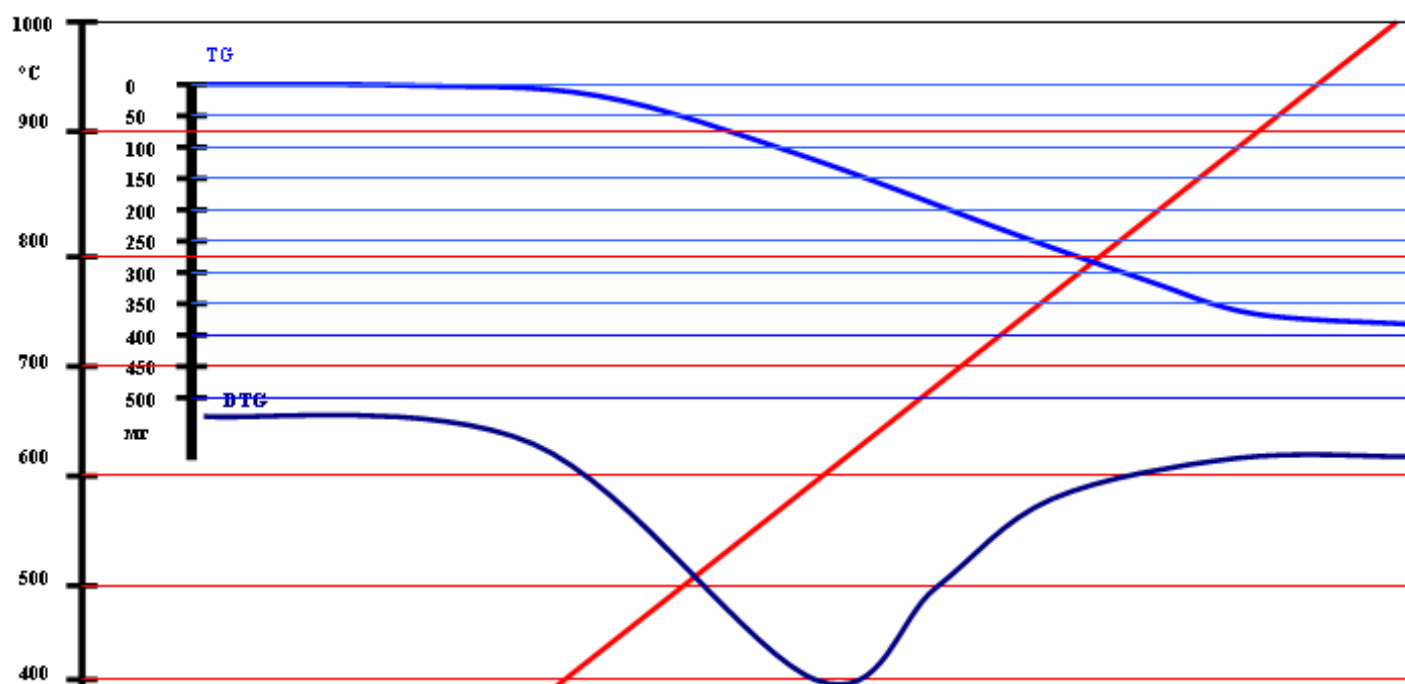
електроопору і реакційної здатності до коксу з вугілля марки «Ж», ніж вихідне оброблюване вугілля.

Таблиця 4.11

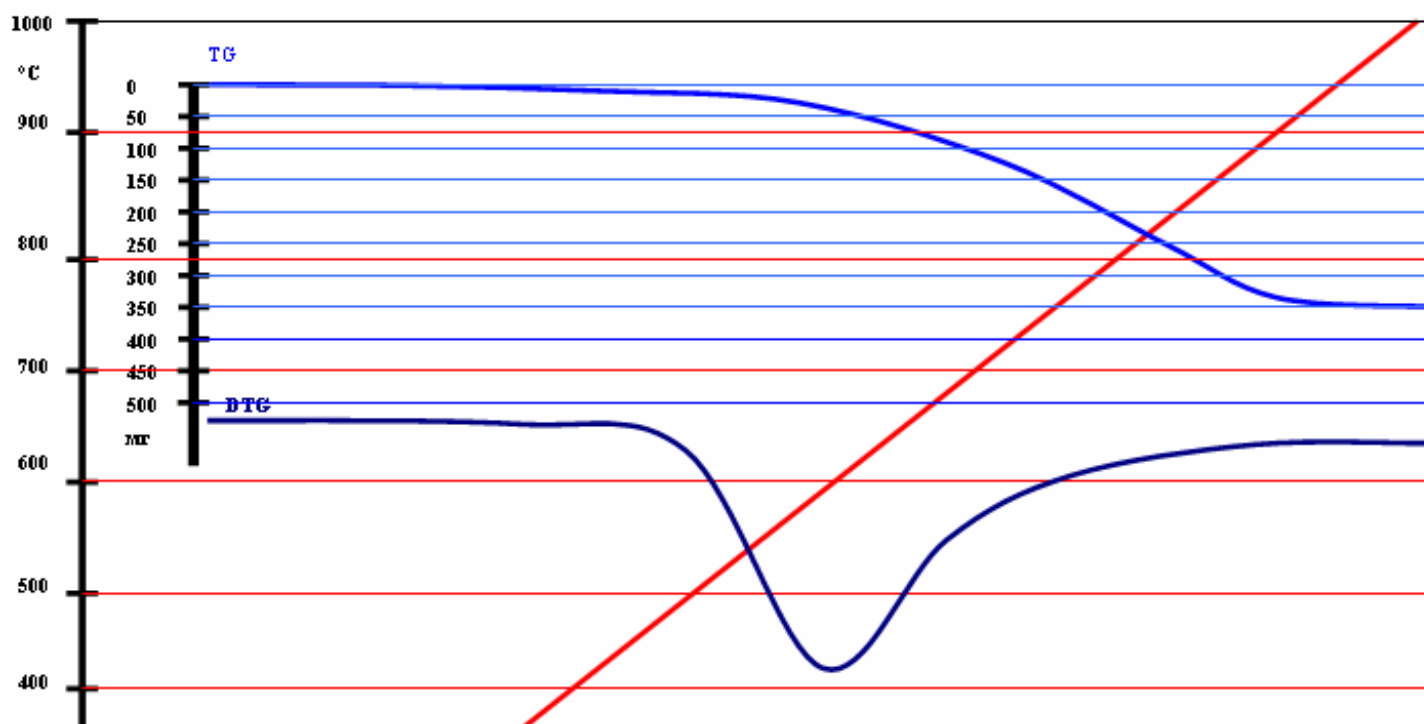
Термографічні характеристики втрати маси дослідних коксів та їх питомий електроопір

Кокс з Табл. 4.11	Температурний інтервал, °С			Швидкість витрати маси, %			Питомий електроопір КОМ×М
	I	II	III	I	II	III	
1	10-200	200-460	460-1000	16,20	21,30	7,00	0,014
2	<u>10-200</u> 10-200	<u>200-460</u> 200-460	<u>460-1000</u> 460-1000	<u>16,20</u> 16,20	<u>21,10</u> 21,30	<u>7,00</u> 7,00	<u>0,006</u> 0,016
3	<u>10-275</u> 10-200	<u>275-515</u> 200-460	<u>515-1000</u> 460-1000	<u>16,20</u> 16,20	<u>20,31</u> 21,30	<u>6,59</u> 7,00	<u>0,006</u> 0,016
4	<u>10-280</u> 10-200	<u>280-515</u> 200-460	<u>515-1000</u> 460-1000	<u>10,50</u> 16,20	<u>21,47</u> 21,10	<u>9,03</u> 7,00	<u>0,008</u> 0,016
5	<u>10 -240</u> 10-205	<u>240 -500</u> 205-460	<u>500-1000</u> 460-1000	<u>10,50</u> 16,20	<u>21,89</u> 21,30	<u>8,79</u> 7,00	<u>0,008</u> 0,016
6	<u>10 -220</u> 10-195	<u>220 -470</u> 195-460	<u>470-1000</u> 460-1000	<u>15,50</u> 16,20	<u>22,68</u> 21,30	<u>6,00</u> 7,00	<u>0,008</u> 0,016
7	10-130	130-420	420-1000	25,00	31,55	6,50	0,016
8	<u>10-120</u> 10-130	<u>120-420</u> 130-420	<u>420-1000</u> 420-1000	<u>25,55</u> 25,00	<u>31,45</u> 31,55	<u>6,05</u> 6,50	<u>0,016</u> 0,014
9	<u>10-120</u> 10-130	<u>120-410</u> 130-420	<u>410-1000</u> 420-1000	<u>25,05</u> 25,00	<u>30,64</u> 31,55	<u>6,50</u> 6,50	<u>0,016</u> 0,014
10	<u>10-130</u> 10-130	<u>130-410</u> 130-420	<u>410-1000</u> 420-1000	<u>26,11</u> 25,00	<u>33,96</u> 31,55	<u>6,98</u> 6,50	<u>0,016</u> 0,014
11	<u>10-140</u> 10-130	<u>140-420</u> 130-420	<u>420-1000</u> 420-1000	<u>23,14</u> 25,00	<u>35,29</u> 31,55	<u>6,07</u> 6,50	<u>0,016</u> 0,014
12	<u>10-160</u> 10-130	<u>160-420</u> 130-420	<u>420-1000</u> 420-1000	<u>23,14</u> 25,00	<u>35,29</u> 31,55	<u>6,07</u> 6,50	<u>0,016</u> 0,014
13	10-260	295-540	540-1000	6,50	27,58	10,20	0,006

Примітка: чисельник та знаменник відповідають коксам отриманим з верхнього і нижнього завантаження

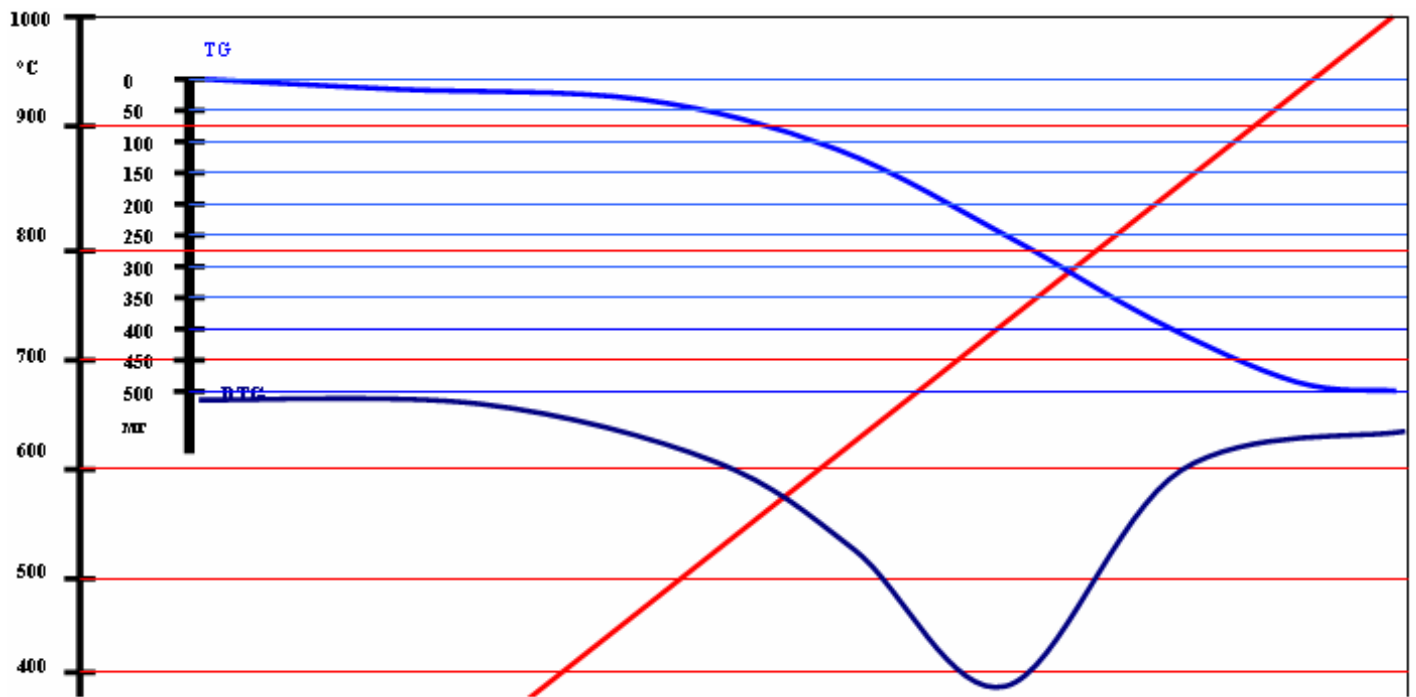


a)

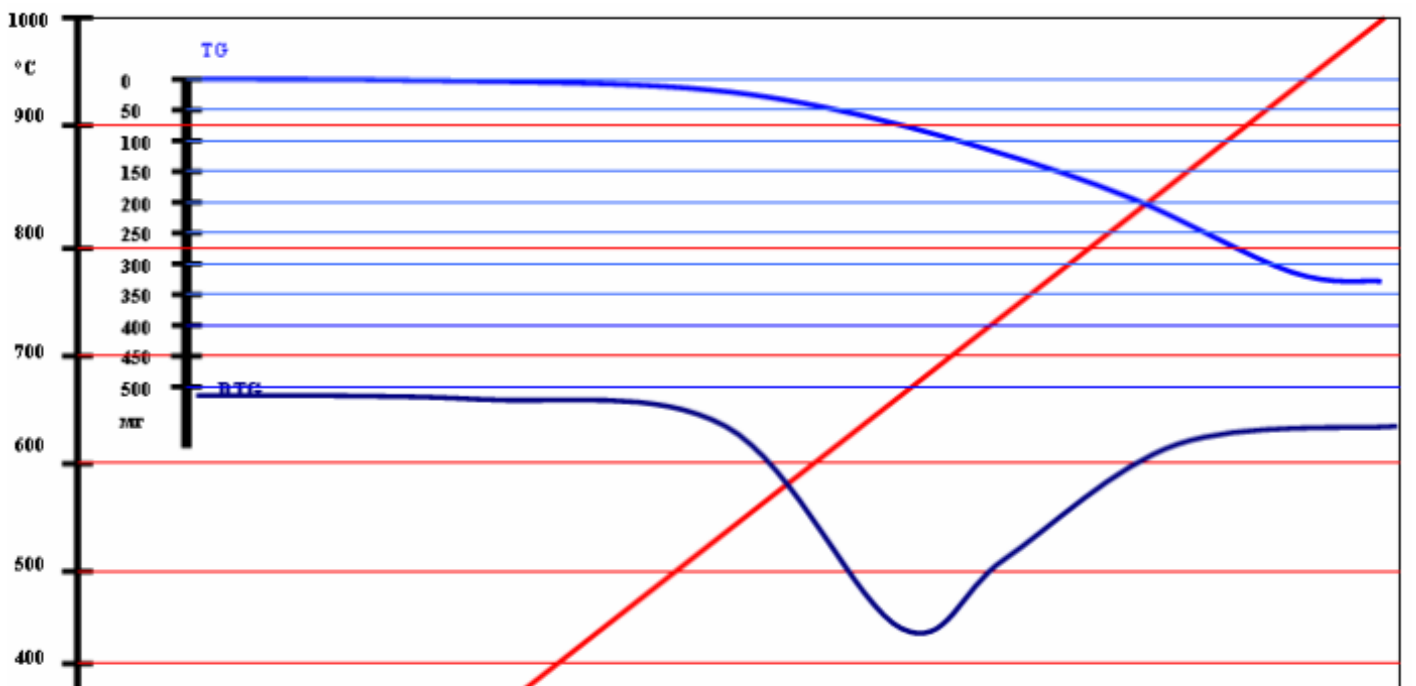


б)

Рисунок 4.20 Термограми реакційної здатності коксів, отриманих з газового вугілля (а) та його модифікації (б)



а)



б)

Рисунок 4.21 Термограми реакційної здатності коксів, отриманих з вугілля марок ДГ (а) та Ж (б)

4.3 Теоретичне обґрунтування термохімічних перетворень модифікованої шихти та її компонентів в процесі коксування з використанням сучасних технологій

Висока спорідненість (характеризується вільною енергією Гіббса – ізобарно-ізотермічного потенціалу див. розділ 3) фрагментів первинної структури органічної маси газового вугілля і летких продуктів піролізу вугілля марки ДГ створює умови для їх активної взаємодії. Така взаємодія розвивається на основі протікання реакцій гетеролітичного та гомолітичного заміщення, а також рекомбінації проміжних ароматичних структур. Від цього залежить в'язкість вугільної пластичної маси і тривалість знаходження вугілля у в'язкопластичному стані. Наявність у вугіллі марки ДГ і летких продуктах його піролізу різних функціональних груп з високою реакційною здатністю сильно впливає на швидкість термохімічних перетворень і призводить до зміни міжмолекулярних взаємодій, що дестабілізує структуру органічної маси газового вугілля і проявляється в зміні його термічної стійкості і реакційної здатності в процесі піролізу. Збільшення ресурсів водню і частки низькомолекулярних радикалів сприяє продовженню тривалості існування проміжних структур, полегшує їх взаємне орієнтування і укрупнення надмолекулярних утворень з тим чи іншим ступенем структурної впорядкованості. З огляду на деякі існуючі теоретичні уявлення щодо фізико-хімічного механізму процесу коксування [41], можна висловити припущення, що в основі такого впливу лежить здатність ароматичних вуглеводнів полегшувати зростання кількості і розмірів графітоподібних наномолекулярних утворень, які при затвердінні пластичної маси впливають на тип структури коксового залишку (анізотропія) і характер його пор.

Для перевірки висловлених теоретичних припущень нами було виконано дослідження впливу продуктів піролізу вугілля марки ДГ на структурні особливості коксових залишків, отриманих з індивідуальних

марок концентратів (табл. 4.12) і вугільних сумішей (табл. 4.13) класичним способом, а також з використанням технології трамбування і коксування без уловлювання летких продуктів. Методика дослідження детально описана в другому розділі роботи.

Таблиця 4.12

Індивідуальні марки концентратів та їх модифікацій

№	Шахта/ЦЗФ	Марка	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм	
			Зола A^d , %	Сірка S^d , %	Вихід летких V^{daf} , %	Усадка, х	Товщина пластичного шару, у
1	Чернігівець	СС	8,9	0,29	22,5	33	6
		СС ¹	8,9	0,30	24,0	33	6
2	Ювілейна	Г	6,0	1,38	41,8	37	10
		Г ¹	6,0	1,30	42,5	36	13
3	Калініна	Ж	7,5	0,85	31,3	29	15
		Ж ¹	7,4	0,80	32,0	28	17
4	ПрАТ «ш/к Покровське»	К	7,0	0,60	28,3	19	12
		К ¹	7,1	0,61	29,5	20	14

Примітка 1: Концентрат модифікований продуктами піролізу вугілля марки ДГ

Зовнішній вигляд отриманих лабораторних коксів наведено на рис.4.22-4.26, а показники їх властивостей зведені до таблиць 4.14 – 4.17.

Лабораторні зразки, одержані за класичним способом, характеризуються тим, що леткі продукти КВС, які утворюються в процесі піролізу з вугілля марки ДГ, позитивно впливають як на індивідуальні концентрати, так і на шихту взагалі.

Найбільший ефект модифікації виявляється на структурі газового вугілля, оскільки воно має найбільшу спорідненість структури із вугіллям марки ДГ згідно з прийнятою теорією метаморфізму [71]. Якщо розглядати

шихту, в якій переважає концентрат марки Г, то тут подібний ефект також присутній.

Таблиця 4.13

Склад лабораторних шихт та їх модифікацій

№	Склад шихти, % (концентрати з Табл.3.12)				Технічний аналіз,%			Пластометричні показники,мм	
	Г	Ж	К	СС	Зола A^d , %	Сірка S^d , %	Вихід летких V^{daf} , %	Усадка, х	Товщина пластичного шару, у
<u>1</u> 1 ¹	35	30	20	15	<u>7,08</u> 7,08	<u>0,9</u> 1,0	<u>33,2</u> 33,5	<u>29</u> 28	<u>14</u> 15
<u>2</u> 2 ¹	35	30	10	25	<u>7,35</u> 7,35	<u>0,93</u> 0,93	<u>32,4</u> 33,0	<u>33</u> 28	<u>13</u> 14
<u>3</u> 3 ¹	65	20	-	15	<u>6,70</u> 6,70	<u>1,1</u> 1,1	<u>36,8</u> 37,2	<u>34</u> 32	<u>11</u> 13

Примітка 1: Шихта модифікована продуктами піролізу вугілля марки ДГ

При використанні способу коксування без уловлювання летких продуктів як вугілля, так і вугільної шихти, спершу утворюється коксовий каркас по всій поверхні завантаження, а потім через нього дифундують леткі продукти піролізу, що виділяються з глибинних шарів, де присутні напівкокс, пластична маса і вугільне завантаження. Тобто, відбувається закупорка летких продуктів КВС з чотирьох сторін за типом «конверт» у середині вугільного завантаження (рис. 4.25). Утворюється парогазовий тиск, який сприяє проходженню самовільної гідрогенізації, що в першу чергу відображається на товщині пластичного шару – у та є наслідком процесу модифікації. Товщина пластичного шару шихт визначається за ГОСТ 1186 і

має бути 14-16мм. За меншої товщини пластичного шару шихти при термічній деструкції утворюється недостатня для забезпечення ефективної спікливості кількість рідкорухливих продуктів.

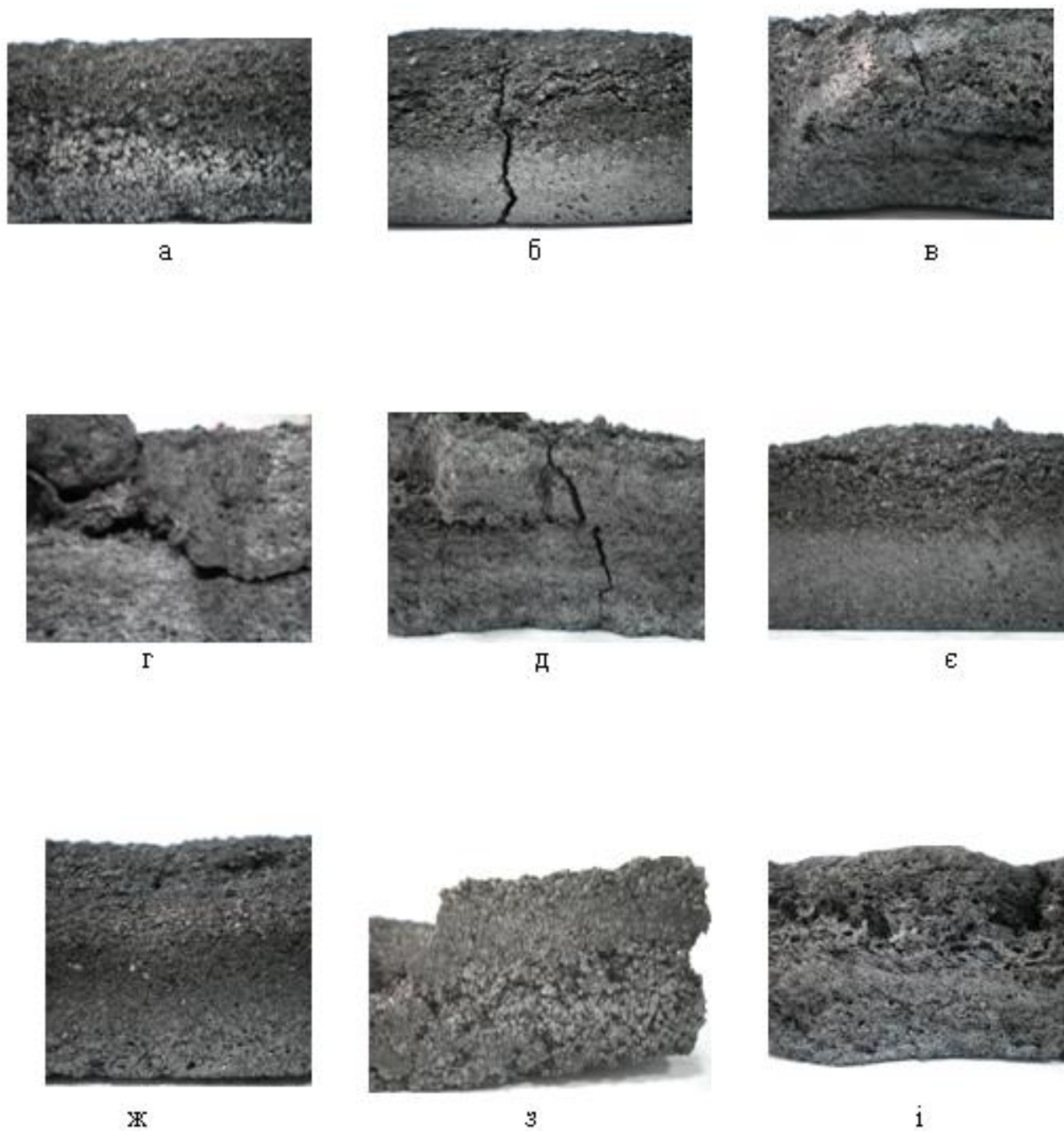


Рисунок 4.22 Зовнішній вигляд лабораторних вуглецевих залишків, отриманих за класичним способом коксування з вугілля і шихт, в т.ч. модифікованих продуктами піролізу вугілля марки ДГ: а – СС; б – шихта № 1 (базова); в – шихта № 1¹; г – Ж; д – К; е – Г; ж – шихта № 2; з – шихта № 3; і – шихта № 2¹

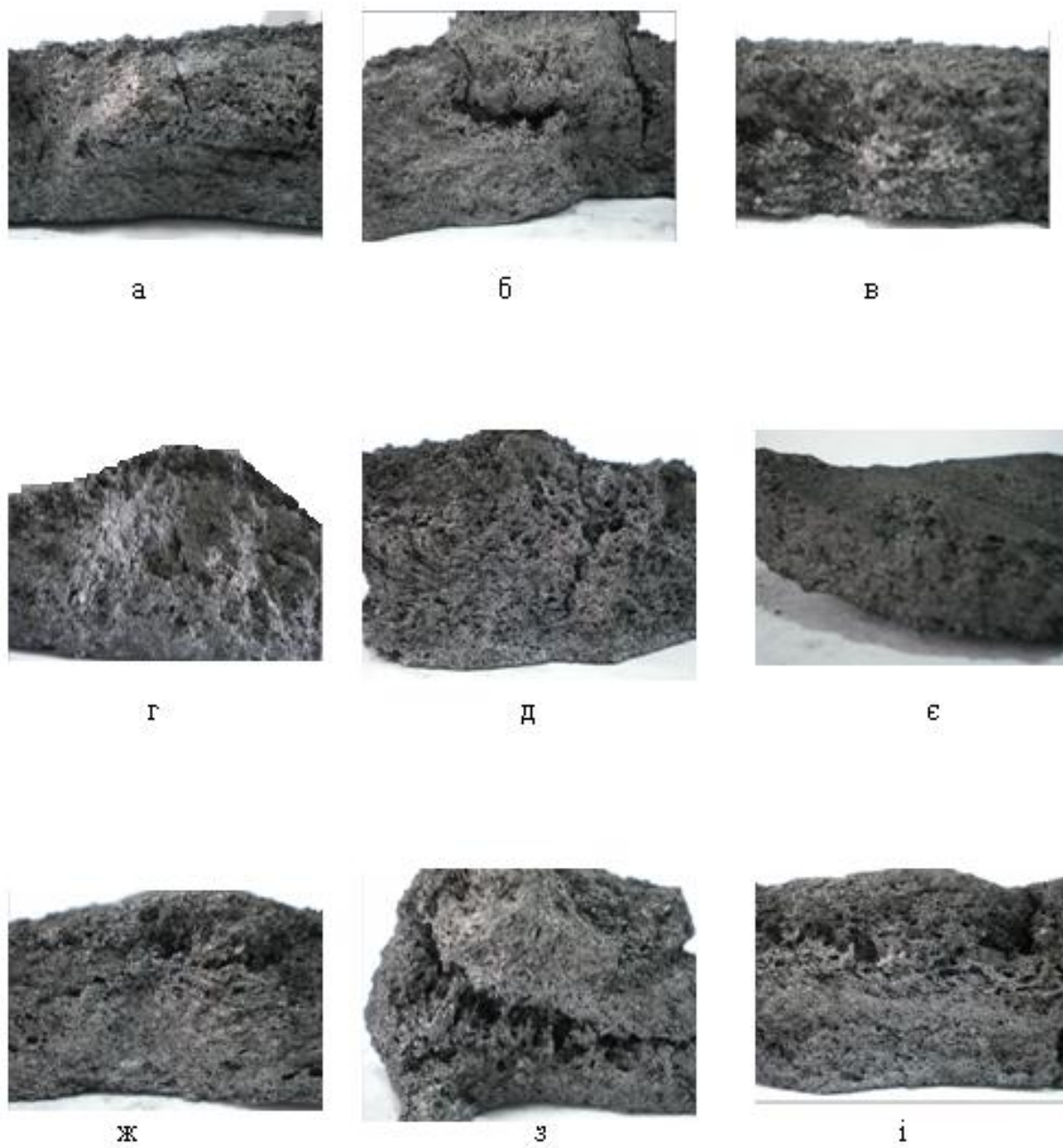


Рисунок 4.23 Зовнішній вигляд лабораторних вуглецевих залишків, одержаних при коксуванні без уловлювання летких продуктів з вугілля та шихт, в т.ч. модифікованих продуктами піролізу вугілля марки ДГ: а – шихта № 1 (базова); б – шихта № 1¹; в – шихта № 3; г – шихта № 2; д – шихта № 2¹; е – СС; ж – Г; з – Ж; і – К

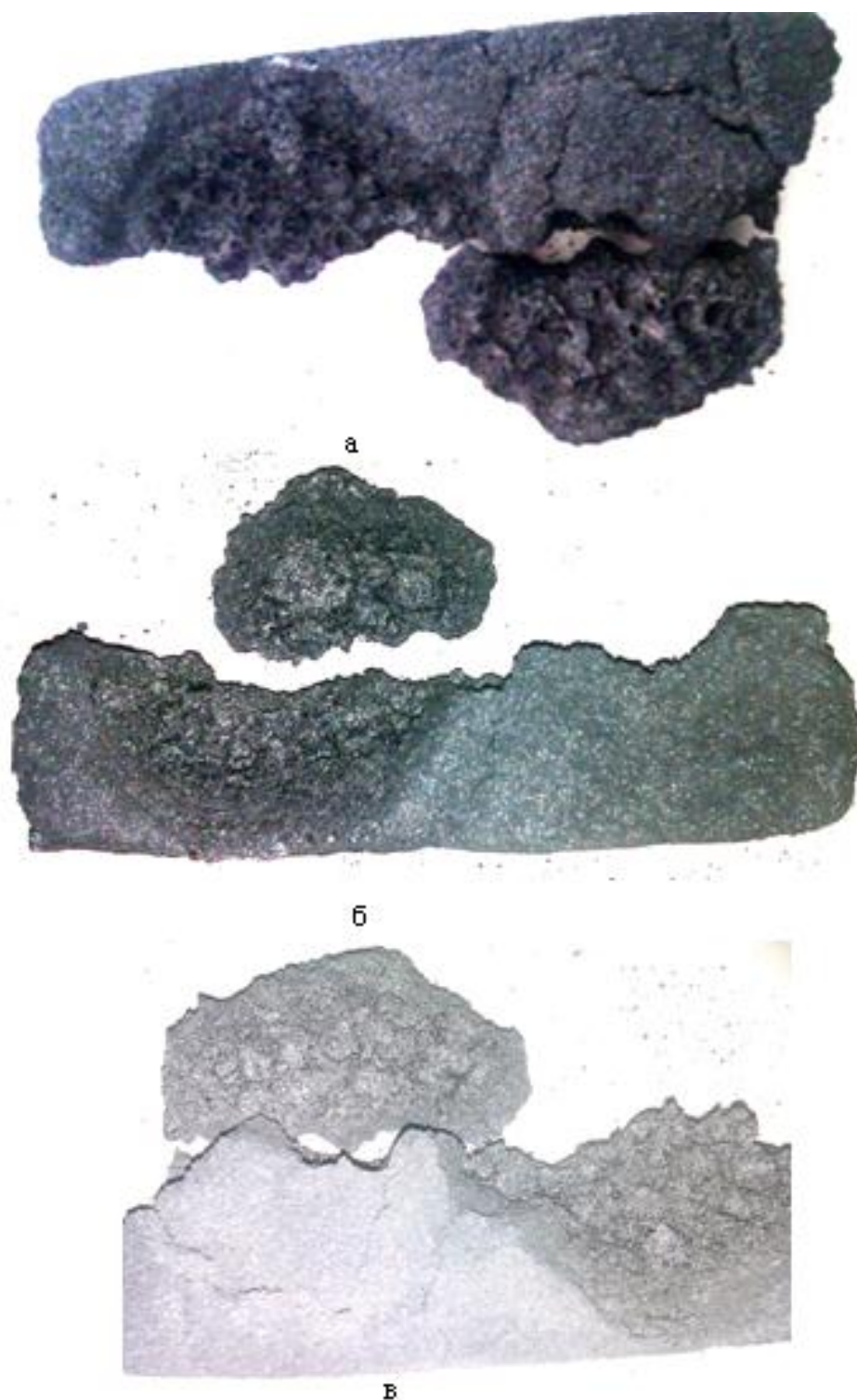


Рисунок 4.24 Зовнішній вигляд лабораторних вуглецевих залишків, отриманих по класичному способу коксування з вугільних шихт, модифікованих продуктами піролізу вугілля марки ДГ, із використанням трамбування: а – шихта № 1 (базова); б – шихта № 3; в – шихта № 3¹

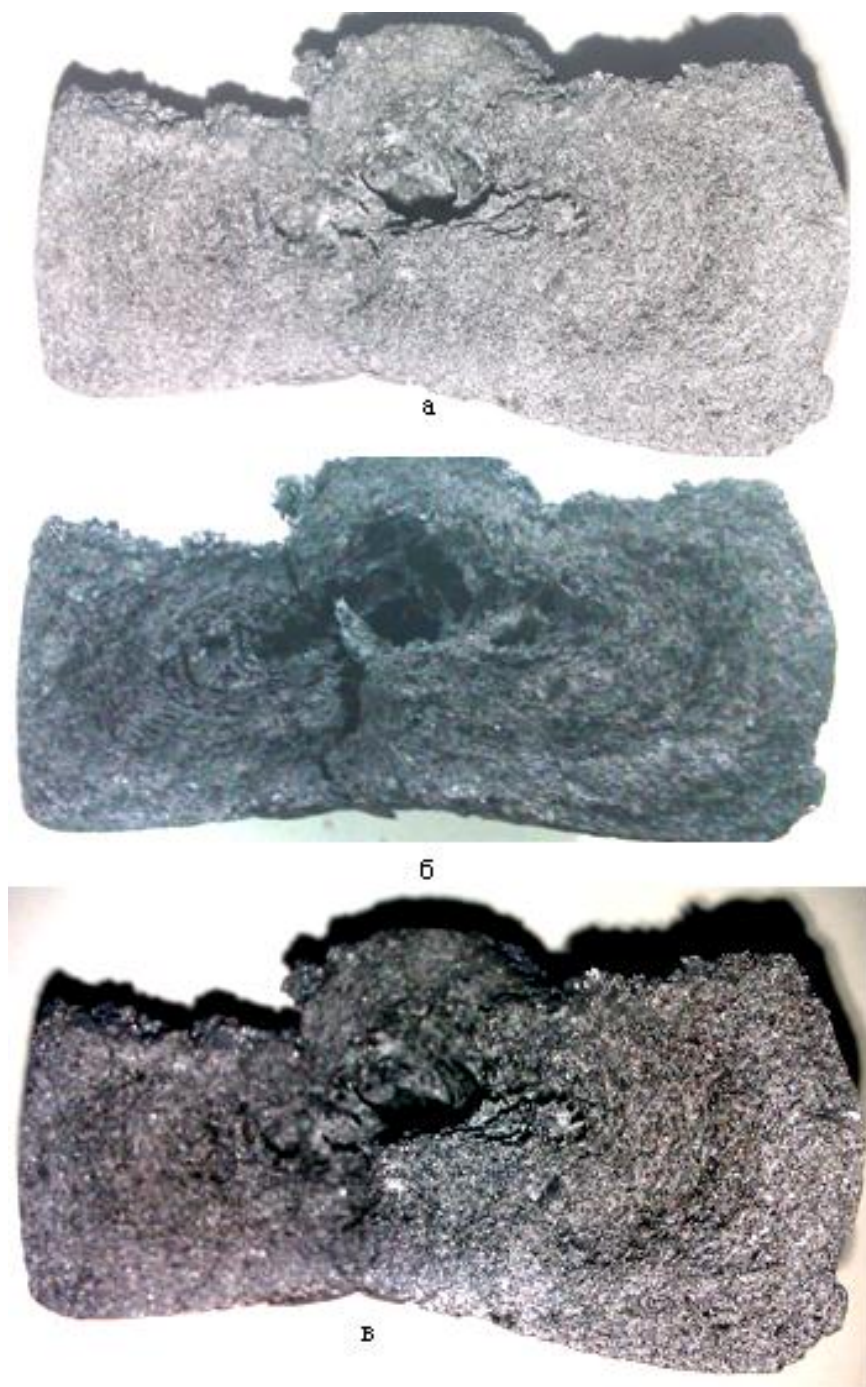


Рисунок 4.25 Зовнішній вигляд лабораторних вуглецевих залишків, отриманих при коксуванні без уловлювання летких продуктів з вугільних шихт, в т.ч. модифікованих продуктами піролізу вугілля марки ДГ, із використанням трамбування: а – шихта № 1 (базова); б – шихта № 2; в – шихта № 2¹

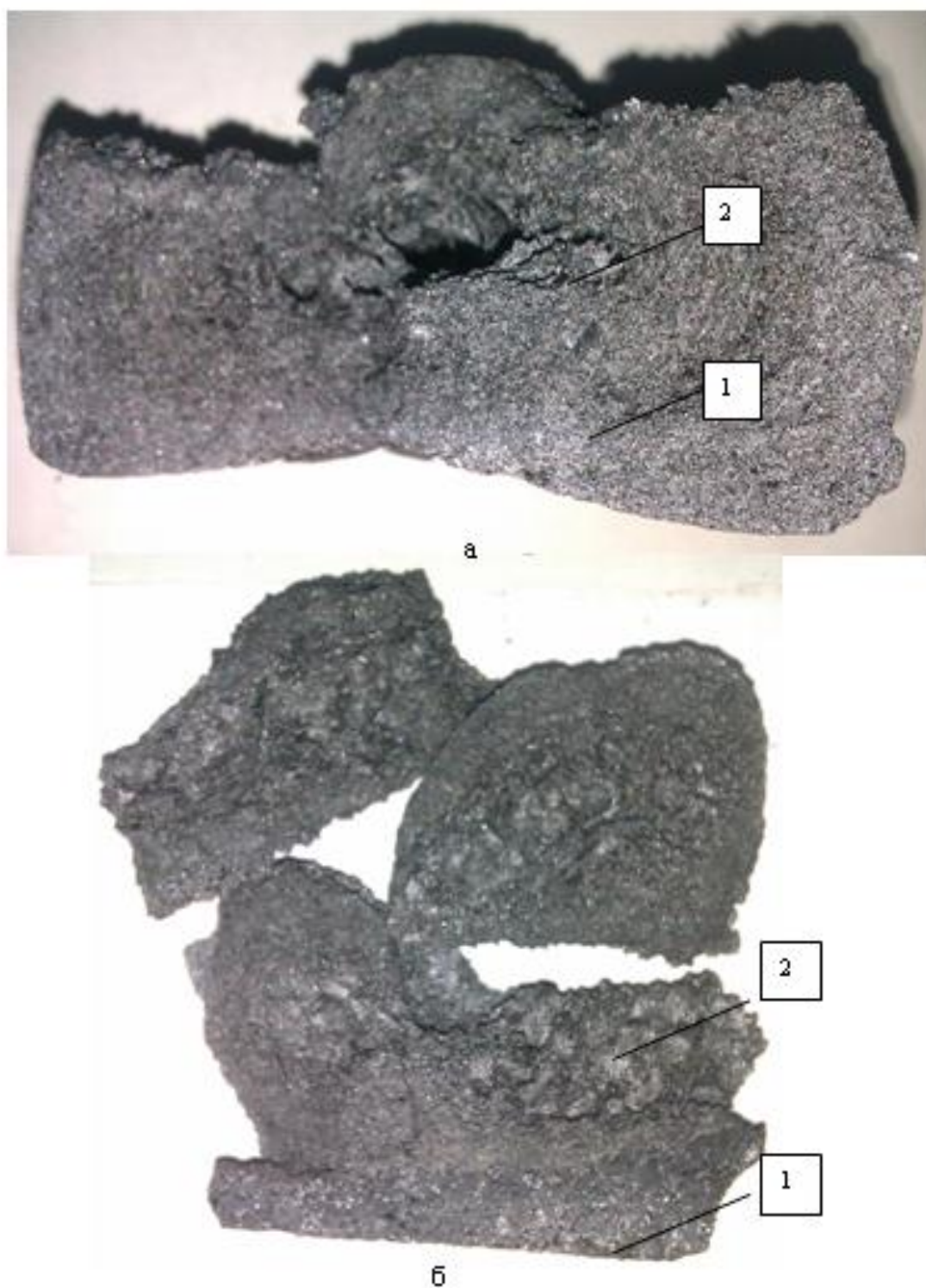


Рисунок 4.26 Зовнішній вигляд лабораторного коксу, отриманого при коксуванні без уловлювання летких продуктів із використанням трамбування: а – штучний відкол; б – внутрішня ділянка загального коксового масиву; 1 – вугілля марки «ДГ»; 2 – шихта № 2¹

Таблиця 4.14

Характеристика лабораторних вуглецевих залишків, отриманих за класичним способом коксування

№	Кокс з концентрату марки	Вихід коксу, %	Міцнісні характеристики		Питомий електроопір, ($\times 10^3$) Ом $\times$ м
			структурна, %	абразивна, мг	
1	Г	58,8	23,8	90,9	2,5
2	Ж	68,3	52,8	72,7	2,3
3	К	71,4	60,8	82,3	2,0
4	СС	77,2	9,7	120,4	2,7
5	1	57,5	47,9	90,8	2,4
6	1 ¹	59,3	52,3	90,7	2,0
7	2	70,5	17,1	120,3	2,5
8	2 ¹	69,8	36,5	120,0	2,4
9	3	70,0	47,3	120,1	2,2

Таблиця 4.15

Характеристика лабораторних вуглецевих залишків, отриманих при коксуванні без уловлювання летких продуктів

№	Кокс з концентрату марки	Вихід коксу, %	Міцнісні характеристики		Питомий електроопір, ($\times 10^3$) Ом $\times$ м
			структурна, %	абразивна, мг	
1	Г	58,0	24,5	90,5	2,7
2	Ж	68,1	55,2	72,4	2,2
3	К	71,0	63,4	83,0	2,1
4	СС	75,7	10,5	118,1	2,9
5	1	53,7	48,5	88,9	2,3
6	1 ¹	58,9	53,7	90,5	2,2
7	2	69,0	18,9	110,3	2,6
8	2 ¹	67,7	40,5	115,0	2,5
9	3	68,8	46,9	119,2	2,1

Таблиця 4.16

Характеристика лабораторних вуглецевих залишків, отриманих із використанням трамбування за класичною технологією

№	Кокс з шихти	Вихід коксу, %	Міцнісні характеристики		Питомий електроопір, ($\times 10^3$) Ом $\times$ м
			структурна, %	абразивна, мг	
1	1	58	23,8	90,9	2,5
2	2	68	52,8	72,7	2,3
3	2 ¹	71	60,8	82,3	2,0

Таблиця 4.17

Характеристика лабораторних вуглецевих залишків, отриманих із використанням трамбування при коксуванні без уловлювання летких продуктів

№	Кокс з шихти	Вихід коксу, %	Міцнісні характеристики		Питомий електроопір, ($\times 10^3$) Ом $\times$ м
			структурна, %	абразивна, мг	
1	1	50	33,2	86,5	2,5
2	3	58	53,2	70,4	2,5
3	3 ¹	69	61,0	80,1	2,3

На внутрішніх ділянках коксу з модифікованого вугілля (рис. 4.26), можна чітко побачити пори, які залишаються від руху летких продуктів коксування, і вони спрямовані саме до центру вугільного завантаження. Тобто, в процесі коксування спостерігається процес модифікації ОМВ продуктами КВС, що утворилися із слабкоспікливого вугілля марки ДГ [237].

При визначенні структурної міцності коксу, що знаходиться знизу реторти, встановлено, що його властивості наближаються до властивостей коксу, розташованого зверху. Що стосується абразивної твердості і питомого

електроопору, то ці два показники залишаються на одному рівні, оскільки роль летких речовин і ароматичних вуглеводнів в їх формуванні дещо нівелюється.

При використанні процесу трамбування накладається процес механічного зближення вугільних зерен (рис. 4.25, 4.26) і в обох випадках, як за класичним способом, так і за технологією без уловлювання летких продуктів, можна спостерігати ефект модифікації. Тобто, при проведенні досліджень було встановлено, що вугільні концентрати Ж та К можуть модифікуватися на початковій стадії переходу в пластичний стан, а що стосується вугілля марки СС, то в цьому випадку ефект модифікації відсутній.

Гасіння всіх лабораторних коксових залишків відбувалося за принципом технології сухого гасіння.

В таблиці 4.18 наведені хімічний склад золи та індекс основності (Іо) використаного для досліджень вугілля марок Г, К, Ж і СС.

Таблиця 4.18

Хімічний склад золи та індекс основності використаного в дослідженнях вугілля

Шахта/ЦЗФ	Марка	Хімічний склад золи, %								Індекс основності
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Іо
ПАТ «Ш/к» «Покровське»	К	52,60	31,61	7,48	1,40	1,01	1,42	2,45	0,41	1,70
Калініна	Ж	39,44	25,82	23,94	1,64	2,45	0,55	1,83	2,23	5,76
Ювілейна	Г	44,63	27,9	20,69	1,39	1,58	1,00	1,58	1,29	4,00
Чернігівець	СС	40,22	27,33	21,44	1,13	2,98	0,72	2,20	2,23	3,85

Відповідно до програми науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України за темою «Будівництво УСГК для коксової батареї №11 IISCO Steel Plant (Індія) для підвищення властивостей доменного коксу», нами було встановлено, що для отримання низькорекційного термостійкого доменного коксу індекс основності (Іо) повинен бути не більш 2,5.

Використовуючи статистичний метод аналізу [229], спрогнозували можливий 21 варіант шихти з урахуванням вугільних концентратів (табл. 4.18) та оптимізували індекс основності отриманого коксу (рис. 4.27).

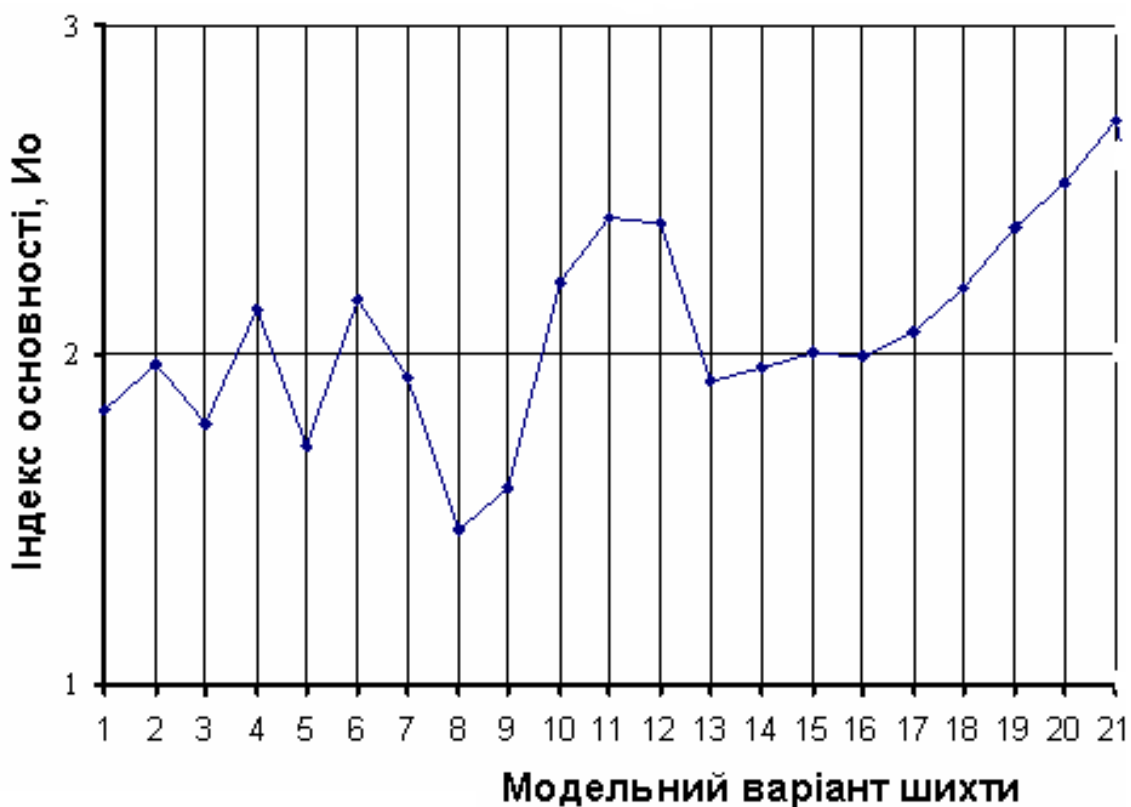


Рисунок 4.27 Оптимізація властивостей доменного коксу від модельного варіанта шихти (1-21), які моделювали з таблиці 4.18 відносно вугілля ПрАТ «ш/к Покровське» марка К

Методом планування експерименту провели модулювання з використанням програми EXCEL, було встановлено, що значення тільки

одного вугілля – ПрАТ «ш/к Покровське» ($I_o=1,70$), істотно впливає на показник I_o шихти. Тому це був основний фактор, частка якого визначає оптимальний склад модельних вугільних шихт. Це зумовлене в першу чергу тим, що вміст в мінеральній частині вугілля ПрАТ «ш/к Покровське» марка К оксидів заліза (в перерахунку на Fe_2O_3) не перевищує 8%(табл.4.18). Вміст їх в золі іншого вугілля знаходиться в межах 9,98-23,34%. Тому із всього дослідного вугілля для отримання доменного коксу за технологією трамбування обов'язково необхідно враховувати показник індекс основності та особливо, в процесі коксування вугільних шихт із значним вмістом слабкоспікливих марок вугілля.

В рамках договору була використана лабораторія ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ». Дослідження відбувалися на установці «Карботест» із використанням технології трамбування та сухого гасіння коксу. Складання дослідної шихти відбувалося з урахуванням показника I_o (табл. 4.19) та розроблені деякі рекомендації щодо отримання доменного коксу поліпшеної якості.

Таблиця 4.19

Властивості шихти та її компонентів

Шахта/ЦЗФ, умовна марка	Частка, %	A^d , %	S^d , %	V^{daf} , %	y, мм	I_o
ПАТ «Ш/к» «Покровське», К	40	7,0	0,6	28,3	12	1,70
Калініна, Ж	5	7,5	0,85	31,3	15	5,76
Ювілейна, Г	40	6,0	1,18	41,8	10	4,09
Чернігівець, СС	15	8,9	0,29	22,5	5	3,85
Шихта	100	6,9	0,79	32,9	10,3	2,88

Рекомендації щодо властивостей вугільних шихт для виробництва трамбованого доменного коксу поліпшеної якості для коксової батареї №11 IISCO Steel Plant (Індія):

- зольність отриманого коксу визначається зольністю шихти або використаного вугільного концентрату для коксування. Відношення зольності коксу A_k^d до зольності шихти $A_{ш}^d$, з якої він отриманий, являє собою коефіцієнт озолення $K_{оз}$. За своєю сутністю коефіцієнт озолення залежить від двох величин – вихід сухого валового коксу та коефіцієнт, що враховує зміну маси мінеральних речовин вугілля внаслідок термохімічних перетворень. Вихід коксу визначається з матеріального балансу коксування. Розрахунок коефіцієнта термохімічних перетворень вугілля та коефіцієнта озолення визначаються за формулами:

$$K_{оз} = \frac{A_k^d}{A_{ш}^d} \quad [41], \quad (4.11)$$

$$K_{оз} = \frac{100 \times K_{xm}}{B_k} \quad [71]; \quad (4.12)$$

- сірчастість отриманого коксу в першу чергу визначається сірчистістю шихти, використаної для коксування. Відношення сірчастості коксу S_k^d до сірчастості шихти $S_{ш}^d$, з якої він отриманий є коефіцієнт знесірювання:

$$K_{зс} = \frac{S_k^d}{S_{ш}^d} \quad [41]; \quad (4.13)$$

- вихід летких речовин з пальної маси шихти має становити від 26 до 33%. За більшого рівня виходу летких речовин зменшується вихід коксу, що негативно вплине на техніко-економічні показники виробництва. За меншого виходу летких речовин модифікація буде практично відсутня;

- показники реакційної здатності та післяреакційної міцності коксу залежать від комплексу технологічних властивостей шихти, відповідно до даних ДП «УХІН» [41,71] повинно прогнозувати за рівняннями:

$$CRI = 13,39 + 9,35I_o - 0,45 I_o^2, \quad (4.14)$$

$$CSR = 94,23 - 1,275CRI, \quad (4.15)$$

де I_o – індекс основності вугільної шихти.

- показники реакційної здатності та післяреакційної міцності коксу залежать також від методу гасіння коксу. Поліпшення якості коксу при використанні сухого гасіння досягається: по-перше, внаслідок додаткового витримування коксу в форкамері, що збільшує тривалість процесів термічного синтезу в органічній масі коксу, сприяє зростанню ступеня структурної впорядкованості коксу; по-друге, перебування коксу в камері гасіння сприяє процесам часткової газифікації його органічної маси. Загалом, встановлено, що метод сухого гасіння коксу дозволяє поліпшити міцність коксу за показниками M25 до 4%, за M10 на 0,3%, показник реакційної здатності CRI зменшується на 3-4%, а індекс післяреакційної міцності CSR зростає на 4-6%.

Прогнозування якості доменного коксу та отримання експериментального на установці «Карботест»:

- вихід сухого валового коксу становить 76,8 %. Вугілля марок Ж, Г, СС відносяться до середнього карбону, а марки К до нижнього карбону [71]. Коефіцієнт, що враховує зміну маси мінеральних речовин вугілля внаслідок термохімічних перетворень для шихти складе $K_{хт} = (5+40+25) \times 1,05 + 30 \times 1,02 = 109,5:100 = 1,09$;

- коефіцієнта озолення $K_{оз} = 1,09 \times 100:76,8 = 1,42$;

- зольність коксу $A_k^d = 1,42 \times 6,9 = 9,8\%$;

- всі компоненти шихти відносяться до карбону [71], тому коефіцієнт переходу сірковмісних речовин вихідного вугілля в кокс становить 0,63 і коефіцієнт знесірювання буде $K_{зс} = 0,82$.

Прогнозуємо сірчастість коксу $0,82 \times 0,79 = 0,65\%$; реакційну здатність коксу $\text{CRI} = 13,39 + 9,35 \times 2,88 - 0,45 \times 5,76 = 37,7\%$; післяреакційну міцність коксу $\text{CSR} = 94,23 - 1,275 \times 37,7 = 46,1\%$.

Показники якості лабораторного та експериментального коксу зведемо в таблицю 4.20.

Таблиця 4.20

Отриманні данні в лабораторії ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» для коксової батареї №11 IISCO Steel Plant (Індія)

Найменування зразка коксу	Технічний аналіз, %				Механічна міцність		CRI, %	CSR, %
	W^r	A^d	S^d	V^{daf}	M25	M10		
лабораторний	5,0	10,2	0,70	1,13	88,5	4,7	35,7	48,5
експериментальний	5,0	10,2	0,70	1,20	89,3	4,4	33,2	50,8

Показники реакційної здатності (CRI) та післяреакційної міцності (CSR) коксів характеризують позитивний вплив летких продуктів КВС слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля в процесі коксування вугільного трамбованого завантаження, що обумовлює більш організовану структуру вуглецевого тіла коксу в порівнянні з розрахунковими даними та з коксом який був отриманий за тією ж технологією, але без модифікації.

При складанні вугільних шихт треба обов'язково враховувати специфіку сировинної бази коксування, технологію виробництва коксу, індекс основності використаного вугілля, метод гасіння коксу, а також спрямовувати процес на стабілізацію або корегування властивостей вугільної шихти для отримання сталого доменного коксу поліпшеної якості при істотних коливаннях сировинної бази коксування.

Індекс основності вугільної шихти на рівні 2,50-2,90 в поєднанні з комплексом технологічних підходів, а саме трамбування, модифікації та

сухого гасіння коксу, дає можливість отримувати кокс з низькою реакційною здатністю та високою післяреакційною міцністю.

Результати лабораторного коксування на установці «Карботест» показали, що модифікація шихти із застосуванням процесу трамбування дає можливість у більшому ступені, в порівнянні з традиційним способом завантаження, встановити позитивний ефект модифікації, який виявляється за рахунок взаємодії рідкої фази з продуктами піролізу слабкоспікливого малометаморфізованого газового вугілля під тиском парогазового розпору КВС, що утворюється у вугільному завантаженні. Внаслідок цього процесу розширюється температурний інтервал перебування пластичної маси в рідкорухливому стані і полегшується усадка шихти. Слід зазначити, що реакційноздатні фрагменти первинних структур вугілля та летких продуктів первинної КВС інтенсивно взаємодіють між собою.

Таким чином, одержані результати для коксової батареї №11 IISCO Steel Plant (Індія) встановлюють, що застосування в комплексі методи трамбування, модифікації та сухого гасіння можуть безумовно впливати на органічну масу вугілля та важливі фізико-механічні властивості вуглецевого тіла доменного коксу.

Сухе гасіння коксу є прогресивною енергозберігаючою технологією, яка дозволяє отримувати кокс із стабільною низькою вологістю, поліпшувати практично всі показники його якості, використовуючи теплоту розпеченого коксу для отримання вторинних енергоресурсів, що повністю забезпечує потреби коксохімічних підприємств в парі та електроенергії.

Використання кам'яновугільної смоли малометаморфізованого вугілля показало перспективу подальших досліджень в цьому напрямку і обумовило можливість залучення вітчизняного малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля марки Г та ДГ для коксування, що дає підставу для застосування подібних технологій в умовах ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» та коксохімічній промисловості України.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. З використанням гіпотетичних рівнянь, розроблених В.Д. Барським та Г.А. Власовим, можна прийняти усереднену “молекулярну” структуру твердої складової вугілля з молекулярною масою 498,89 а.о., а використовуючи наведений механізм розрахунків Ф.Ф. Чешка, є можливість умовно встановити усереднені формули та деякі властивості утворених летких речовин.

2. Результати моделювання показують, що при модифікації в продуктах піролізу вугілля марки ДГ переважають складні муьтимери бензолу, а в пластичній масі газового вугілля асфальтени (речовини, нерозчинні в петролейному ефірі, але розчинні в толуолі). Тому в якості моделі розроблюваного процесу модифікації шихти та її компонентів леткими продуктами термодеструкції малометаморфізованого вугілля правомірно застосувати взаємодію молекул бензолу та фенолу, присутнього в летких речовинах малометаморфізованого вугілля марки ДГ, з одним із асфальтенів, радикалом пластичної маси вугілля марки Г.

3. Теоретично обґрунтований гіпотетичний механізм модифікації органічної маси газового вугілля. Із фізико-хімічної точки зору, продукти піролізу слабкоспівкливого вугілля марки ДГ, проходячи крізь пластичний шар органічної маси газового вугілля за рахунок високої реакційної здатності, пластифікують ОМВ та беруть участь в модифікації газового вугілля. Хімічною стороною процесу є перерозподіл водню й надходження в органічну масу газового вугілля відносно низькомолекулярних, рухливих радикалів, що змінює співвідношення ароматичних і аліфатичних вуглеводнів. Фізична сторона взаємодії виявляється в зміні граничної температури переходу газового вугілля в пластичний стан, а також

теплофізичних параметрів і тривалості формування напівкоксу з вугільної органічної маси в процесі коксування.

4.Теоретично обґрунтовано і експериментально доведено, що розроблюваний метод дозволяє ефективно модифікувати органічну масу вугілля марки Г при будь-якому способі коксування, в тому числі, при прогресивнішому з впроваджених сучасних методів – трамбуванні. При проведенні досліджень було встановлено, що вугільні концентрати Ж та К можуть модифікуватися на початковій стадії переходу в пластичний стан, а що стосується вугілля марки СС, то в цьому випадку ефект модифікації відсутній.

5.Теоретично обґрунтовано і експериментально доведено, що розроблюваний метод дозволяє ефективно модифікувати органічну масу вугілля марки Г при будь-якому способі коксування, в тому числі, при використанні прогресивного сучасного методу трамбування. При складанні вугільних шихт для коксової батареї №11 IISCO Steel Plant (Індія) треба обов'язково враховувати специфіку сировинної бази коксування, технологію виробництва коксу, індекс основності використаного вугілля, а також спрямовувати процес на стабілізацію або коригування властивостей як вугільної шихти, так і коксу. Сам процес стабілізації або коригування повинно проводити з використанням сучасних технологій, а саме трамбування, модифікації та сухого гасіння коксу.

РОЗДІЛ 5

ТЕРМІЧНА ПІДГОТОВКА ВУГІЛЛЯ З ВИКОРИСТАННЯМ НВЧ-ОПРОМІНЕННЯ ЯК ПРОЦЕС МОДИФІКАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГІЛЛЯ ТА ВУГІЛЬНИХ ШИХТ

5.1 Чинники, що впливають на термічну підготовку газового вугілля при використанні НВЧ-опромінення

Нагрів вугілля, як і інших діелектричних матеріалів, за допомогою НВЧ-опромінення, заснований на явищі поляризації його органічної маси [238]. В свою чергу, поляризація сприяє виникненню коливального, пульсуючого і обертального руху у електричних диполів, зарядів і електронів.

При поляризації діелектрика сили, що прагнуть повернути в початкове положення зміщені електромагнітним полем заряди, носять квазі-пружний характер. Подібні зміщення невеликі і така поляризація має назву пружна або деформаційна. В цьому процесі виділення тепла не відбувається, оскільки енергія на зміщення частинок практично відсутня, не витрачається. Пружна або деформаційна поляризації виникають у неполярних молекулах, які мають симетричні структури [239].

За наявності в структурі макромолекули вугілля бічних радикалів, що слабо зв'язані з конденсованим ароматичним ядром [236], на поляризації буде відбиватися їх тепловий рух. Під дією електромагнітного поля виділяється теплова енергія, за рахунок якої подібні ароматичні комплекси долають умовну відстань та коливаються з певною амплітудою. За відсутності поля, за рахунок дезорієнтації в ОМВ макромолекул під впливом теплового руху, система повертається (релаксує) в початкове положення повільніше $\tau_p = 10^{-10}$ (10^{-6} с) (умовний час для повертання макромолекул в початковий стан), ніж тоді, як при пружній поляризації $\tau_p = 10^{-17}$ (10^{-12} с). Така поляризація називається тепловою або релаксаційною [240].

Релаксаційні (уповільнені) види поляризації в процесі нагрівання

вугільної речовини, проявлятимуться в газовій, рідкій і твердій фазах, оскільки вони складаються з диполів або молекул, що мають сегменти з власним електричним моментом. Дія НВЧ-опромінювання на вугілля спричиняє процес саме релаксаційної поляризації. Оскільки ОМВ є складною макромолекулярною структурою, то в результаті зростання загального енергетичного напруження системи відбувається розрив ефірних та інших ослаблених зв'язків. Наприклад, кисне- і гідрогеновмісні сполуки відщепляються від основної конденсованої ядерної частини макромолекули, внаслідок чого відбувається утворення радикалів, які стають активними самостійними молекулярно-кінетичними одиницями.

Отже, знов утворені активні центри набувають властивостей, які залежать від значення вільної валентності, що обумовлює дію електромагнітної енергії.

Розрізняють декілька різновидів релаксаційної поляризації: дипольно-релаксаційну, іонно-релаксаційну, електронно-релаксаційну і міграційну.

Дипольно-релаксаційній поляризації піддаються речовини з асиметричною будовою молекул (H_2O , CO , SO_2 та ін.). Молекули цих речовин полярні, оскільки вони мають постійний дипольний момент за відсутності зовнішнього електричного поля (рис. 5.1.а) і здатні до орієнтації під його впливом (рис. 5.1.б).

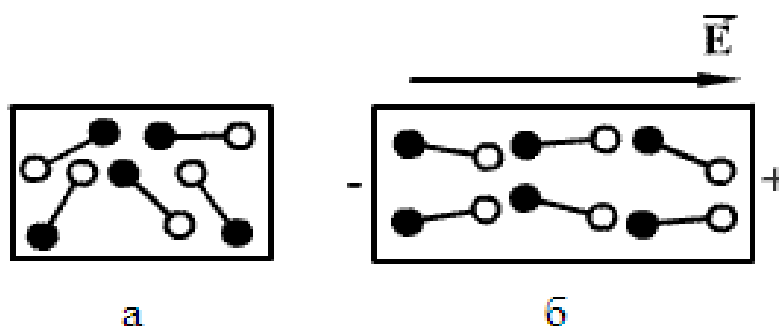


Рисунок 5.1 Дипольно-релаксаційна поляризація

При знятті зовнішнього електромагнітного поля поляризація зникає.

Молекули повертаються у початкове положення. Присутність обертального руху молекул сприяє утворенню тепла за рахунок тертя однієї молекули об іншу. Час релаксації дипольної поляризації складає $\tau_p = 10^{-10} \div 10^{-4}$ с.

Іонно-релаксаційна поляризація ($\tau_p = 10^{-8} \div 10^{-4}$ с) спостерігається в мінеральній частині вугільної речовини і характерна для сполук із іонним типом хімічних зв'язків.

Слабко зв'язані іони, що здатні до хаотичного теплового руху (рис. 5.2.а), під дією НВЧ - опромінення отримують додатковий імпульс руху (рис. 5.2.б). При цьому середньостатистична відстань зміщення приблизно відповідає аналогічному показнику іонів при пружній іонній поляризації. Після зникнення зовнішнього поля іони поступово повертаються до центрів рівноваги. При цьому спостерігається безповоротне розсіяння енергії у вигляді теплоти.

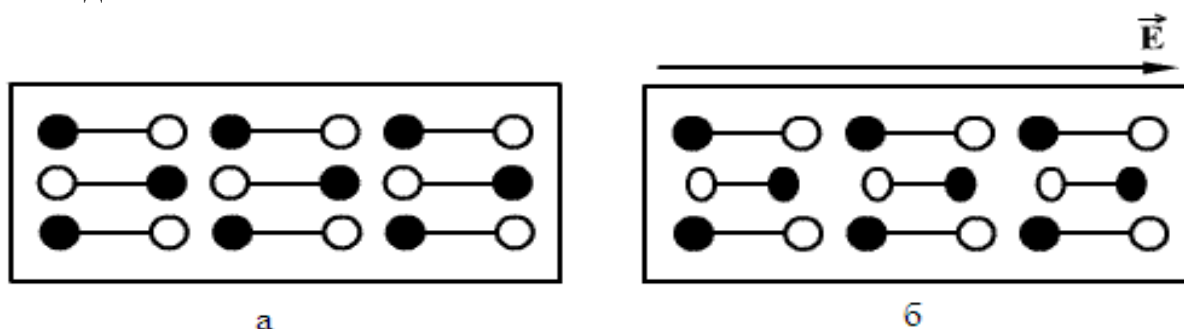


Рисунок 5.2 Іонно-релаксаційна поляризація: а – хаотичний тепловий рух; б – імпульсний рух

Електронно-релаксаційна поляризація ($\tau_p = 10^{-7} \div 10^{-2}$ с) характерна для молекул із симетричною будовою (рис. 5.3) (метан, бензол, піридин, парафіни, нафталін) і радикалів, що утворилися в результаті розриву хімічних зв'язків, тобто, такий тип поляризації є характерним для сполук, які здатні утворювати нові зв'язки з іншими електронами речовин, що реакційно спроможні в цей момент. Захоплені електрони за рахунок електромагнітного поля можуть під дією теплових коливань переходити з одного положення в інше. У зовнішньому електромагнітному полі подібні переходи

здійснюватимуться переважно у напрямі поля і в об'ємі вугільної речовини. При цьому індукується електричний дипольний момент, тобто, відбуватиметься процес теплової електронної поляризації.

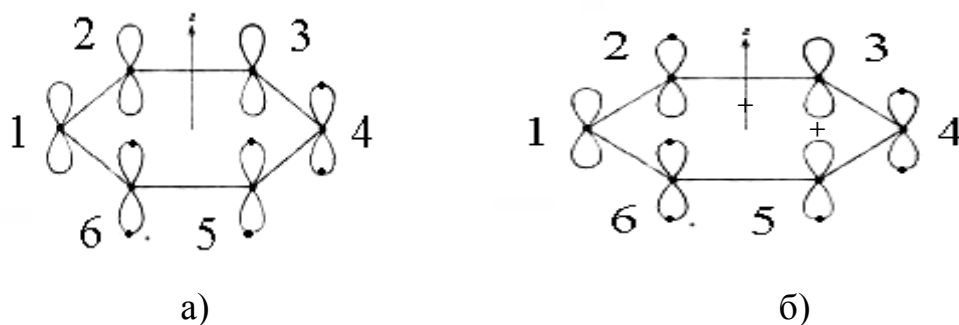


Рисунок 5.3 Електронно-релаксаційна поляризація в молекулі бензолу: а – основний стан; б – збуджений стан

Міграційна поляризація виникає у зв'язку з неоднорідністю структури при макроскопічних ізоотропіях і за наявності мінеральних домішок. Причинами її появи є електропровідні і напівелектропровідні включення, наявність шарів з різним ступенем ізоотропії. У загальному вигляді процес міграційної поляризації аналогічний іонно-релаксаційній поляризації ($\tau_p = 10^{-5} \div 10^{-4}$ с). Але остання має відмінність, яка відображається в процесі переміщення зарядів та умовно сприяє утворенню комплексів на дуже великих відстанях один від іншого.

Аналіз літературних джерел [98-101] свідчить, що виділення тепла в об'ємі зерна вугілля, що поміщене у НВЧ-опромінення, можна пов'язувати з комплексом різних процесів, які обумовлюються наступними типами коливань: поворотом диполів, іонним і електронним коливанням та вібруючим рухом. У вугільному зерні утворюється енергія, що витрачається на поляризацію діелектрика і генерується у вигляді тепла. Тому в результаті об'ємного нагріву температура внутрішньої частини вугільного зерна буде вища, ніж за його межами.

Використовуючи схему пірогенетичного перетворення вугілля в кокс [55], що запропонована Н.С. Грязновим, можна теоретично припустити процеси, які матимуть місце за таких умов в середині вугільного зерна. Утворення фаз Γ_1 , T_1 , $Ж_1$ (рис. 5.4) відповідає температурі $\sim 350^\circ\text{C}$. При цьому поверхня вугілля залишається незмінною і цілісність вугільної зернини не порушується.

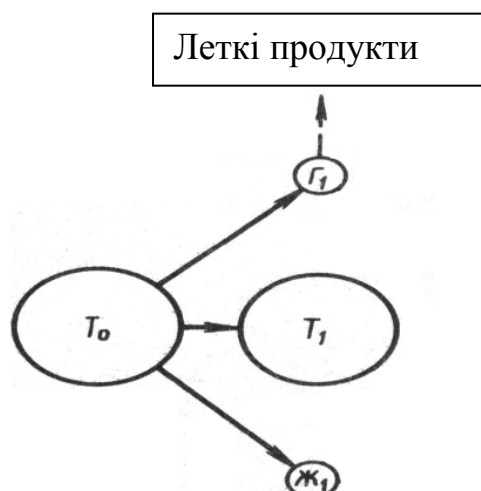


Рисунок 5.4 Умовна схема пірогенетичного перетворення вугільного зерна, що відбувається в об'ємі до температури 350°C : Т – тверда фаза; Ж – рідка фаза; Г – газоподібна фаза; 1 – стадія процесу

Викладені вище принципи дають можливість для суто теоретичної оцінки впливу НВЧ-опромінення на обробку вугілля та підтверджують доцільність подальших досліджень в цьому напрямку.

Для здійснення поставленої мети нами була прийнята технологія, що спрямована на термічну підготовку вугілля та шихти. Як відомо [241, 242], в результаті попереднього нагріву кам'яного вугілля відбуваються як фізичні, так і хімічні зміни в його речовинному складі. Подібний ефект відбувається за рахунок видалення вологи, а також частини оклюдованих газів. Як результат – змінюються деякі властивості термічно підготовленого вугілля. Разом з цим проявляються зміни щодо сипучості та густини вугільної

насипної маси, які сприяють підвищенню продуктивності коксових печей, покращенню характеристик міцності коксу та обумовлюють збільшення виходу доменного коксу.

Дослідження впливу нестандартного попереднього нагрівання слабкоспікливого вугілля з використанням НВЧ-опромінення і розробка відповідного методу дослідження спрямовані на вивчення як вітчизняного, так і імпортованого вугілля (петрографічно однорідного та неоднорідного).

Нагрівання вугілля здійснювалося в спеціально сконструйованій лабораторній печі, яка дозволяє виконувати швидкісний нагрів з використанням у якості теплоносія НВЧ-опромінення (див. розділ 2).

Кожна підготовлена проба піддавалась дилатометричному аналізу з визначенням наступних показників: індекс спучення (I_c), період нагріву до початку спучення (P_c), період спучення (P_c). Разом з цим були проведені розрахунки згідно з прийнятою методикою щодо загального періоду проходження процесу нагріву ($P_{\text{заг}}$) і середньої швидкості спучення (V_c).

Виходячи з комплексу всіх отриманих показників, визначали характер та ефективність впливу обробки НВЧ - опромінення на термопластичні властивості ОМВ. Результати аналізу представлені в таблицях. 5.1, 5.2 і на рисунках 5.5, 5.6.

Отримані дані дозволяють зробити висновок, що ефект обробки вугілля з використанням НВЧ-опромінення відображається на зміні індексу спучення до 20,5 абс. % для Донецького газового вугілля і на 13 абс. % для імпортного петрографічно неоднорідного при нагріванні з періодом 300-400 с при гранулометричному складі оброблюваних зразків 3-6 мм.

Термохімічні перетворення, що відбуваються в оброблюваному вугіллі, в непрямій формі можуть відображатися і на інших показниках спікливості. Тому для виявлення позитивного ефекту ми використовували пластометричний метод аналізу з визначенням товщини пластичного шару – у (мм) і пластометричної усадки – х (мм) (табл.5.3).

Таблиця 5.1

Дилатометричні властивості однорідного газового вугілля

№	Гранулометричний склад	Період обробки, с	Дилатометричні показники				
			П _п с	П _с с	И _с мм	П _{заг} с	V _с , мм/с
1	0,5-3мм (еталон)	-	440	204	22	644	0,11
2	0,5-1мм	300	452	238	10	690	0,04
			409	247	15	656	0,06
		360	428	190	15	618	0,08
			457	238	22	695	0,09
		420	495	190	13	685	0,06
			500	195	15	695	0,07
		480	500	190	13	690	0,07
			452	209	13	661	0,06
		540	533	214	11	747	0,05
			452	214	15	666	0,07
3	1-3мм	300	490	190	15	680	0,08
			485	171	14	656	0,08
		360	500	152	9	652	0,06
			500	128	10	628	0,07
		420	500	180	11	680	0,06
			509	119	11	628	0,09
		480	461	219	7	680	0,03
			438	166	14	604	0,08
		540	433	214	12	647	0,05
			433	223	14	656	0,06
4	3-6мм	300	461	171	25	632	0,11
			461	214	27	675	0,12
		360	452	166	21	618	0,06
			452	176	24	625	0,08
		420	500	166	22	666	0,07
			523	190	20	713	0,05
		480	533	214	14	747	0,06
			533	223	14	756	0,06
		540	409	223	6	632	0,02
			410	213	7	623	0,03

Якщо проаналізувати загальну характеристику отриманих зразків, можна встановити, що із зростанням пластометричних характеристик дослідного газового вугілля на 25 абс. % для однорідного і 12,5 абс.% для неоднорідного, також відповідно збільшується спіклива здатність: для

першого – на 50 абс.% і для другого – на 40 абс.%. Отримані термопластичні характеристики дослідного газового вугілля показали позитивний вплив НВЧ-опромінення та дали можливість сформулювати теоретичні уявлення щодо моделі впливу НВЧ-опромінення на середньозважену вугільну зернину (рис. 5.7).

Таблиця 5.2

Дилатометричні властивості неоднорідного газового вугілля

№	Гранулометричний склад	Період обробки, с	Дилатометричні показники				
			П _п с	П _с с	И _с мм	П _{заг} с	V _с , мм/с
1	0,5-3мм (еталон)	-	421	344	52	765	0,15
2	0,5-1мм	300	409	223	30	632	0,13
			428	242	30	670	0,12
		360	423	238	27	661	0,11
			428	233	28	661	0,12
		420	414	271	40	685	0,14
			409	276	44	685	0,16
		480	438	247	29	685	0,12
			447	233	30	680	0,13
		540	447	285	35	732	0,12
			447	266	34	713	0,13
3	1-3мм	300	428	271	45	699	0,16
			424	309	42	733	0,13
		360	404	261	47	665	0,18
			404	295	42	699	0,14
		420	414	309	47	723	0,15
			447	319	45	766	0,14
		480	395	266	46	661	0,17
			404	285	47	689	0,16
		540	428	257	42	685	0,16
			452	357	45	809	0,12
4	3-6мм	300	395	300	55	695	0,18
			371	347	46	718	0,13
		360	380	333	57	713	0,17
			395	285	61	680	0,24
		420	409	309	51	718	0,16
			400	338	53	738	0,15
		480	409	309	50	718	0,16
			414	361	50	775	0,13
		540	404	361	42	765	0,11
			452	352	40	804	0,11

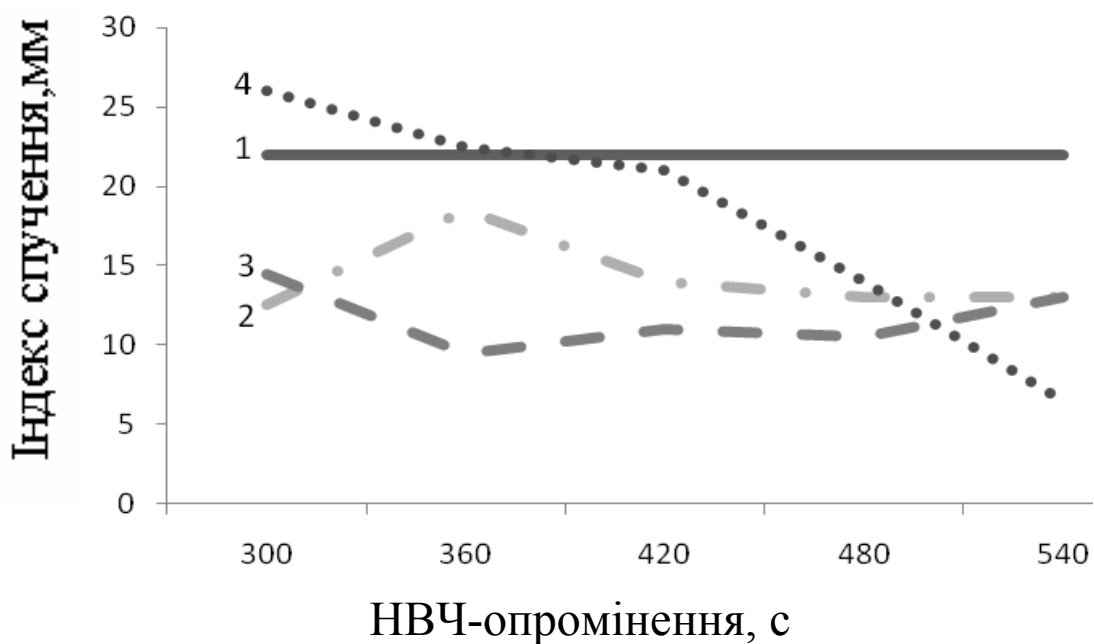


Рисунок 5.5 Вплив НВЧ-опромінення на індекс спучення неоднорідного газоподібного вугілля із гранулометричним складом зерен (мм): 1 – 0,5-3 (еталон); 2 – 0,5-1; 3 – 1-3; 4 – 3-6

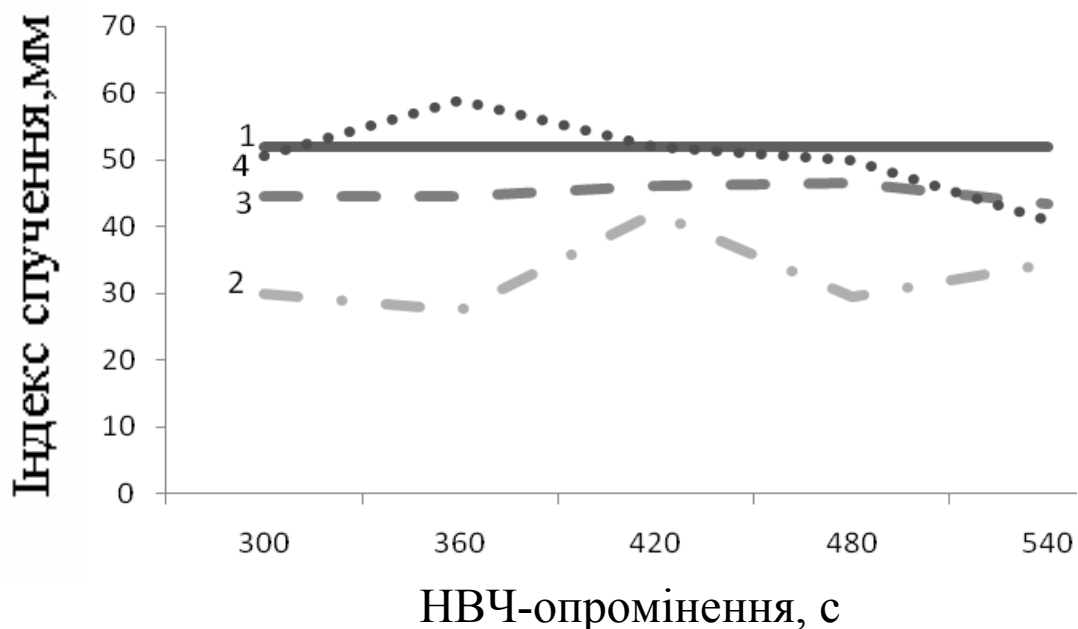


Рисунок 5.6 Вплив НВЧ-опромінення на індекс спучення неоднорідного газоподібного вугілля із гранулометричним складом зерен (мм): 1 – 0,5 - 3 (еталон); 2 – 0,5 - 1; 3 – 1 - 3; 4 – 3 - 6

Таблиця 5.3

Показники спікливості газового вугілля однорідного (1) і неоднорідного (2)

№	Термічна підготовка (750 Вт, фр. 3-6 мм, 400 с.)	Пластометричні показники, мм	
		товщина пластичного шару (у)	пластометрична усадка (х)
1	еталон	12	42
	+	15	41
2	еталон	16	45
	+	18	43

Вірогідно, це пов'язано з тим, що об'ємний нагрів, який відбувається в газовому вугіллі при НВЧ-опроміненні, супроводжується поляризацією макромолекул ОМВ, що сприяє виникненню коливального, пульсуючого і обертального руху у електричних диполів, зарядів і електронів. В подібних умовах НВЧ-опромінення змінює полярності частинок, які з тією ж частотою рухаються зворотно-поступально, та підвищує температури у всьому вугільному об'ємі.

Внаслідок такого процесу в кожній вугільній зернині відбувається пірогенетичне перетворення ОМВ (рис. 5.4) та за рахунок проходження процесів первинного піролізу утворюється тверда, рідка та газоподібна фази. Остання являє собою леткі ароматичні вуглеводні, що є основними складовими первинної КВС, які створюють тиск на поверхню вугільної зернини.

Визначальним чинником процесу руху газоподібної фази зсередини до поверхні вугільного зерна є діаметр вугільної частинки. Як правило, чим більше діаметр частинки, тим вищий створюється опір руху утворених газів, а саме у цей період може створюватися сприятливе середовище для проходження реакцій термічного синтезу або «слабкої» гідрогенізації.

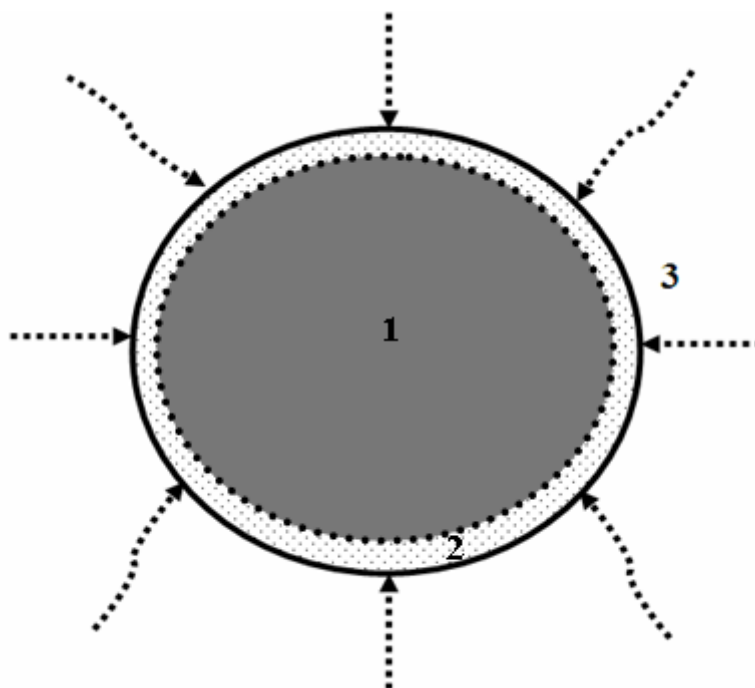


Рисунок 5.7 Модель НВЧ-опромінення на середньозважену вугільну зернину: 1 – зона поляризації; 2 – зона дифузії летких речовин; 3 – поверхня вугілля

Експериментальні дослідження дозволили визначити, що НВЧ-опромінення відбивається на термопластичних властивостях газового вугілля. Особливе значення слід приділити швидкісному нагріву і гранулометричному складу вугільних зерен. Процес обробки електромагнітним полем надвисокої частоти у більшій мірі проявляється на слабкоспікливому малометаморфізованому однорідному вугіллі марки Г Донецького басейну.

5.2 Дослідження впливу НВЧ-опромінення на термохімічні перетворення однорідного газового вугілля Донецького басейну

У початкових дослідженнях було визначено, що підвищення термопластичних характеристик слабкоспікливого газового вугілля при термічній підготовці з використанням у якості теплоносія НВЧ-опромінення відбувається при гранулометричному складі 3-6 мм, тривалості витримки

400с і потужності мікрохвильового випромінювання ~ 750 Вт.

На рисунку 5.8. представлені криві динаміки в'язкості малометаморфізованого вугілля марки Г і його термічно підготовленої модифікації (Гп).

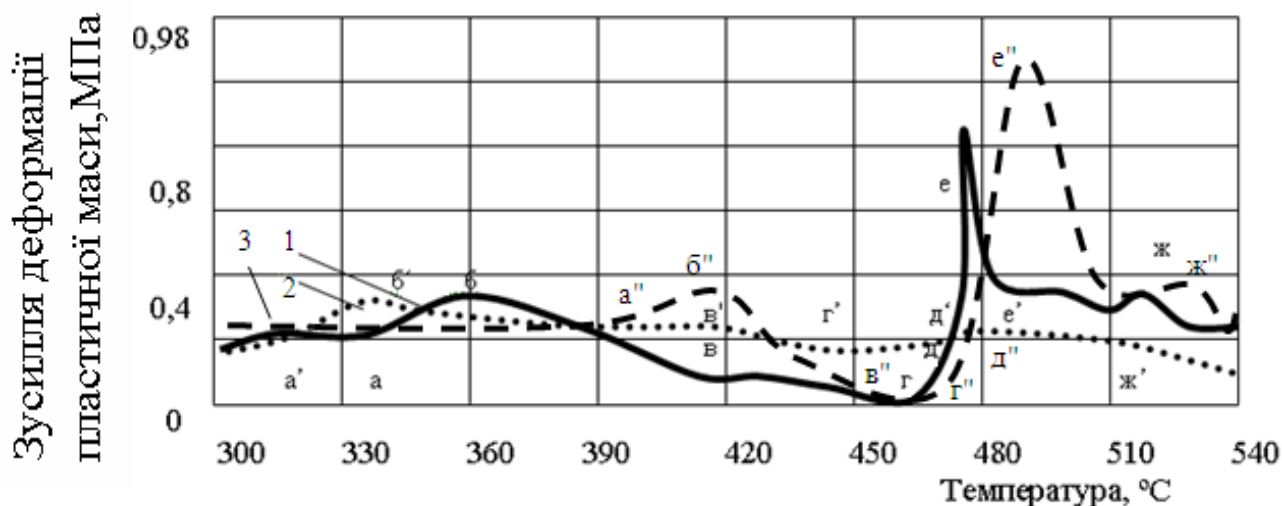


Рисунок 5.8 Крива динаміки в'язкості пластичного стану вугілля марки Г (2), його модифікації Гп (1) і марки Ж (3) з ділянками: а-б, а'-б', а''-б'' – злипання вугільних зерен; б-в, б'-в', б''-в'' – утворення рідкої фази і зменшення її в'язкості; в-г, в'-г', в''-г'' – період рідкопластичного стану; г-д, г'-д', г''-д'' – збільшення в'язкості пластичної маси; д-е, д'-е', д''-е'' – утворення твердої фази; е-ж, е'-ж', е''-ж'' – втрата еластичних властивостей і утворення напівкоксу

З отриманих даних видно, що температура переходу вугілля в пластичний стан досягається на ділянках а-б; а'-б' та складає відповідно $\sim 350^{\circ}\text{C}$ та $\sim 340^{\circ}\text{C}$. Це підтверджує висловлене нами раніше припущення про механізм термохімічних перетворень ОМВ, що опір руху утворених газів в середині вугільної зернини сприяє для проходження реакцій термічного синтезу або «слабкої» гідрогенізації.

Слабкоспікливе газове вугілля в процесі дії мікрохвиль ущільнюється.

Подібне ущільнення, ймовірно, пов'язане з появою великої кількості радикалів – продуктів деструкції. Іншими словами, в першу чергу протікають такі перетворення, які мають найменшу енергію активації. Тому подібні процеси можуть відбуватися за участю одних і тих же молекул або фрагментів макромолекул, що знаходяться як у вугіллі, так і в летких продуктах його піролізу – наприклад, в кам'яновугільній смолі. Тому термічно підготовлене газове вугілля за своїми пластичними характеристиками, наближається до жирного (рис. 5.9).

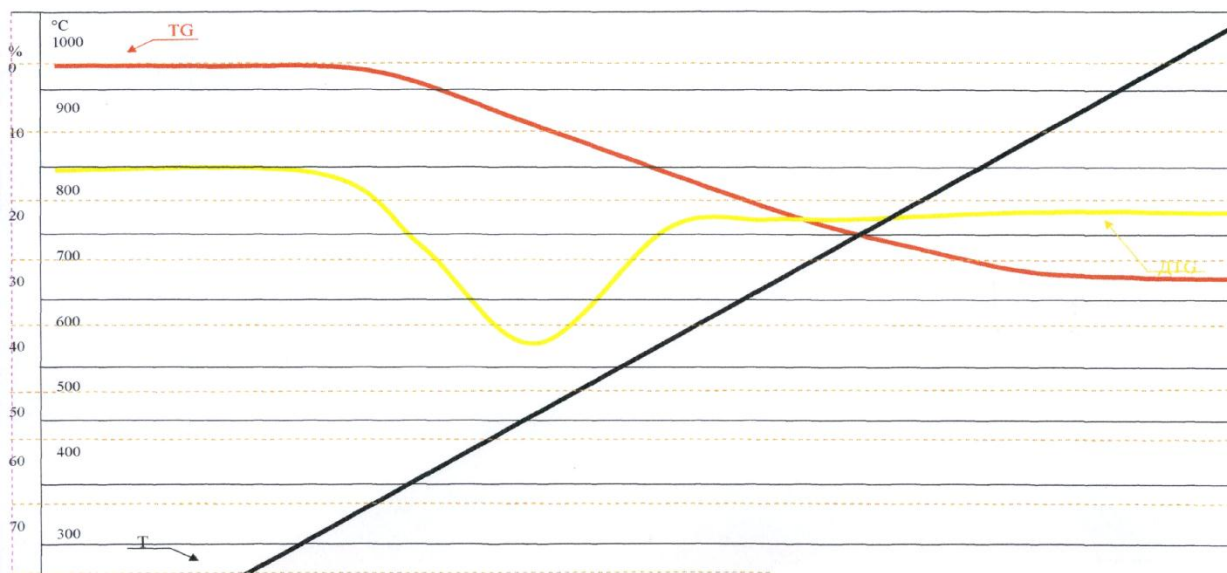
Подальший порівняльний аналіз впливу термічної підготовки на термопластичні властивості слабкоспікливого газового вугілля проводили відносно середньометаморфізованого вугілля марки Ж, застосовуючи дериватографічний метод (середовище – аргон, швидкість нагріву – $10\text{ }^{\circ}\text{C/хв.}$, кінцева температура – $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Термічно підготовлене газове вугілля (рис. 5.9 а) під впливом тепла починає своє термічне розкладання близько $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ до температури інтенсивного розкладання $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ TG, що супроводжується різким стрибком кривої DTG з точкою максимуму при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кінцевий вихід твердої маси становив 66%.

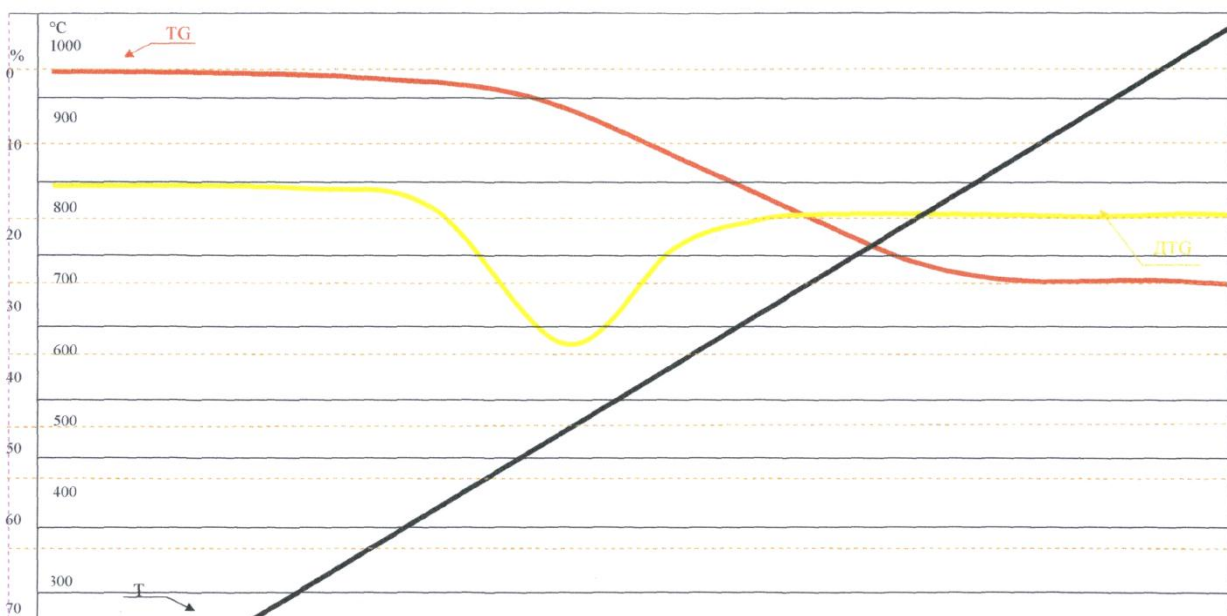
Жирне вугілля (рис. 5.9 б) починає свій піроліз при більш високій температурі $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ з точкою максимуму при $480\text{ }^{\circ}\text{C}$. Процес протікає з меншою втратою маси (кінцева маса зразка складає 70 % від початкової).

Результати випробувань дозволяють припустити, що при коксуванні термічно підготовленого газового вугілля одночасно протікають два основні процеси:

- розкладання з утворенням пластичної маси;
- приєднання до утворених в першому процесі вільних радикалів надлишкового атомарного водню (часткова гідрогенізація), який утворюється з продуктів піролізу вугілля в результаті попередньої термічної підготовки. Це певною мірою змінює формування структури вуглецевого тіла коксу.



а



б

Рисунок 5.9 Термографічні криві піролізу термічно підготовленого вугілля Г (а) і базового Ж (б): Т – температурна крива, TG – крива втрати маси, DTG – крива, яка характеризує швидкість втрати маси

Вплив термічної підготовки газового вугілля з використанням НВЧ-опромінення на інтервал пластичності вивчали за допомогою термографічного аналізу. На рисунку 5.10 наведені термографічні криві теплових ефектів (DTA) базового газового вугілля і термічно підготовленого.

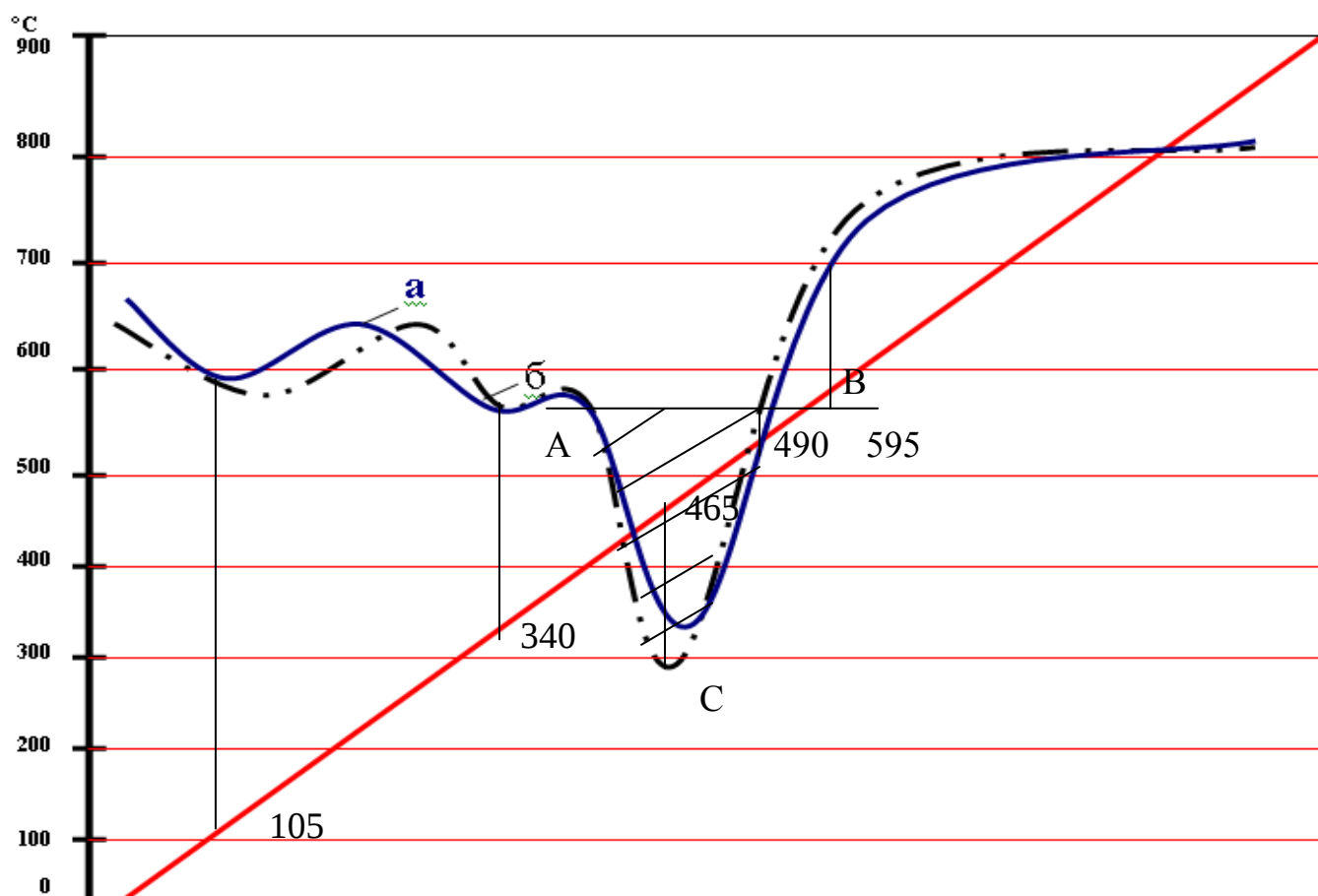


Рисунок 5.10 Термографічні криві теплових ефектів (DTA) газового вугілля: базового (а) і термічно підготовленого (б)

Аналіз отриманих термограм визначає три основні стадії термохімічних перетворень дослідних зразків:

I ($t = 105 \div 340^{\circ}\text{C}$) – виділення оклюдованих газів та вологи, а також в цьому інтервалі відбувається значне поглинання енергії ОМВ, що витрачається на збільшення теплових коливань макромолекулярних складових вугілля;

II ($t = 340 \div 490$ (а) та $340 \div 465$ (б) $^{\circ}\text{C}$) – між- та внутрішньомолекулярні групові енергоємні процеси, що пов'язані з деструкцією складових ОМВ та утворенням пластичної маси;

III ($t = 490 \div 595$ (а) та $465 \div 595$ (б) $^{\circ}\text{C}$) – структурування системи напівкоксу, виділення надлишкової теплової енергії в процесі проходження

реакцій поліконденсації та утворення найбільш вигідної термодинамічної фази, у тому числі рідкокристалічної.

Початок кривих DTA свідчить, що в результаті перетворень ОМВ в процесі НВЧ-опромінення спостерігається зростання швидкості та глибини реакцій деструкції. Подібне явище сприяє поліпшенню спікливості і збільшенню термічної стійкості ОМВ при переході останньої у пластичний стан. Істотні зміни на кривих DTA базового та термічно підготовленого вугілля відбуваються на відокремленій площі ABC в температурному інтервалі $340\div 595^{\circ}\text{C}$. При порівнянні площі ендотермічних ефектів можна спостерігати, що проби поглинають різну кількість енергії. Тепловий ефект термічної деструкції дорівнюють енергії активації розірваних хімічних зв'язків за винятком екзотермічного ефекту, тобто, пропорційний кількості та якості процесів руйнування хімічних зв'язків. Виходячи з цього, чим більше енергії поглинається в даному температурному інтервалі, тим глибше йдуть процеси перегрупування ОМВ та збільшується тривалість існування пластичної маси. Також треба відмітити, що абсолютні значення екзотермічного піку у дослідних зразків різні. У базового вугілля він менший ніж у термічно підготовленого зразка та має максимальне значення при температурі 490°C , а у термічно підготовленого вугілля екзотермічний ефект більш глибокий і дорівнює температурі 465°C . При цьому інтервали знаходження дослідного вугілля у пластичному стані практично співпадають з базовим. Тобто, можна констатувати, що перетворення відбуваються в більш широкому температурному інтервалі, який збільшує час на формування впорядкованої графітоподібної структури майбутнього вуглецевого тіла коксу.

Таким чином, проведені дослідження дозволили встановити, що в результаті термічної підготовки слабкоспікливого газового вугілля з використанням НВЧ-опромінення основний вплив відбувається не на температурні інтервали переходу вугілля в пластичний стан, а на процеси, що

відбуваються при деструкції ОМВ та гідруванні і синтезі пластичної маси. Подібне явище буде опосередковано відображатися на спіканні, спікливій здатності, коксоутворенні та властивостях отриманого коксу. Вивченню цих фактів були присвячені подальші дослідження.

5.3. Спікання та коксоутворення модифікованого вугілля

Для вивчення впливу термічної підготовки слабкоспікливого вугілля марки Г з використанням НВЧ-опромінення на вихід основних продуктів піролізу була виконана серія досліджень щодо коксування базового вугілля і термічно підготовлених зразків за методикою, викладеною в гл.2 (рис.2.7).

У якості базового зразка була взята середньозважена проба однорідного донецького газового вугілля, характеристика якого наведена в таблиці 2.2 (розділ 2).

В процесі коксування визначали вихід кам'яновугільної смоли (рис. 5.11), кількість вуглецевого залишку (рис. 5.12) і загальний вихід прямого коксового газу (рис. 5.13).

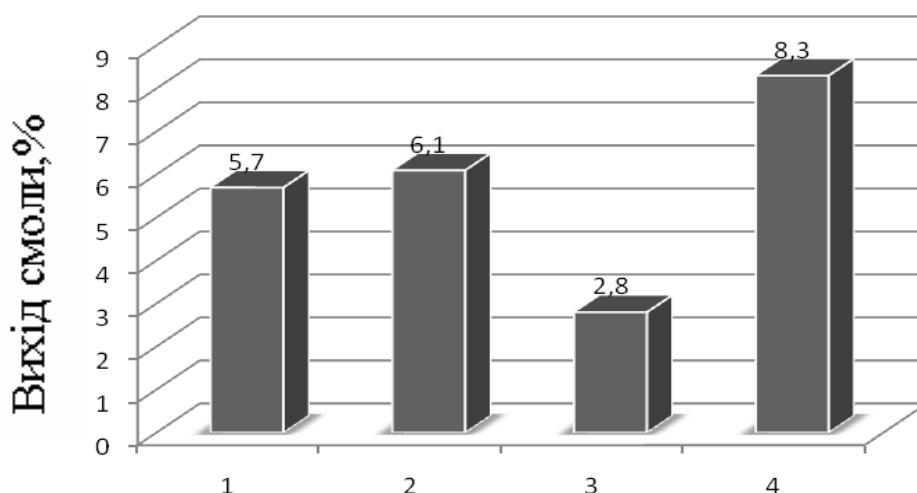


Рисунок 5.11. Вихід кам'яновугільної смоли з газового вугілля: 1 – газове вугілля; 2 – вугілля фракції 0,5-2 мм після НВЧ-опромінення; 3 – вугілля фракції 3-6мм після НВЧ-опромінення; 4 – вугілля фракції 7-10мм після НВЧ-опромінення

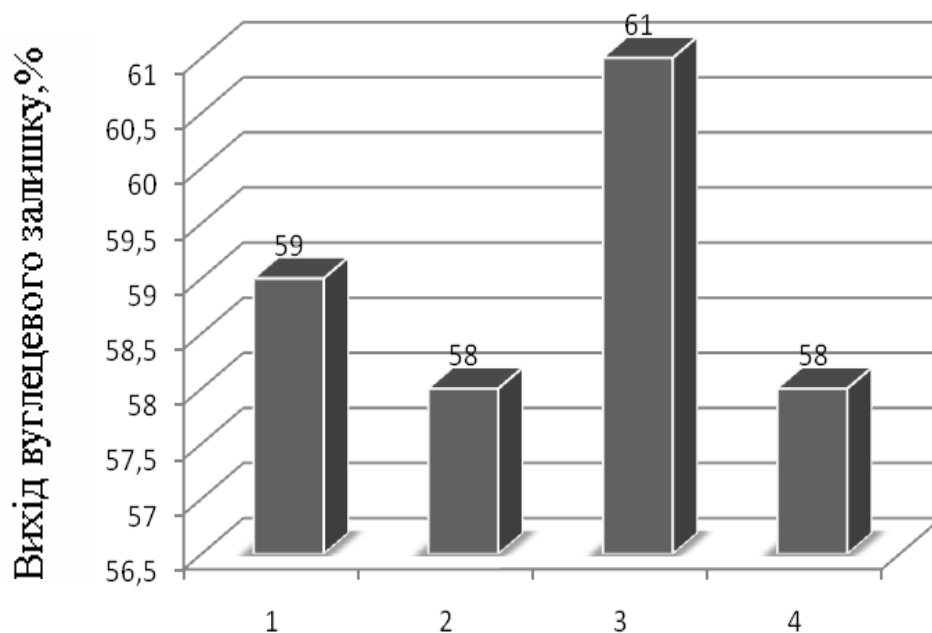


Рисунок 5.12. Вихід вуглецевого залишку : 1 – газове вугілля; 2 – вугілля фракції 0,5-2 мм після НВЧ-опромінення; 3 – вугілля фракції 3-6мм після НВЧ-опромінення; 4 – вугілля фракції 7-10мм після НВЧ-опромінення

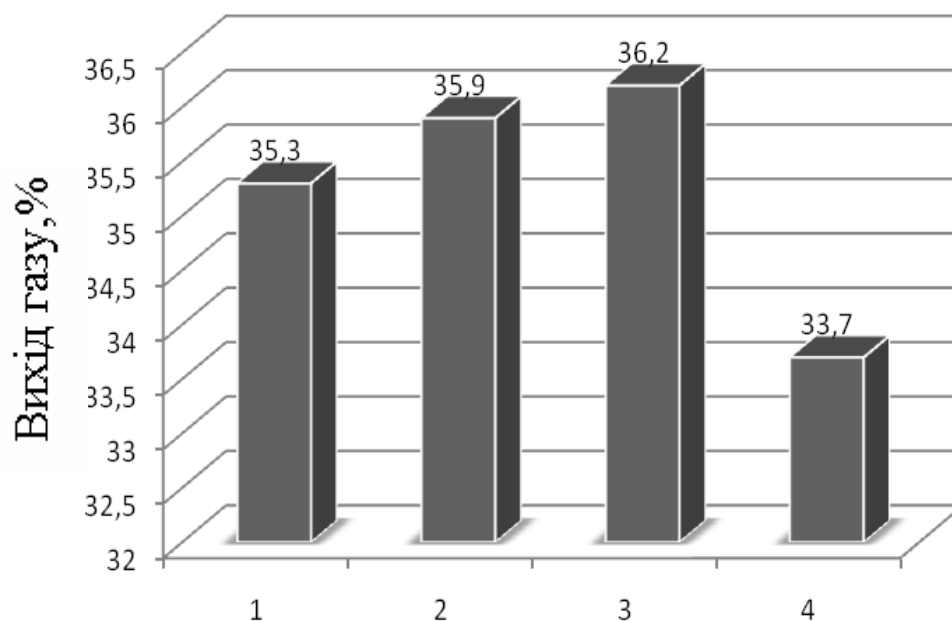


Рисунок 5.13. Загальний вихід газу : 1 – газове вугілля; 2 – вугілля фракції 0,5-2 мм після НВЧ-опромінення; 3 – вугілля фракції 3-6мм після НВЧ-опромінення; 4 – вугілля фракції 7-10мм після НВЧ-опромінення

При використанні вугільних зерен крупністю 3-6 мм НВЧ-опромінення сприяє частковому гідрокрекінгу летких речовин під час руху їх крізь зернину на поверхню вугілля. Про це свідчить той факт, що вихід газу зростає в першу чергу за рахунок виходу смоли при незначній зміні виходу коксового залишку.

Відповідно до загальноприйнятої теорії гідрогенізації [231] вважається, що в першу чергу протікає реакція з киснем вугілля і далі має місце реакція водню з вуглецем, внаслідок чого утворюється додаткова кількість газу. Крім того, газ може утворюватися в результаті гідрокрекінгу вуглеводнів кам'яновугільної смоли [237]. Швидкість процесу в цьому випадку визначається парціальним тиском водню.

Отже, із вищенаведеного випливає, що попередня мікрохвильова обробка зерен вугілля крупністю 3-6 мм при коксуванні сприяє гідрокрекінгу летких речовин під час руху їх крізь зернину на поверхню вугільної частки. Проте при використанні зерен вугілля 7-10 мм подібного ефекту не спостерігається взагалі.

Мабуть, для гідрокрекінгу вуглеводнів кам'яновугільної смоли, потрібна інтенсивніша дія НВЧ-опромінення на газове вугілля, оскільки в процесі коксування відбувається істотний вихід смоли.

Таким чином, на підставі проведених випробувань було встановлено, що ефективність НВЧ-опромінення залежить від гранулометричного складу оброблюваного газового вугілля. Позитивний ефект НВЧ-опромінення газового вугілля спостерігається при тривалості дії 400 с та при гранулометричному складі зерен вугілля 3 - 6 мм.

Також було виконано порівняння описаного способу і термічної підготовки в струмі газоподібного теплоносія. У таблицях 5.4 та 5.5 охарактеризовані умови підготовки дослідних зразків, а в таблиці 5.6 наведені їх деякі характеристики.

Таблиця 5.4

Параметри обробки вугілля з використанням НВЧ-опромінення

№	Умовне позначення проб вугілля після його термічної обробки	Гранулометричний склад вугільних зернин, мм	Тривалість процесу, с
1	Г ¹	3-6	400
2	Ж ¹	1-3	240
3	К ¹	1-3	240

Таблиця 5.5

Параметри обробки вугілля з використанням газоподібного теплоносія

№	Умовне позначення марок вугілля після термічної обробки	Гранулометричний склад вугільних зернин, мм	Тривалість процесу, с
1	Г ²	3-6	400
2	Ж ²	1-3	240
3	К ²	1-3	240

Таблиця 5.6

Пластометричні показники дослідних проб вугілля

Середньозважена проба вугілля	Товщина пластичного шару (y), мм	Пластометрична усадка (x), мм
Г	30	9
Г ¹	30	13
Г ²	30	11
Ж	45	25
Ж ¹	42	26
Ж ²	43	25
К	20	15
К ¹	21	17
К ²	20	16

З початкових і термічно підготовлених (дослідних) проб вугілля були складені шихти (табл.5.7). Потім ці шихти були піддані коксуванню в шахтній печі. Після ізотермічної витримки при температурі 850 °С протягом

1,5 годин кокс охолоджувався. Фізико-механічні характеристики і гранулометричний склад одержаного коксу представлені в таблиці 5.8.

Таблиця 5.7

Склад вугільних шихт для коксування

№	Склад вугільних шихт, %									
	Г	Г ¹	Г ²	Ж	Ж ¹	Ж ²	К	К ¹	К ²	ПС
1	35	-	-	30	-	-	20	-	-	15
2	-	35	-	30	-	-	20	-	-	15
3	-	-	35	30	-	-	20	-	-	15
4	-	35*	-	-	30	-	-	20	-	15
5	-	-	35*	-	-	30	-	-	20	15

* тривалість обробки 240 с.

Таблиця 5.8

Характеристика отриманих коксів

№ шихти	Вихід коксу, %	Гранулометричний склад, %					Міцність за Грязновим, %	Твердість за Гинзбургом, мг
		>40	40-20	20-10	10-5	5-0		
1	73,5	30,5	57,0	5,6	2,1	4,8	61,2	32
2	78,9	62,0	32,5	0,7	1,1	3,7	69,8	73
3	73,9	13,4	64,3	12,1	4,2	6,0	60,8	50
4	75,0	38,7	47,2	4,6	3,5	6,0	64,7	53
5	76,6	48,2	46,3	-	1,1	4,4	62,6	47

Шихта № 1 – базова; в склад шихти № 2 і 3 входить газове вугілля, оброблене в НВЧ-опроміненні та газоподібним теплоносієм; шихти № 4 і 5 оброблені відповідно з використанням різних теплоносіїв, але тривалість обробки була однаковою - 240 с. Отримані дані свідчать, що досліджені способи обробки вугілля по-різному відбиваються на зміні властивостей обробленого вугілля та на якісних показниках дослідних коксів. Так, кокс,

отриманий з шихти за участю газового вугілля після НВЧ–опромінення, характеризується виходом 78,9 % та має поліпшені характеристики міцності (абс.%): структурну – на 8,6 та абразивну на 2,5.

Також відбувається збільшення крупного (більш 25мм) коксу на 10%. Що стосується термічної підготовки в струмі газоподібного теплоносія, то цей процес негативно визначається на всіх досліджених показниках коксу. Мабуть, це пов'язано з частковим окисненням шихти під час термообробки в струмі газу.

Виходячи з отриманих даних і раніше встановленого впливу високочастотного електромагнітного випромінювання на термопластичні властивості ОМВ, можна порівняти досліджувані перетворення з процесом, що відбувається у мезогенних діелектричних системах.

Далі дослідні зразки вугілля піддавали коксуванню із визначенням виходу основних отримуваних продуктів та аналізом прямого коксового газу (рис. 5.14, 5.15 та табл. 5.9).

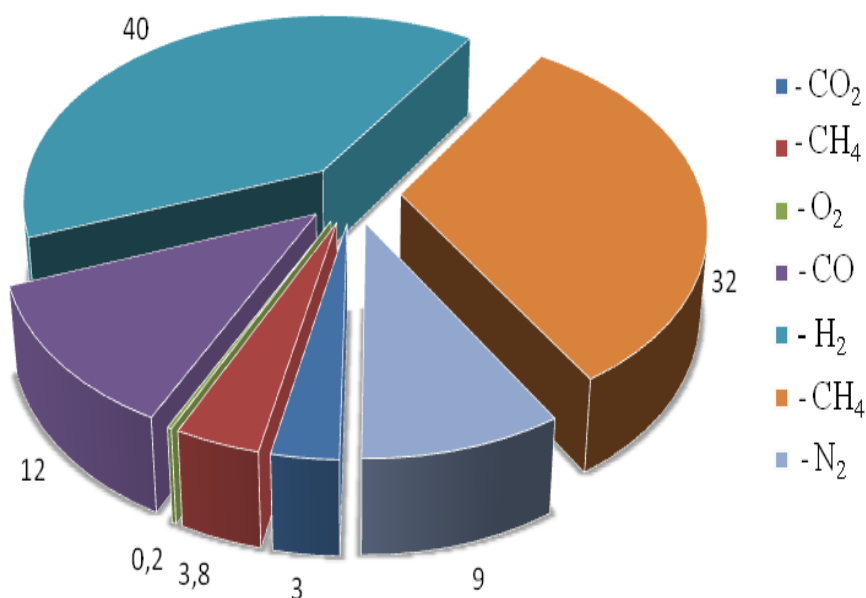


Рисунок 5.14. Склад газу лабораторного коксування малометаморфізованого газового вугілля

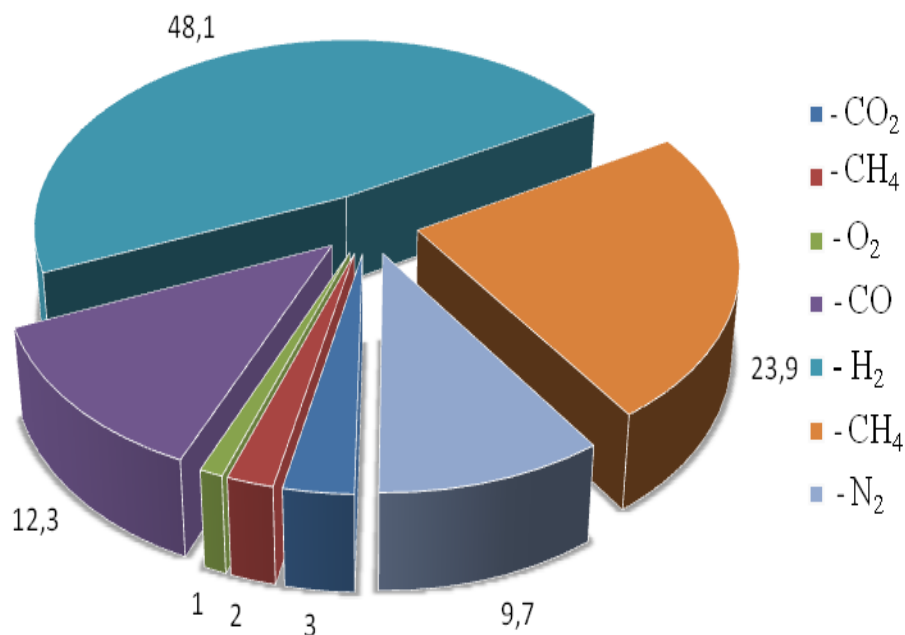


Рисунок 5.15. Склад газу лабораторного коксування малометаморфізованого газового вугілля, термічно підготовленого з використанням НВЧ-опромінення

Таблиця 5.9

Вихід продуктів коксування, абс. %

№	ЦЗФ «Комсомольська»	Вуглецевий залишок	Кількість смоли	Загальний газ
1	Г	59,0	5,7	35,3
2	Г _п	61,0	2,8	36,2

Примітка: Г_п- вугілля термооброблене в НВЧ-опроміненні

Отримані результати характеризують, що НВЧ-опромінення впливає на вихід з газового вугілля основних продуктів коксування. Так, вихід кам'яновугільної смоли знизився на 2,9 %, вихід вуглецевого залишку зріс на 2 %. При цьому вихід прямого коксового газу практично однаковий, але склад його декілька змінюється відносно вмісту водню (H₂).

Так, в газі із дослідного вугілля його вміст водню склав 48 %, а з базового – 40 %. Інші газові складові залишаються практично без зміни.

Тобто, відбувається перегрупування первинних складових КВС з виділенням атомарного водню, який приймає подальшу участь при формуванні структури напівкоксу та майбутнього вуглецевого тіла коксу. На підставі проведених досліджень впливу термічної підготовки слабоспікливого газового вугілля з використанням НВЧ-опромінення на термопластичні характеристики, можна виділити два чинники, які є основними в процесі підготовки - гранулометричний склад зерен і період НВЧ-опромінення.

Для підтвердження значущості обраних технологічних параметрів термічної підготовки газового вугілля з використанням НВЧ-опромінення подальший аналіз оцінки проводився при варіюванні періоду мікрохвильової дії (X_1) і гранулометричного складу вугільних зерен (X_2) з визначенням індексу спучування (I_c), структурної міцності (S , %) та абразивної твердості (A , %).

Для побудови моделі був виконаний експеримент, представлений в таблиці. 5.10.

Для математичного опису експерименту був застосований регресійний аналіз, що полягає в знаходженні регресійної залежності між величинами за статистичними даними.

Статистичний регресійний аналіз дозволяє визначити загальний вигляд рівняння регресії, по якому можна побудувати поверхні відгуків від заданих параметрів. В результаті проведення експерименту були отримані відповідні моделі (рис. 5.16 – 5.18) та рівняння регресії:

$$Y_1 = 0,1546 + 0,0367 \cdot X_1 + 4,3638 \cdot X_2 - 4,375 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^2 + 0,0002 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,3833 \cdot X_2^2 \quad (5.1)$$

$$Y_2 = 46,2675 + 0,0335 \cdot X_1 + 3,1341 \cdot X_2 - 3,0937 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^2 - 0,0005 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,2217 \cdot X_2^2 \quad (5.2)$$

$$Y_3 = 59,4264 + 0,0413 \cdot X_1 + 6,8126 \cdot X_2 - 3,75 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^2 + 0,0003 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,5667 \cdot X_2^2 \quad (5.3)$$

Таблиця 5.10

План експерименту статистичного регресійного аналізу

№ п/п	Чинник, X		Відгук, Y		
	Період мікрохвильової дії X_1 , с	Середній розмір зерен вугілля X_2 , мм	Індекс спучення Y_1 , мм	Структурна міцність Y_2 , %	Абразивна твердість Y_3 , мг
1	200	0-1	10	56,4	74
2	400	0-1	15	56,5	78
3	600	0-1	13	58,2	79
4	200	0-3	10	56,3	78
5	400	0-3	15	60,2	80
6	600	0-3	11	62,6	84
7	200	0-6	27	63,3	92
8	400	0-6	25	67,8	97
9	600	0-6	20	62,3	85
10	200	0-8	13	61,1	82
11	400	0-8	14	62,7	87
12	600	0-8	20	64,3	89

Підставивши значення чинників в рівняння регресії, розробили графічні зображення отриманих рівнянь (5.1 – 5.3), а для зручності користування отриманими рівняннями регресії перевели їх в натуральний вид, де тривалість періоду обробки позначено як В, а гранулометричний склад зерен вугілля - К.

Отримані рівняння та їх графічні інтерпретації показують, що обрані чинники впливають одночасно на всі досліджені відгуки. Аналізуючи отримані поверхні відгуків, можна констатувати, що поліпшення характеристик (заданих відгуків) відбувається при термічній підготовці в мікрохвильовій печі у межах 350-400 с та з гранулометричним складом зернин вугілля 3-6 мм. Також необхідно відзначити, що при зменшенні або збільшенні тривалості термічної підготовки і крупності вугільних зерен відбувається недогрівання, або перегрівання, що призводить до погіршення заданих якісних параметрів.

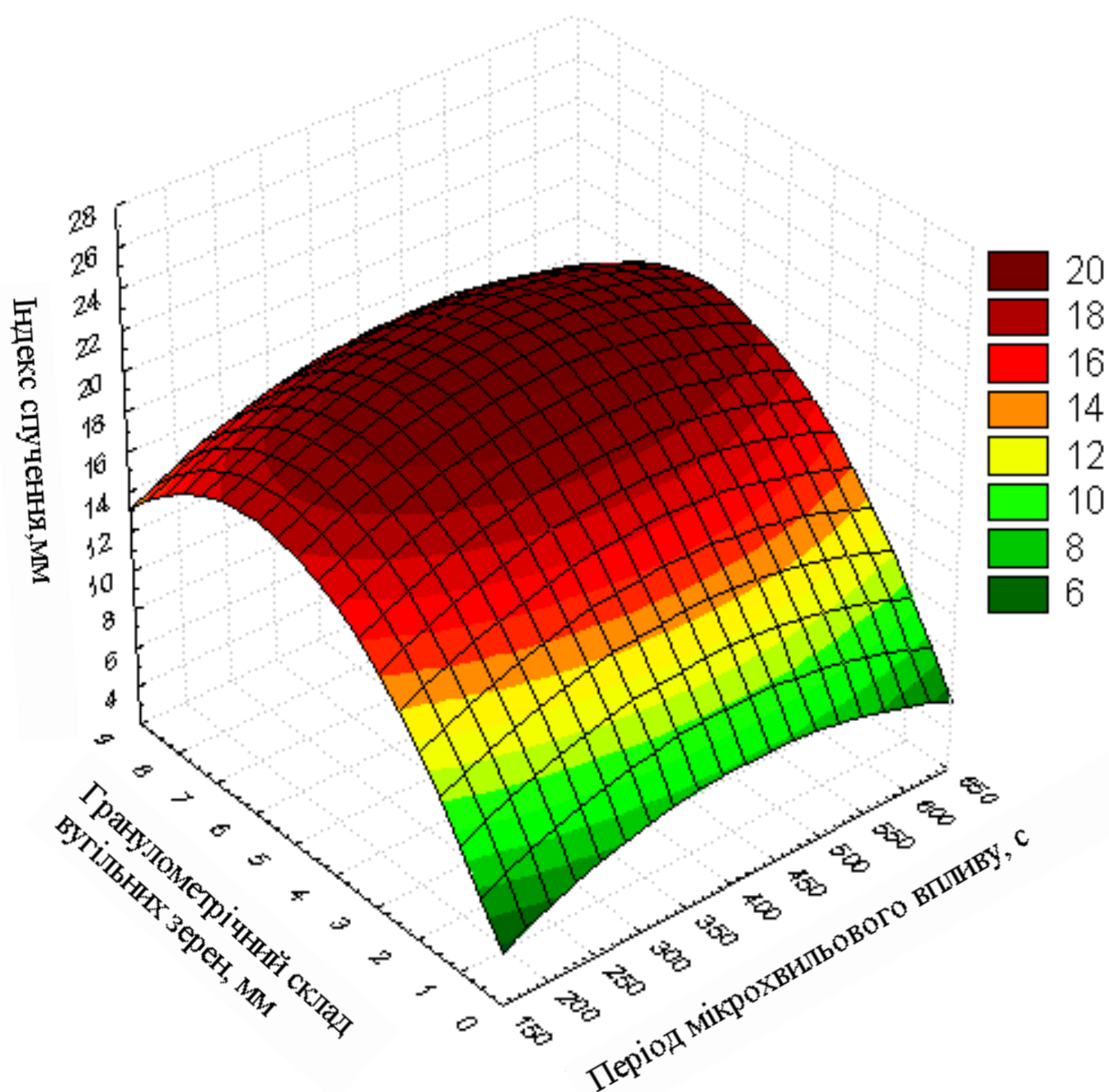


Рисунок 5.16 Поверхня відгуку індексу спучення:

$$I_v = 0,1546 + 0,0367 \cdot B + 4,3638 \cdot K - 4,375 \cdot 10^{-5} \cdot B^2 + 0,0002 \cdot B \cdot K - 0,3833 \cdot K^2$$

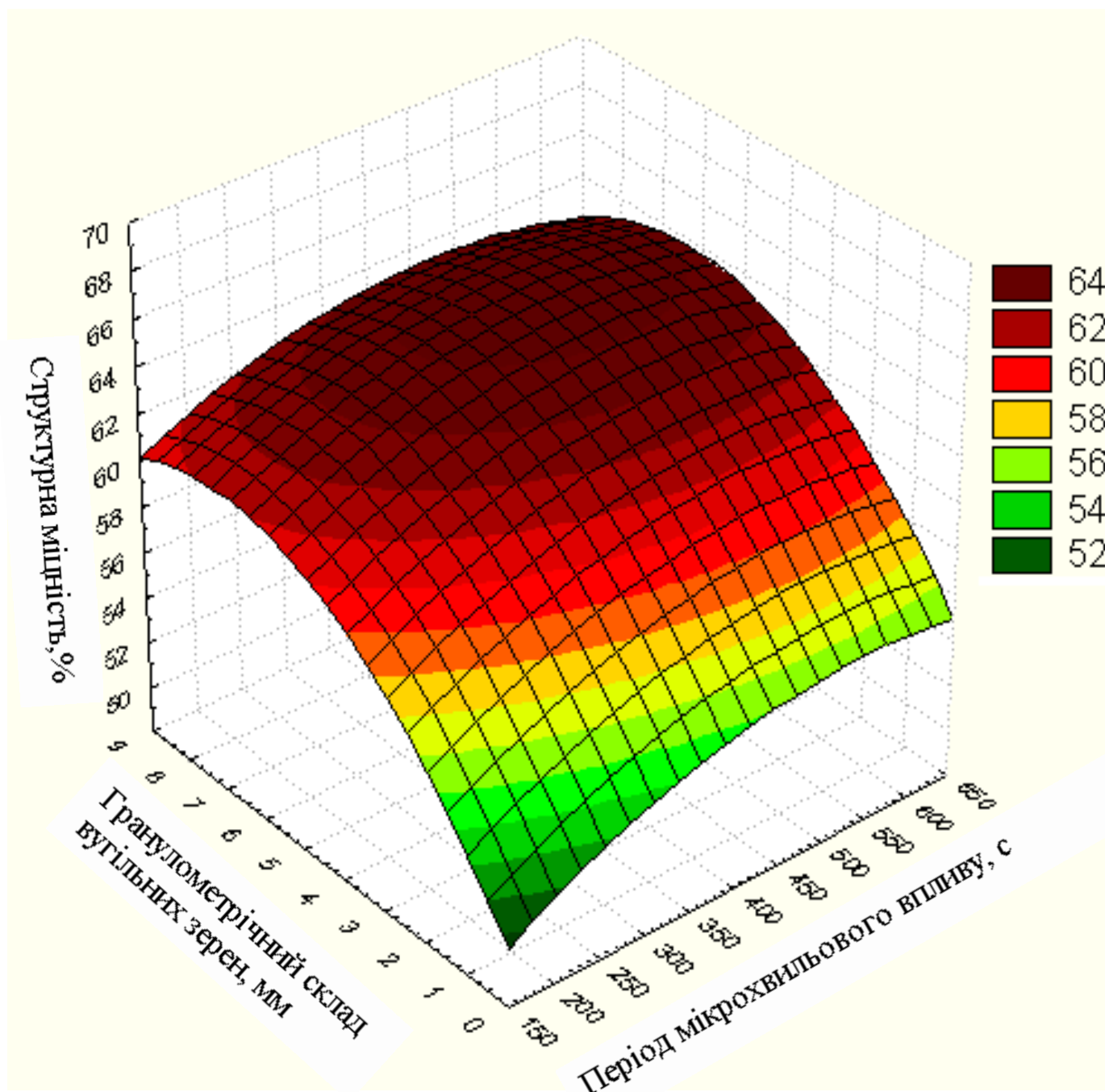


Рисунок 5.17 Поверхня відгуку структурної міцності:

$$S = 46,2675 + 0,0335 \cdot B + 3,1341 \cdot K - 3,0937 \cdot 10^{-5} \cdot B^2 - 0,0005 \cdot B \cdot K - 0,2217 \cdot K^2$$

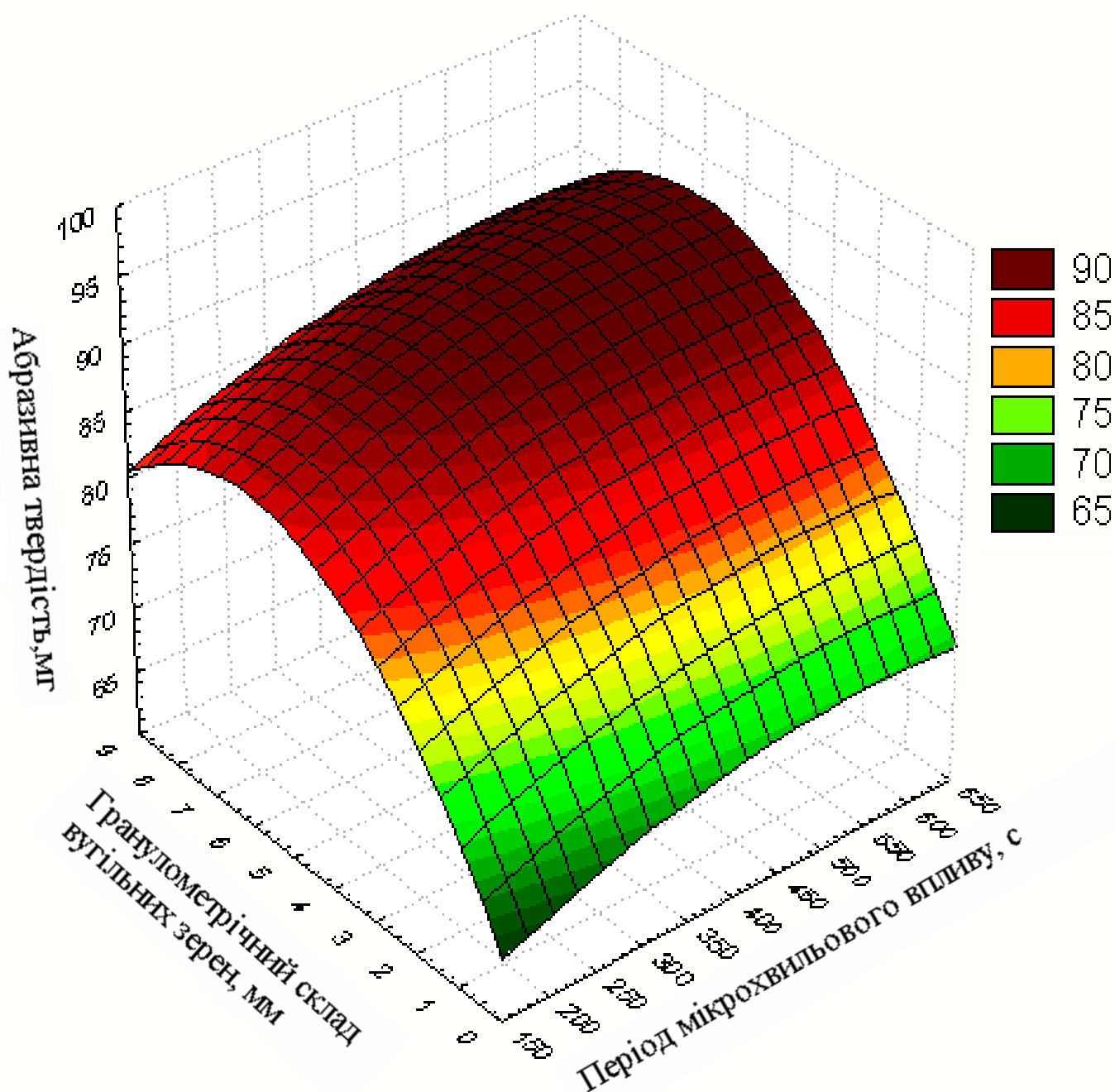


Рисунок 5.18 Поверхня відгуку абразивної твердості:

$$A = 59,4264 + 0,0413 \cdot B + 6,8126 \cdot K - 3,75 \cdot 10^{-5} \cdot K^2 + 0,0003 \cdot B \cdot K - 0,5667 \cdot K^2$$

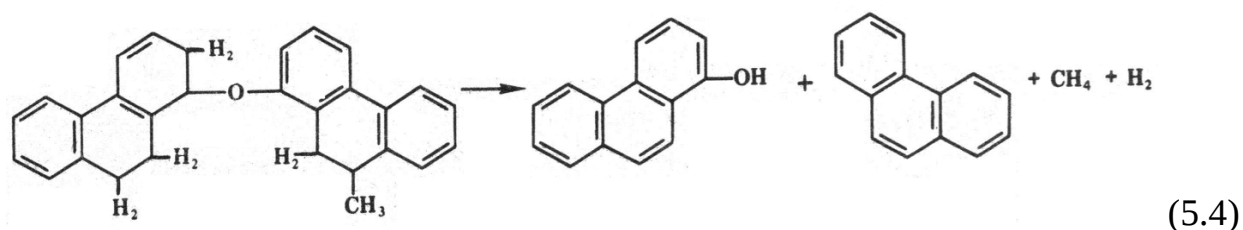
Отримані залежності є основою математичної моделі термічної підготовки слабкоспікливого газового вугілля у мікрохвильовому нагрівачі, а механізм термічної підготовки малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля можна розділити на дві основні стадії (рис. 5.19) :

- I - від початку нагріву до 150 °С (рис.5.19.а). Відбувається видалення оклюдованих газів та гігроскопічної вологи;

- II - 150 - 250 °С (рис. 5.19.б). Процес супроводжується відщепленням кисне- і гідрогеновмісних сполук по місцях їх зв'язків з конденсованими ароматичними ґратками.

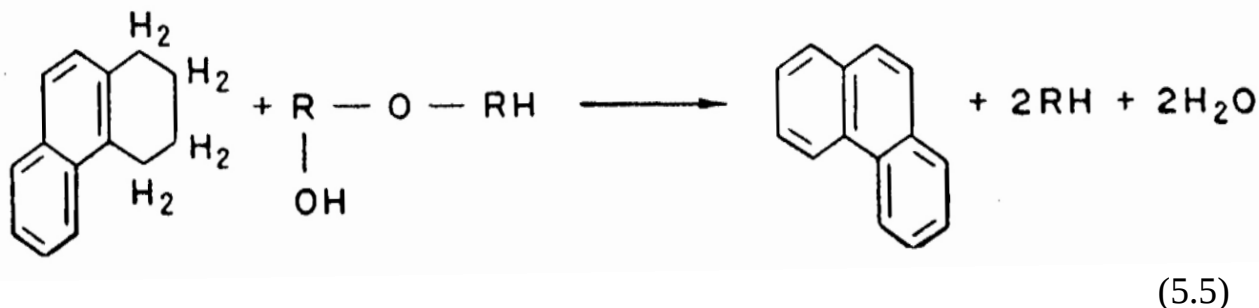
Внаслідок відщеплення кисне- і гідрогеновмісних сполук по слабких зв'язках утворюються активні радикали, які піддаються релаксаційним видам поляризації з перетворенням НВЧ–опромінення в тепло. Підвищення температури сприяє видаленню всієї вологи, що знаходиться у вугіллі. За напрямком рух потоків тепла від центру до периферії вугільної частки співпадає з рухом вологи [101], що забезпечує сприятливі умови для термовологопровідності (рис. 5.19.а). Тиск пари, що виникає усередині зернини вугілля, також сприяє видаленню вологи, оскільки його загальний тиск знижується зсередини назовні.

Стадія термічної підготовки характеризується зміною деяких властивостей вугілля (рис. 5.19.б). Оскільки нагрів в цей період відбувається більшою мірою за рахунок електронно-релаксаційної, міграційної і іонно-релаксаційної поляризації, то відбувається розрив водневих зв'язків, що сприяє формуванню органічних комплексних сполук (вільних радикалів), які істотно впливають на властивості органічної маси, а також утворенню вільного (атомарного) водню:



Донорами водню так само можуть бути нафтенові сполуки, дегідрування яких призводить до утворення стійкіших ароматичних

сполук[236,237]:



Вільні радикали, які утворюються, є молекулярними фрагментами ароматичної, нафтової і аліфатичної природи. Прагнучи до стабілізації, внаслідок нестійкості атоми можуть перегруповуватись усередині молекулярних фрагментів, конденсуватися або приєднувати до себе леткі продукти КВС.

Оскільки температура термічної підготовки становить приблизно 200-250 °С, то у середині зернини вугілля за рахунок електронно-релаксаційної, міграційної і іонно-релаксаційної поляризації вона досягатиме приблизно 300-350 °С. Внаслідок подібного явища в зернині має місце утворення рідкопластичних і парогазових продуктів, які при подальшому нагріві до 400-450°С утворюють високий тиск, за рахунок якого відбувається виверження пластичної маси, що проходить з руйнуванням ОМВ та істотною зміною її термодинамічних властивостей.

Для підтвердження висловленої концепції нами була створена математична модель процесу впливу НВЧ – опромінення на вугільну зернину. Приймаємо, що вугільна зернина має форму кулі з радіусом r , яка в початковий момент часу знаходиться в НВЧ-опроміненні з інтенсивністю коливань хвиль I . Кінетика поведінки зернини, що знаходиться у мікрохвильовому пучку, залежить від її початкової температури, агрегатного стану, теплофізичних властивостей вугільної речовини та параметрів мікрохвильового НВЧ-опромінення.

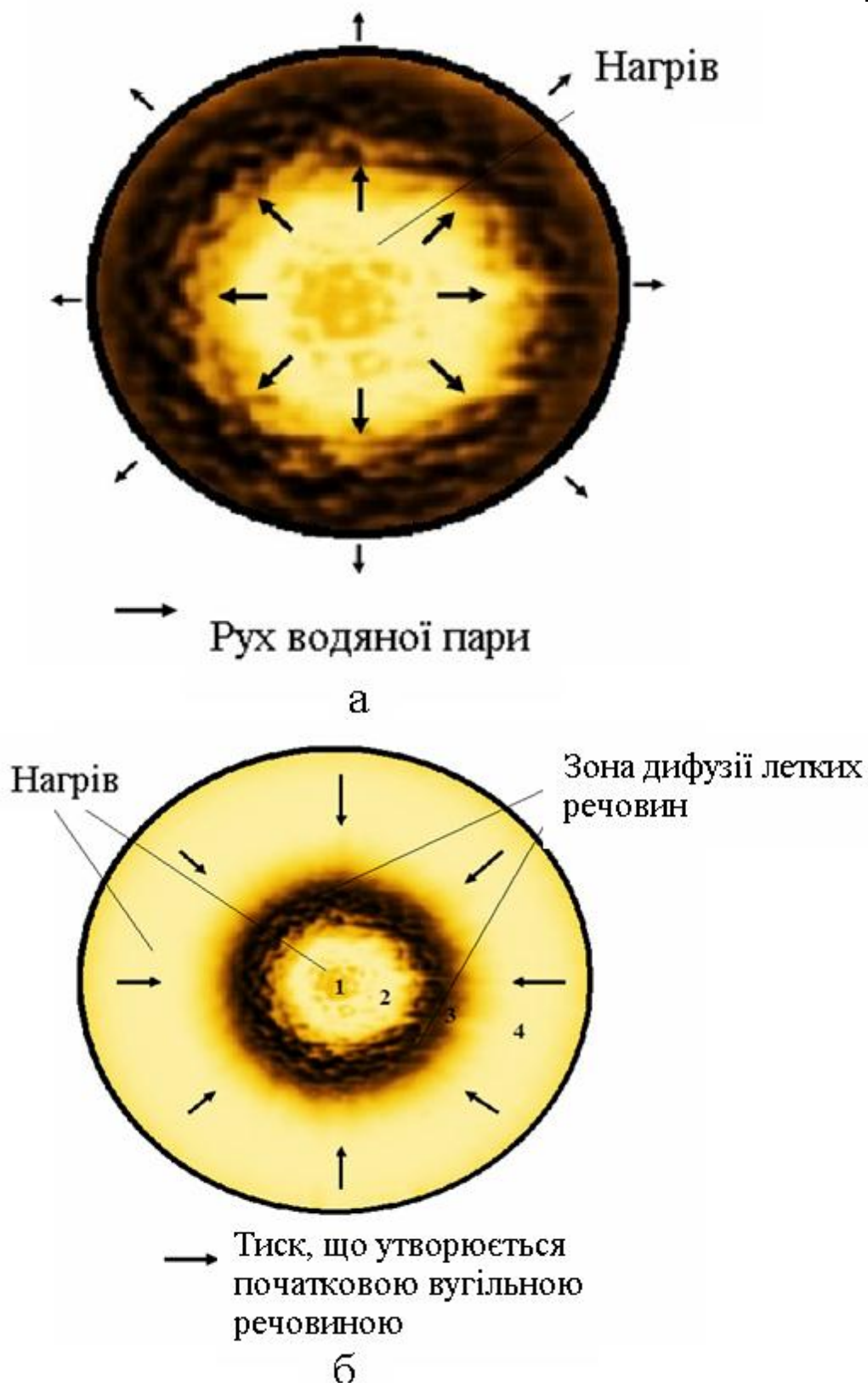


Рисунок 5.19 Гіпотетичний механізм впливу НВЧ-опромінення на умовну зернину вугілля в процесі термічної підготовки: 1 – карбо- та гетероциклічні складові ОМВ; 2 - рідкопластична маса; 3 – зона конденсації первинних речовин КВС в мікротріщинах і порах зернини вугілля; 4 – початкова вугільна речовина

Поглинання зерниною енергії відбувається так, що вона витрачається на їх нагрівання та плавлення за вирахуванням втрат тепла на теплопровідність і теплове випромінювання. Внутрішній тиск джерела теплоутворення, пропорційний поглинанню НВЧ-опромінення, що можливо охарактеризувати законом Бугера [252].

При чисельному моделюванні використаємо модель із згладженими теплофізичними характеристиками. Нелінійне рівняння теплового балансу одиночної зернини з урахуванням вище перелічених припущень, для випадку аксіально-симетричного розподілу температури, запишемо у загальному вигляді:

$$c\rho(T)\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda(T)r\frac{\partial T}{\partial r}\right) + W, \quad 0 < r < r_0, \quad 0 < t < \tau \quad (5.6)$$

В рівнянні (5.6) ліва частина визначає зміни НВЧ-опромінення відповідно до одиниці об'єму зернини та зміни в часі її температури [253]. Права частина рівняння (5.6) відображає дифузійний перенос внутрішньої теплової енергії та є функцією потужності джерела тепла. Також в правій частині враховується нагрівання зернини відповідно до зовнішнього опромінення та утворення кондуктивного теплообміну вугільної зернини з навколишнім повітрям, з урахуванням втрати теплової енергії за рахунок опромінення чорного тіла (σ - стала «Стефана-Больцмана»).

Коефіцієнт теплопровідності залежить від температури і від часу, тому позначимо цей показник через змінну $f(t, T_c)$. Виходячи з цього задача має вигляд:

$$\lambda(T) = f(t, T_c), T_c(0) = T_{c0}. \quad (5.7)$$

Побудувавши часову сітку, похідну за часом, запишемо рівняння таким чином:

$$\left. \frac{dT_{\text{ч}}}{dt} \right|_{t=l+1} \approx \frac{T_{\text{ч}}^{l+1} - T_{\text{ч}}^l}{\delta t} \quad (5.8)$$

Для моделювання використовуємо наступні значення параметрів та фізичних констант: діаметр вугільної зернини 0,06 мм; коефіцієнт теплопровідності повітря $7,5 \cdot 10^{-3}$ Вт/м·К; питома теплоємність 1,09 кДж/(К·кг); густина 1400 кг/м^3 ; початкова температура зернини вугілля 293К; потужність 850 Вт; довжина хвилі 12,25 м; частота 2450 МГц; коефіцієнт теплопровідності 0,2 Вт/м·К.

Використовуючи метод Рунге-Кутта другого порядку, визначимо температуру вугільної зернини. На рисунку 5.20 представлено змінення температури вугільної зернини в процесі НВЧ-опромінення.

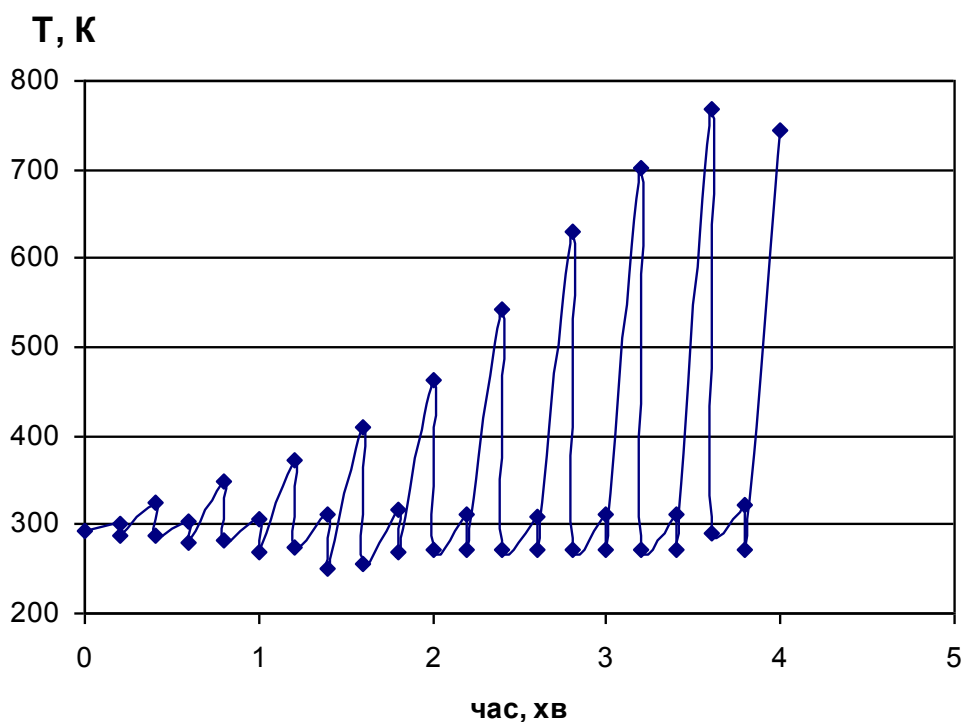


Рисунок 5.20 Температура вугільної зернини при НВЧ-опроміненні

Як доказ подібного явища, нами та робітниками ДП «УХІН», було проведено дослідження відносно впливу НВЧ-опромінення на зернини вугілля марки Ж. Дослідження проводили з використанням методу «ИГИ-ДметИ» та скануючого електронного мікроскопу (СЕМ). На рисунку 5.21

зображене базове вугілля ЦЗФ «Калініна» марки Ж. По мірі досягнення високих температур $450\div 490^{\circ}\text{C}$ (рис. 5.22) зернини дослідного вугілля утворюють пластичну масу, яка за рахунок комплексу реакцій, що протікають з розривом вуглецевих зв'язків та під високим тиском обумовлюють утворення пінноподібної структури. За своїми фізичними властивостями ця структура – пориста та крихка, а при дослідженні відносно дилатації в апараті «ИГИ-ДметИ» – повністю інертна. За результатами всіх трьох (P_p, I_c, P_c) показників була отримана пряма лінія з нульовими значеннями.

Слід звернути увагу, що отримані дані дають можливість проаналізувати деякі явища, які відбуваються з зернинами вугілля в процесі нагрівання в НВЧ-опроміненні. Проте для досягнення позитивного впливу модифікації з використанням НВЧ-опромінення необхідно витримати наступні параметри процесу термічної підготовки: діаметр зернини, період обробки та кінцеву температуру нагріву.

Необхідно, щоб термічна підготовка сприяла процесам, що протікають на межі розділу твердої (вугільна речовина) і рідкої (рідкопластична маса) фази в середині кожної зернини, на яку діє НВЧ-опромінення. До них можна віднести: змочування поверхні твердої частини компонентами пластичної маси, адсорбція рідких продуктів поверхнево-активними групами вугільної макромолекули на поверхні розділу фаз.

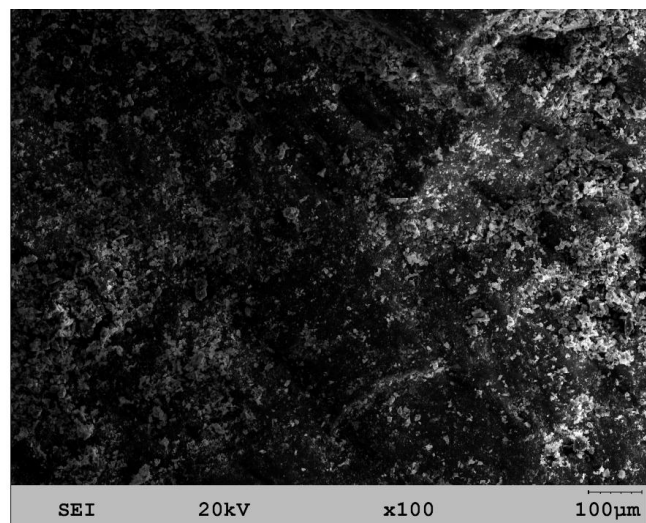
Все це поліпшує заповнення мікротріщин і пор пластичною масою. Внутрішнє змочування рідкими продуктами твердої речовини характеризується роботою адгезії (W_A):

$$W_A = \sigma_{T-G} + \sigma_{P-G} + \sigma_{P-T} \quad (5.9)$$

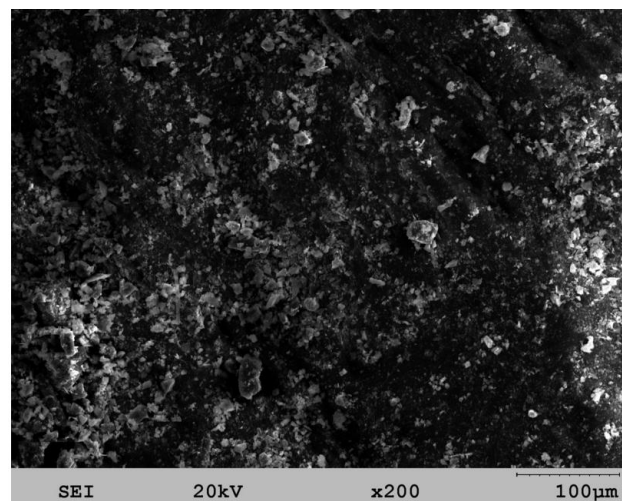
де σ_{T-G} - поверхнева енергія на межі розділу тверде тіло-газ;

σ_{P-G} - поверхнева енергія на межі розділу рідина-газ;

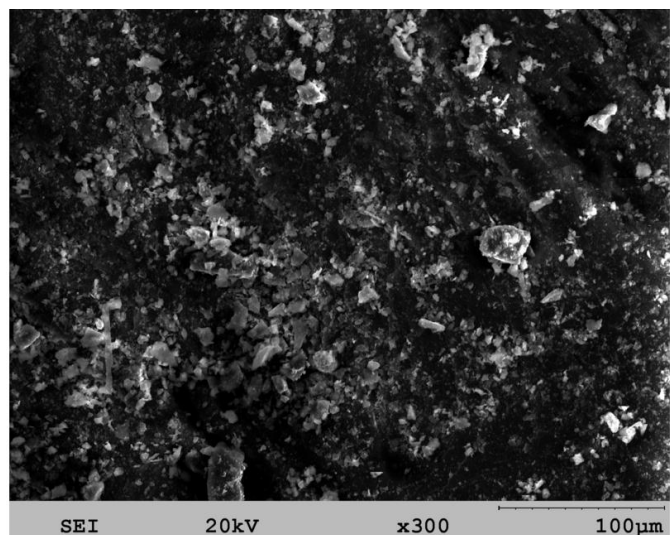
σ_{P-T} - поверхнева енергія на межі розділу рідина-тверде тіло.



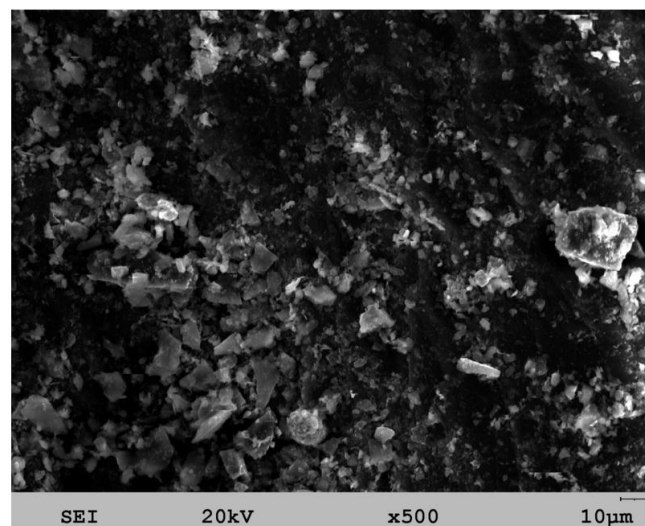
а



б

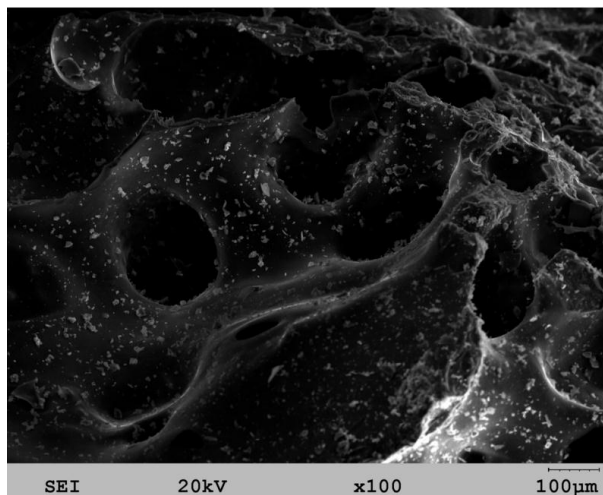


в

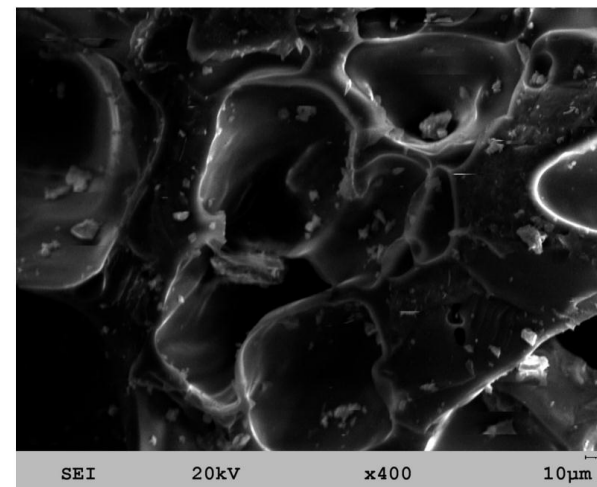


г

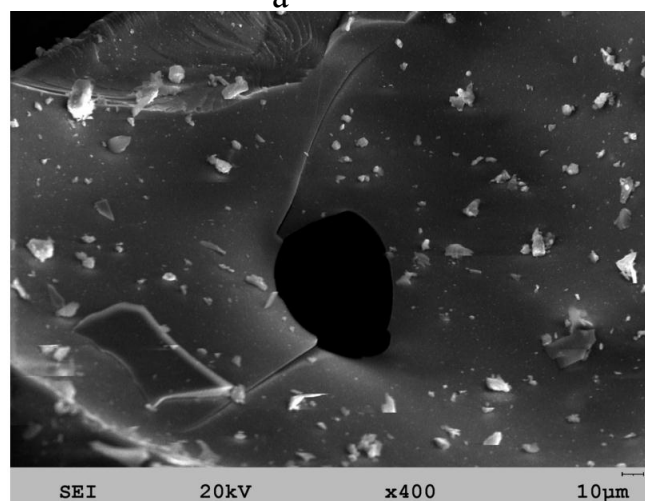
Рисунок 5.21 Зображення поверхні базового вугілля ЦЗФ «Калініна» марки Ж, яке збільшене ×: а – 100; б – 200; в – 300; г – 400



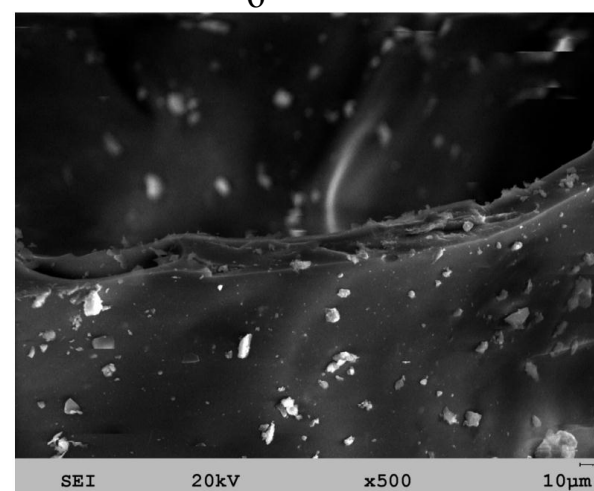
а



б



в



г

Рисунок 5.22 Зображення поверхні обробленого вугілля ЦЗФ «Калініна» марки Ж в НВЧ-опроміненні, яке збільшене $\times$: а – 100; б, в – 400; г – 500

Величина роботи адгезії характеризує весь комплекс міжмолекулярних і міжатомних взаємодій, що відбуваються на контактній межі між рідкопластичною масою і твердим тілом вугілля.

Мірою змочувальної здатності рідкопластичної маси і змочуваності поверхні твердої фази вугілля є величина крайового кута змочування (θ). Залежність θ від роботи адгезії і поверхневої енергії рідини витікає з формули:

$$\cos \theta = \frac{W_A - \sigma_{P-G}}{\sigma_{P-G}} \quad (5.10)$$

де W_A – робота адгезії, Дж/м²;

σ_{P-G} – поверхнева енергія на межі розділу рідина-газ, Дж/моль.

Заповнення пор і мікротріщин описується рівнянням, що характеризує швидкість просочення для одиничного капіляра:

$$L = \sqrt{\frac{\sigma_{P-G} \times \cos \theta \times r \times \tau}{\alpha \times \eta}} \quad (5.11)$$

де L – довжина змочуваного шару, м;

r – ефективний радіус капіляра, м;

η – в'язкість пластичної маси, н·з/м²;

σ_{P-G} – поверхнева енергія на межі розділу рідина-газ, Дж/моль;

τ – час, с.

Формули дають загальне уявлення про чинники, які впливають на швидкість і умови процесів змочування рідкими продуктами пластичної маси вугільної поверхні твердої фази. Процес просочення йде тим краще, чим краще рідкі продукти змочують тверду поверхню і чим нижче їх в'язкість. Швидкість просочення збільшується з підвищенням температури, оскільки в'язкість пластичної маси більшою мірою залежить від температури.

Таким чином, перегрів зернини вугілля в НВЧ-опроміненні більше ніж 400-450 °С приводить до утворення летких продуктів піролізу КВС та високого парогазового тиску в середині зернини, що в свою чергу обумовлює виверження пластичної маси за межі її структури. Кінцевим продуктом такої термічної підготовки є піноподібне вуглецьвміщуюче утворення, яке за своїми пластичними та дилатометричними властивостями відноситься до неспікливих або слабоспікливих речовин.

Тому термічна підготовка малометаморфізованого слабоспікливого вугілля з використанням НВЧ-опромінення не повинна перевищувати гранично допустиму температуру деструкції вугільної зернини, що дозволяє досягти глибших внутрішньомолекулярних змін в ОМВ за рахунок процесу поляризації, яка сприяє виникненню коливального, пульсуючого і обертального руху у електричних диполів, зарядів і електронів, що в свою чергу обумовлюють виділення теплової енергії. За рахунок цього відбувається перегрупування складових ОМВ з виділенням летких продуктів КВС та проходження часткового органічного синтезу або «слабкої» гідрогенізації. Причому, це практично не відображається на зовнішньому вигляді зернини вугілля, але значно змінює термопластичні характеристики ОМВ, що позитивно віддзеркалюється на міцностних характеристиках лабораторного коксу.

5.4 Модифікація вугільної шихти термічно підготовленим слабоспікливим газовим вугіллям

Першим етапом досліджень було вивчення впливу попереднього ущільнення – (трамбування) вугільних шихт [243]. Із термічно підготовленого газового вугілля складали лабораторні шихти згідно з технологічною інструкцією ТИ-51229-КХ-4-04 коксохімічного виробництва ПАТ "Алчевський Металургійний Комбінат" [244].

Коксування трамбованих шихт проводили в шахтній печі в умовах ЦЗЛ ПАТ «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХЗ» (див. рис. 2.7) до кінцевої

температури по центру завантаження 1000 ± 50 °C. Процес коксування тривав 8 годин та швидкістю нагрівання 2 °C/хв.

Лабораторний кокс досліджували на якісні показники, які наведені в таблиці 5.16. З таблиці видно, що введення термічно обробленого газового вугілля до складу трамбованих шихт підвищує якісні характеристики отриманого коксу: вихід коксу збільшується на 1,3 %; збільшується вихід крупного коксу (> 25 мм) на 16 %; відбувається підвищення структурної міцності на 2,2 % і абразивної твердості на 7,5 мг.

Подібний ефект можна пов'язати зі збільшенням температурного інтервалу утворення пластичної маси термообробленого газового вугілля, що обумовлює співпадання його з інтервалом пластичності середньо-метаморфізованого вугілля. За рахунок подібного явища відбувається поліпшення умов спікання і коксоутворення, що дає можливість отримувати з описаних шихт більш гранулометрично однорідний кокс із підвищеними міцностними характеристиками.

Використовуючи метод ВІМС, були побудовані гістограми (рис. 5.23), які підтверджують наші теоретичні уявлення.

Проте, отримані результати аналізу дозволили також визначити поведінку термічно підготовленого газового вугілля в описаній шихті (табл. 5.11). Вони свідчать, що, коли жирне вугілля у складі шихти замінюється термічно підготовленим газовим вугіллем, якість лабораторного коксу значно знижується. Так, спостерігається зменшення виходу крупних класів приблизно на 33 % і погіршення всіх міцносних характеристик.

В значній мірі це можна зв'язати з інтервалами існування пластичної маси різного вугілля та необхідністю жирного вугілля для об'єднання цих інтервалів, що сприятиме продовженню "життя" пластичної маси [245]. Дані лабораторного аналізу показують, що обійтися без вугілля марки Ж для трамбованих шихт неможливо.

Таблиця 5.11

Склад шихт і показники вуглецевих залишків отриманих в лабораторії

№ проби коксу	Склад шихти, %	Вихід коксу %	Гранулометричний склад, %					CRI,%	CSR,%
			> 40	40 - 20	20 - 10	10 - 5	< 5		
Кокс з промислових шихт КХВ ПАТ «АМК»									
0	Г - 60 %, Ж - 20%, ПС - 10%, П - 10%	70,0	80,7	4,0	1,1	3,1	11,1	37,0	44,5
Кокс лабораторний з шихт КХВ ПАТ «АМК»									
1	Г - 60 %, Ж - 20%, ПС - 10%, П - 10%	70,9	80,7	10,0	1,1	3,1	5,1	35,0	46,0
2	Г ¹ - 60%, Ж - 20%, ПС - 10%, П - 10%	71,7	88,6	6,9	1,3	1,1	2,1	35,5	45,5
3	Г ² - 60%, Ж - 20%, ПС - 10%, П - 10%	72,2	97,0	0,0	0,07	0,43	2,5	35,0	46,0
Кокс лабораторний з опіснених шихт									
4	Г - 80%, ПС - 10%, П - 10%	70,5	47,6	29,0	6,2	4,6	12,6	38,0	40,0
5	Г ¹ - 80%, ПС - 10%, П - 10%	71,0	52,8	29,0	4,1	3,0	11,1	37,5	41,5
6	Г ¹ - 70%, Ж - 10%, ПС - 10%, П - 10%	70,7	72,0	15,8	2,4	1,3	8,5	37,0	45,5

Примітка: 1 - термічно оброблене газове вугілля;

2 - термічно оброблене газове вугілля, подроблене до фракції <3 мм.

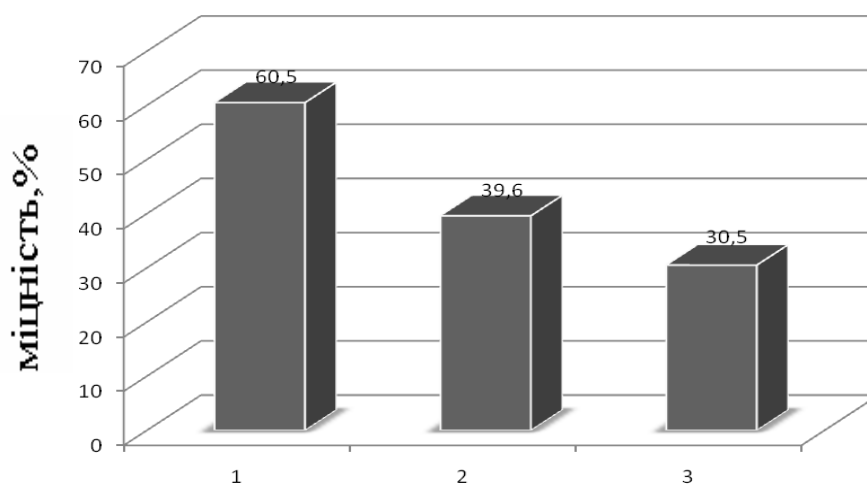


Рисунок 5.23 Зміна механічної міцності по методу ВІМС для вугілля: 1 – газового, 2 – газового термічно підготовленого, 3 – жирного

Проте, має сенс знизити частку їх в шихті до мінімуму за рахунок модифікації слабкоспікливого вугілля. Так модифікація газового вугілля дає таку можливість і у якості підтвердження наведемо отримані дані у вигляді таблиці 5.12.

Таблиця 5.12

Склад дослідних шихт

№ шихти	Склад шихти, %					Властивості коксового залишку		
	Г	Г*	Г**	К	ПС	Вихід коксу, %	Міцність структурна за Грязновим, %	Твердість абразивна за Гинзбургом, мг.
1	65	-	-	20	15	80,7	73,8	105,0
2	-	65	-	20	15	88,6	76,0	110,0
3	-	-	65	20	15	87,0	75,5	110,0
4	-	30	35	20	15	95,0	80,0	112,0

Примітка: * - вугілля фракції 3-6 мм після НВЧ-опромінення; ** – трамбоване вугілля після НВЧ-опромінення.

Другою частиною експерименту було дослідження складу шихти з використанням процесу утрудкування термічно підготовленого газового вугілля. Досліджували можливість реалізації процесу утрудкування газового вугілля відразу після термічної обробки на лабораторному валковому пресі.

Коксування шихти (табл. 5.13) проводили за загальноприйнятими умовами (див. розділ 2). Результати досліджень зведені в таблицю. 5.14.

Таблиця 5.13**Склад дослідних шихт**

№ шихти	Склад шихти, %					
	Г	Г*	Г**	Ж	К	ПС
1	35	-	-	30	20	15
2	-	35	-	30	20	15
3	-	-	35	30	20	15
4	-	10	25	30	20	15

Примітка: * - вугілля фракції 3-6 мм після НВЧ-опромінення; ** – угрудковане вугілля фракції 3-6 мм після НВЧ-опромінення до брикету 20мм.

Таблиця 5.14**Якісні показники отриманих вуглецевих залишків**

№ шихти	Вихід коксу, %	Гранулометричний склад, %					Структурна міцність, %	Абразивна твердість, мг
		> 40	40-20	20-10	10-5	< 5		
1	72,6	87,7	3,8	1,3	1,3	5,9	71,2	77,0
2	73,9	91,3	3,7	0,6	1,0	3,4	75,9	100,0
3	74,0	91,8	2,0	1,4	0,7	4,1	78,2	104,0
4	74,6	90,5	3,9	0,8	0,6	4,2	77,9	101,0

Досліджені показники отриманого коксу свідчать, що із введенням до складу шихти термічно підготовленого газового вугілля спостерігається підвищення виходу коксу до 73,9 %, а також збільшення міцносних характеристик: – структурної на ~ 4,7 %; – абразивної на 29 мг. З використанням технології угрудкування є можливість підвищити ці показники: – вихід коксу на 2 %; – структурну міцність на 7 %; – абразивну твердість на 35мг. Результати проведених досліджень дозволяють встановити закономірності зміни фізико-механічних властивостей вуглецевих залишків від складу шихти з метою їх подальшої оптимізації для виробництва

доменного коксу з необхідними характеристиками.

Експериментальні коксування дослідних проб проводилися в ДП«УХІН» на печі Є.С. Серіка, з використанням вітчизняних і зарубіжних концентратів. Шихти для коксування мали наступний склад, %: Г – 35; Ж – 30; К – 20; ПС – 15. Отримані експериментальні дані представлені в таблиці 5.15. Аналіз впливу термічної підготовки газового вугілля на фізико-хімічні і фізико-механічні властивості отримуваного коксу показує наступне: введення до складу вугільної шихти термічно підготованого газового вугілля (замість вихідного) призводить до підвищення виходу коксу з газового вугілля (B_k) з 66,8 % до 68,4 %, з шихти з 76,4 % до 77,0 %. Очевидно, приріст виходу коксу знаходиться у відповідності до втрати баластних продуктів в процесі термічної підготовки, а також спричинюється перерозподілом водню в ОМВ. Збільшення виходу коксу відбувається за рахунок зміни концентрації продуктів в парогазовій фазі, і так само сприяє підвищенню концентрації продуктів деструкції в рідкій і твердій фазах.

Якісні характеристики говорять про те, що попередня термічна підготовка газового вугілля підвищує міцність коксу, як з окремого газового вугілля, так і з шихти за його участю. Це підтверджується поліпшенням показників ситового складу після лабораторного барабану. Для коксу, отриманого з шихт, що містять термічно підготовлене газове вугілля, відбувається збільшення виходу класу крупності >40 мм (показник P_{40}) на 7,7% при одночасному зниженні виходу класу <10 мм (показник I_{10}) на 2,4 %. Це дозволяє зробити висновок про поліпшення спікливості заздалегідь нагрітого газового вугілля і збільшення міцності утвореного з нього коксу.

При цьому вихід кусків коксу більше 50 мм (показник K_{50}) залишається практично незмінним. Збільшення долі великих кусків і зниження вмісту дрібняку показує, що в процесі коксування термічно підготовленого вугілля і шихти з його вмістом відбувається послаблення в коксі внутрішньої напруги. Підтвердженням цього служить підвищення показника структурної міцності на 3,5 %. Стиранність отриманих коксових залишків (I_{10}) з шихт знижується, що свідчить про більш впорядковану структуру вуглецевого коксового

залишку. Підтвердженням є збільшення абразивної твердості з 85 до 90 мг і дійсної густини (d_r^d) з 1630 до 1,668 г/см³.

Технологічна схема термічної підготовки газового вугілля з використанням високочастотної електромагнітної енергії наведена на рисунку 5.24. Газове вугілля зі складу 1 поступає на молоткову дробарку 2, після чого виділяються класи 3-6 мм і <3 мм на ситі 3. Далі крупні вугільні зерна подаються в бункер для подачі вугілля 4, де пристрій 5 регулює рівень (висоту) насипу вугілля на конвеєрі 6. Висота насипу є необхідною умовою термічної підготовки у надвисокочастотному електромагнітному полі, оскільки зменшення висоти шару може привести до перегріву вугільного завантаження. По конвеєру 6 вугілля поступає в камеру для НВЧ-опромінення 9. Генератор НВЧ електромагнітних хвиль 7 перетворює електричну енергію в електромагнітну і по хвилеводу 8 електромагнітні хвилі потрапляють в камеру нагріву, де поглинаються вугіллям, перетворюючись в тепло.

Особливістю такого нагріву є те, що він повинен відбуватися без доступу повітря. Тому для досягнення цієї мети передбачений генератор інертного газу, азоту, який, проходячи через бункери для зберігання термічно підготовленого вугілля, нагрівається і потрапляє в камеру НВЧ-нагріву, де створює сприятливе середовище для проведення термічної підготовки. Далі він виводиться з камери через відсмоктувач 10 разом з парогазовими продуктами і пилом на подальше очищення. Після камери газове вугілля, підігріте до температури 200-250 °С, потрапляє на горизонтальний розподільний ланцюговий конвеєр, що подає термічно підготовлене вугілля в бункери для зберігання 11. Під цими бункерами розташовуються дозувальні бункери 12, звідки вугілля надходить на молоткову дробарку 14 і разом з рештою компонентів шихти подрібнюється до 100 % клас <3 мм. Далі шихта потрапляє у відділення змішування 15, де, за необхідності, зволожується і поступає на вугільну башту 16, після чого в ТЗВМ 17. За допомогою ТЗВМ відбуваються трамбування і завантаження вугільного пирога в камеру коксування коксової батареї 18.

Таблиця 5.15

Характеристика коксу, отриманого на печі Є.С. Серіка в лабораторії ДП «УХІН»

№	Проба	Технічний аналіз, %			Вихід та якість коксу, %					Дійсна густина $d_r^d, \text{г/см}^3$	Уявна густина $d_a^d, \text{г/см}^3$	Пористість $P_r, \%$	Структурна міцність, %	Абразивна твердість, мг	ПЕО, Ом*см
		A^d	S_t^d	V^{daf}	B_k	K_{50}	P_{40}	P_{25}	I_{10}						
1	Г-еталон	13,4	0,65	0,8	66,8	99,6	52,7	65,2	25,2	1,708	0,769	55,0	59,5	70	3,6
2	Γ_{Π}	13,4	0,66	0,5	68,4	83,3	12,3	42,4	35,8	1,728	0,813	53,0	61,2	70	3,2
3	Шихта (Г - 35% Ж-30% К-20% ПС-15%)	8,9	1,80	0,8	76,4	90,7	63,7	84,7	11,8	1,630	0,877	46,2	59,9	85	3,0
4	Шихта (Γ_{Π} -35% Ж-30% К-20% ПС-15%)	8,8	1,79	0,6	77,0	90,1	71,4	87,5	9,4	1,668	0,889	46,7	63,4	90	2,9

Примітка: Γ_{Π} – після НВЧ-опромінення

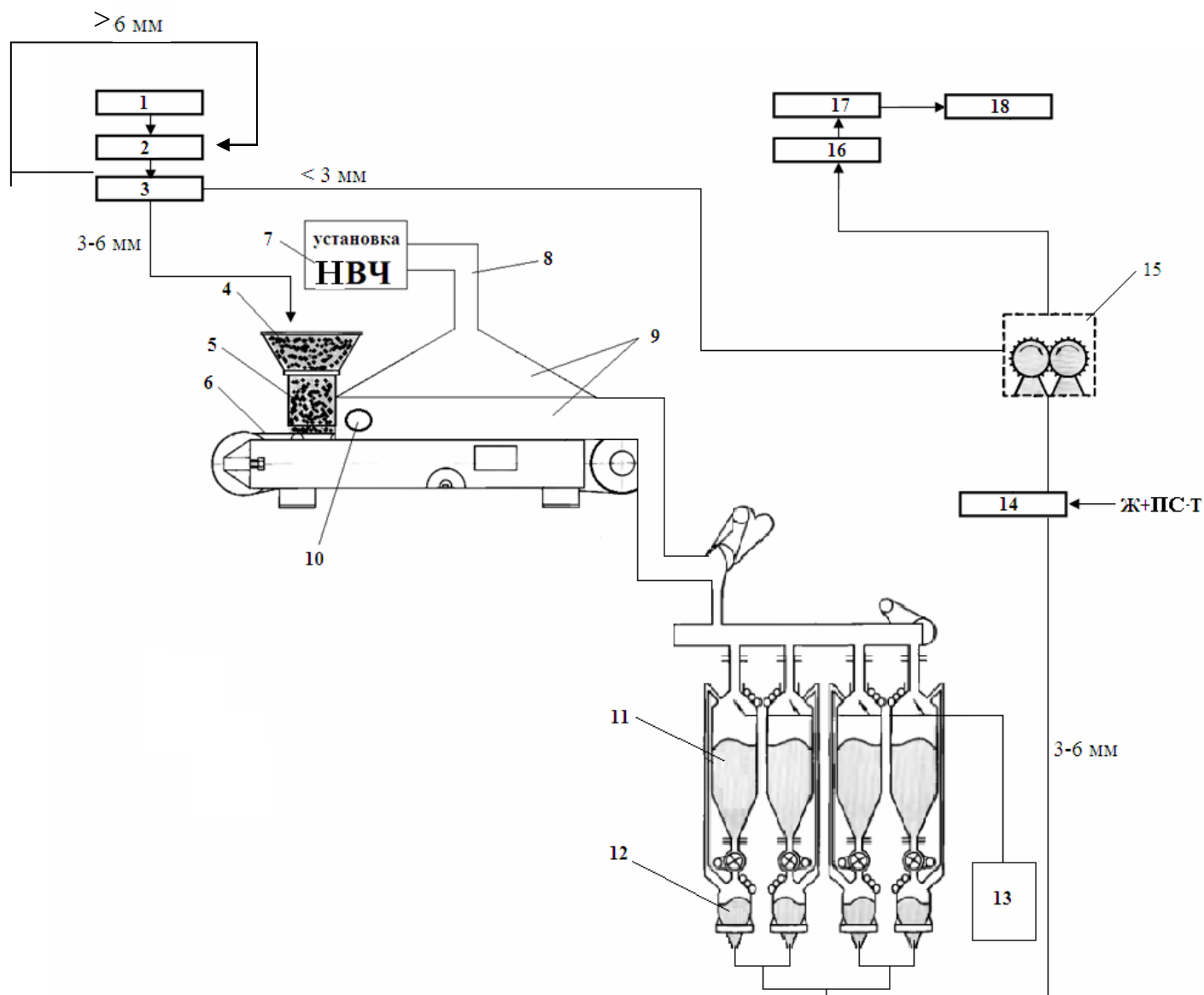


Рисунок 5.24 Принципова технологічна схема підготовки шихти до трамбування: 1 – склад газового вугілля; 2 – молоткова дробарка; 3 – сито; 4 – бункер для подачі вугілля; 5 – пристрій регулювання рівня вугілля на конвеєрі; 6 – конвеєр; 7 – генератор НВЧ; 8 – хвильовід; 9 – камера для НВЧ-опромінення; 10 – відвід парогазових продуктів; 11 – бункери для зберігання термічно підготовленого вугілля; 12 – дозувальні бункери; 13 – генератор інертного газу; 14 – молоткова дробарка; 15 – змішувач; 16 – вугільна башта; 17 – трамбовочна завантажувально-вивантажувальна машина; 18 – коксова батарея

Слід зазначити деякі особливості даної технологічної схеми: процес термічної підготовки і зберігання термічно підготовленого вугілля відбувається в середовищі інертного газу; при використанні схем підготовки шихт ДК і ГДК можливе дроблення термічно підготовленого газового вугілля разом з жирним, оскільки після обробки воно стає "м'якіше"; клас <3 мм з газового вугілля, що утворився після молоткової дробарки 2, можна підмішувати в шихту у відділенні змішування 15.

Також пропонується технологічна схема підготовки вугільної шихти з утрудкуванням термічно підготовленого газового вугілля у високочастотному електромагнітному полі (рис. 5.25).

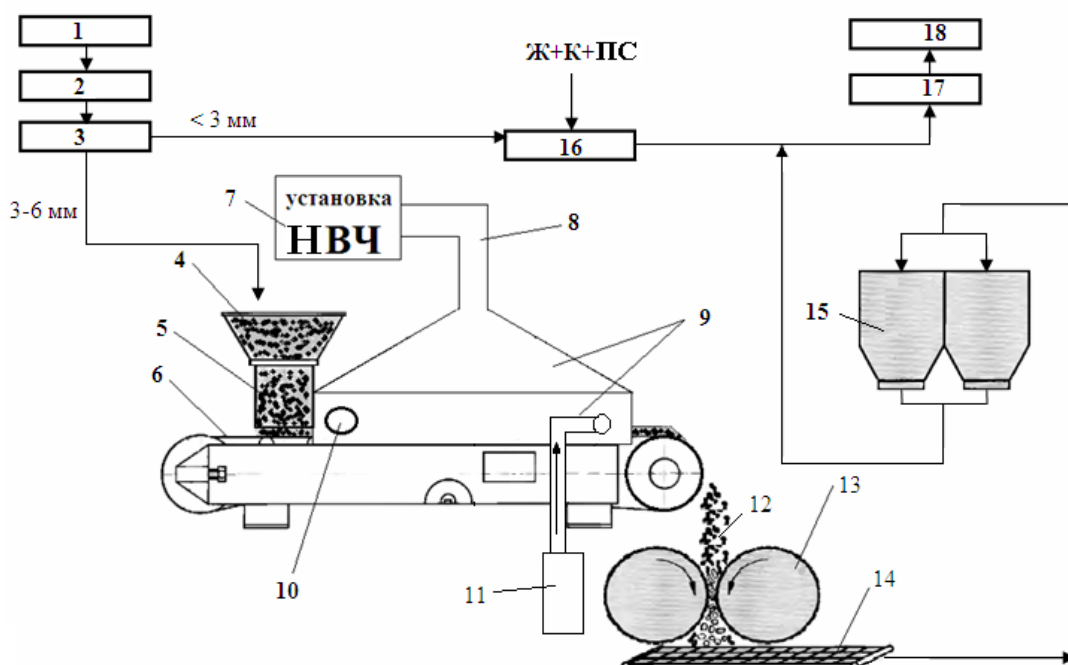


Рисунок 5.25 Технологічна схема підготовки вугільної шихти з термічно підготовленим утрудкованим газовим вугіллям: 1 – склад вугілля; 2 – молоткова дробарка; 3 – сито; 4 – бункер для подачі вугілля; 5– пристрій регулювання рівня подачі вугілля на конвеєр; 6 – конвеєр; 7 – генератор НВЧ; 8 – хвильовід; 9 – камера для НВЧ нагріву; 10 – відвід парогазових продуктів; 11- генератор інертного газу; 12 – термічно підготовлене газове вугілля; 13 – двохвалковий прес; 14 – конвеєр для охолодження; 15 – бункер для утрудкування газового вугілля; 16 – змішувальне відділення; 17 – вугільна башта; 18 – коксова батарея

Термічна підготовка газового вугілля відбувається по вищенаведеній схемі, але виключенням є те, що інертний газ подається безпосередньо в камеру термічної підготовки.

Термічно підготовлене газове вугілля з температурою 200-250 °С прямує на двовальний прес 13, після якого угрудковане вугілля подається на конвеєр для охолодження 14 і далі в накопичувальний бункер 15.

У вугільну шихту, що подається з відділення змішувача 16, дозатором додається угрудковане термічно підготовлене газове вугілля і далі шихта подається стрічковим конвеєром на вугільну вежу 17.

Описана технологічна схема дозволить істотно спростити процес термічної підготовки газового вугілля, а також технологію завантаження його в камеру для коксування.

Виконаний комплекс досліджень показав, що отримання коксу необхідної якості взагалі без середньометаморфізованих марок вугілля в лабораторних і виробничих умовах неможливо. Проте, використання розроблених технологічних прийомів дає можливість знизити дольову участь середньометаморфізованих марок вугілля в шихті.

5.5 Економічна оцінка технології з використанням НВЧ-опромінення, для термообробки газового вугілля в промислових умовах

Розробка нових технологій завжди стикається з рядом труднощів через необхідність їх технічного вдосконалення (зменшення матеріалоємності, автоматизація процесів, зниження витрати енергоносіїв). Здійснення вказаних вимог в основному залежить від використання джерела енергії. У найбільшій мірі підвищення рівня технологічності процесу досягається при впровадженні технологій, заснованих на використуванні електроенергії у якості енергоносія.

Ряд особливостей даного виду енергоносія дозволяє: знизити вартість, істотно збільшити швидкість протікання, підвищити надійність і стабільність параметрів процесу; значно понизити викиди шкідливих речовин в навколишнє середовище.

Таким чином, використання електроенергії як енергоносія з погляду економічної ефективності у більшості випадків є найефективнішим. Економічна ефективність розробленої технології термічної підготовки слабкоспікливого вугілля визначається додатковим прибутком, одержаним в результаті зниження у складі вугільної шихти вугілля марки Ж та збільшенням вмісту вугілля марки Г на 10%, при цьому показники (ціна-якість) одержаного коксу залишаються практично незмінними.

При впровадженні нової технології утворюються додаткові витрати:

- капітальні – на створення і впровадження установки термічної підготовки;
- експлуатаційні – обслуговування установки і електроенергія, необхідна для її функціонування.

Для виробництва коксу при збереженні його якості і ціни в результаті використання додаткових операцій необхідні витрати на додаткове устаткування: установка для термічної підготовки газового вугілля з використанням мікрохвильової енергії – 1 шт, стрічковий конвеєр – 3шт, бункер для зберігання термічно підготовленого вугілля – 4 шт, генератор інертного газу – 1 шт.

Технологічна схема підготовки вугільної шихти для трембування з використанням термічної підготовки слабкоспікливого газового вугілля у високочастотному електромагнітному полі передбачалась для впровадження в умовах КХВ ПАТ «АМК» та використання електроенергії власного виробництва, отримуваної з пари установки сухого гасіння коксу. Тому витрати на електроенергію в даному випадку можна не враховувати.

Отже, додатковий прибуток від здешевлення шихти складе:

$$(1600 - 1400) \cdot 0,1 \cdot 1,3 = 26,0 \text{ грн/т}, \quad (5.12)$$

де 1600 - вартість жирного вугілля, грн/т;
 1400 – вартість газового вугілля, грн/т;
 0,1 – масова частка замінюваного вугілля, в частках одиниці;
 1,3 – витратний коефіцієнт сухої шихти на виробництво сухого валового коксу, т/т.

Враховуючи, що обсяг виробництва коксу в умовах КХВ ПАТ «АМК» складає 83000 т/місяць, річний економічний ефект використання термічної підготовки газового вугілля становитиме:

$$26,0 \cdot 83000 \cdot 12 - 0,15 \cdot 50000000 = 18396000 \text{ грн}, \quad (5.13)$$

де 0,15 – нормативний коефіцієнт окупності капіталовкладень;
 50000000 – додаткові капітальні витрати на створення і введення в експлуатацію установки термічної підготовки газового вугілля, грн.

Таким чином, економічний ефект безпосередньо від розробленого технологічного рішення термічної підготовки газового вугілля з використанням НВЧ-опромінення може скласти при впровадженні 18396000 грн/рік.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Розроблено спосіб термічної підготовки слабкоспікливого газового вугілля у високочастотному електромагнітному полі, що дозволяє здійснювати швидкісний нагрів вугільного завантаження із заданим періодом впливу. Використання НВЧ-опромінення істотно спрощує процес термічної підготовки. Аналіз результатів досліджень показав, що дія НВЧ-опромінення покращує термопластичні властивості газового вугілля, інтенсифікуючи реакції синтезу або слабку гідрогенізацію.

2. Встановлено, що основними параметрами, які обумовлюють покращення термопластичних властивостей малометаморфізованого вугілля, є розмір зерен вугілля і період дії НВЧ-опромінення. За допомогою статистичного методу аналізу та лабораторних експериментів встановлено, що для досягнення якісного підвищення спікливості та спікливої здатності необхідно піддавати обробці малометаморфізоване вугілля гранулометричного складу 3–6 мм з періодом ізотермічної витримки 400 с.

3. Дія НВЧ-опромінення на органічну масу газового вугілля впливає на процеси термічної деструкції компонентів ОМВ, що в свою чергу призводить до збільшення виходу коксу і поліпшення його фізико-механічних властивостей.

4. Теоретично обґрунтовано використання процесу трамбування для посилення модифікуючого ефекту, а також розроблені технологічні підходи щодо процесу модифікації шихти для коксування з метою отримання якісного доменного коксу за умов підвищення долі менш вартісного слабкоспікливого вугілля.

5. Сформульовані теоретичні узагальнення і нові рішення науково-технічної проблеми, які полягають у розробці способу коксування вугільної шихти за часткової заміни вартісного високометаморфізованого вугілля коксівних марок на газове вугілля, термічно підготовлене шляхом дії НВЧ-опромінення. Запропоновані технологічні прийоми та принципові схеми проведення попереднього НВЧ-опромінення, як процесу термічної підготовки вугілля, а також подачі підготовленого таким чином вугілля в шихту для коксування.

6. Очікуваний економічний ефект від впровадження розроблених технологічних рішень може скласти 18396000 грн/рік.

РОЗДІЛ 6

ДОСЛІДЖЕННЯ І РОЗРОБКА КОМПЛЕКСУ ЗАХОДІВ ЩОДО
МОДИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ ТА ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ6.1 Модифікація вугільної шихти леткими продуктами КВС,
отриманої з слабкоспінливого вугілля6.1.1 Дослідження та розробка прийомів модифікації газового
концентрату леткими продуктами слабкоспінливого вугілля і
шихти для отримання доменного коксу за традиційним способом

Продовжуючи порівняльний аналіз впливу летких продуктів піролізу КВС вугілля марки ДГ на концентрати вугільної шихти із застосуванням методу дериватографії, можна відзначити різний вплив КВС на індивідуальні марки вугілля (рис. 6.1 – 6.3).

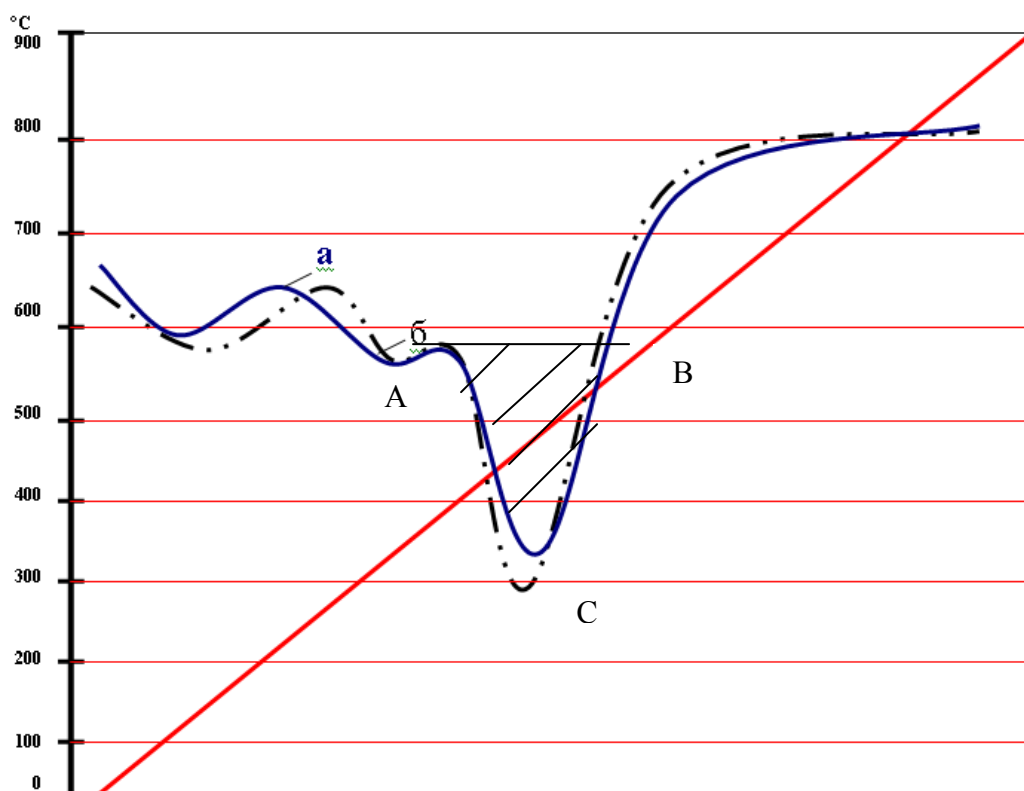


Рисунок 6.1 Термографічні криві теплових ефектів (DTA) газового вугілля ш. «Ювілейна» (а) та його ж, обробленого (б) продуктами КВС малометаморфізованого вугілля ДГ

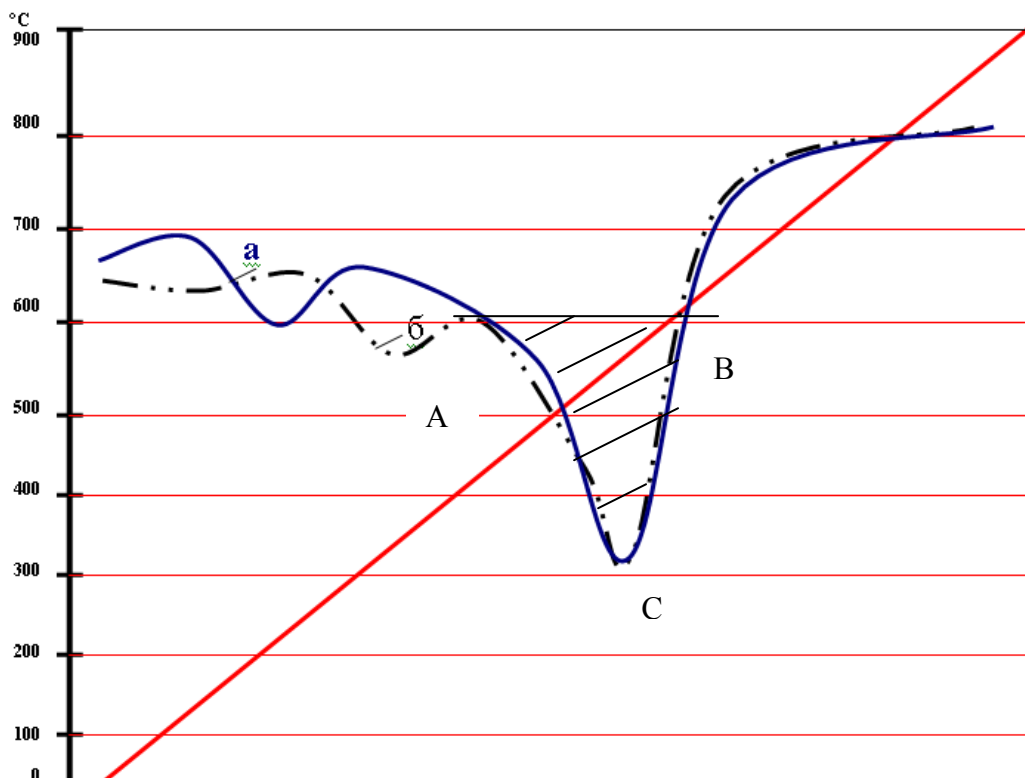


Рисунок 6.2 Термографічні криві теплових ефектів (DTA) вугілля ЦЗФ «Калінінська» марки Ж (а) та його ж, обробленого (б) продуктами КВС малометаморфізованого вугілля ДГ

У якості еталонів були прийняті базові марки вугілля, характеристика яких наведена в таблиці 2.4. Вони на рисунках 6.1-6.3 позначені літерою – а. Модифікації дослідного вугілля, що було оброблено леткими продуктами кам'яновугільної смоли отриманої з малометаморфізованого вугілля ДГ, позначили відповідно літерою – б.

До прийнятих нами умов треба віднести середовище процесу – аргон, та кінцеву температуру нагріву – 850 °С, до якої гріли вугілля зі швидкістю 10 °С/хв.

Як відомо [17], термографічні криві теплових ефектів – ДТА характеризують екзо- та ендотермічні процеси, що відбуваються в ОМВ при нагріванні. Криві, наведені на рисунку 6.1, мають деякі зміни на заштрихованій площі ABC в температурному інтервалі 350÷550 °С.

Крива ДТА під літерою б) має більш глибокий пік, який відповідає температурі 460 °С, ніж крива а) більш різкий нахил лівої гілки.

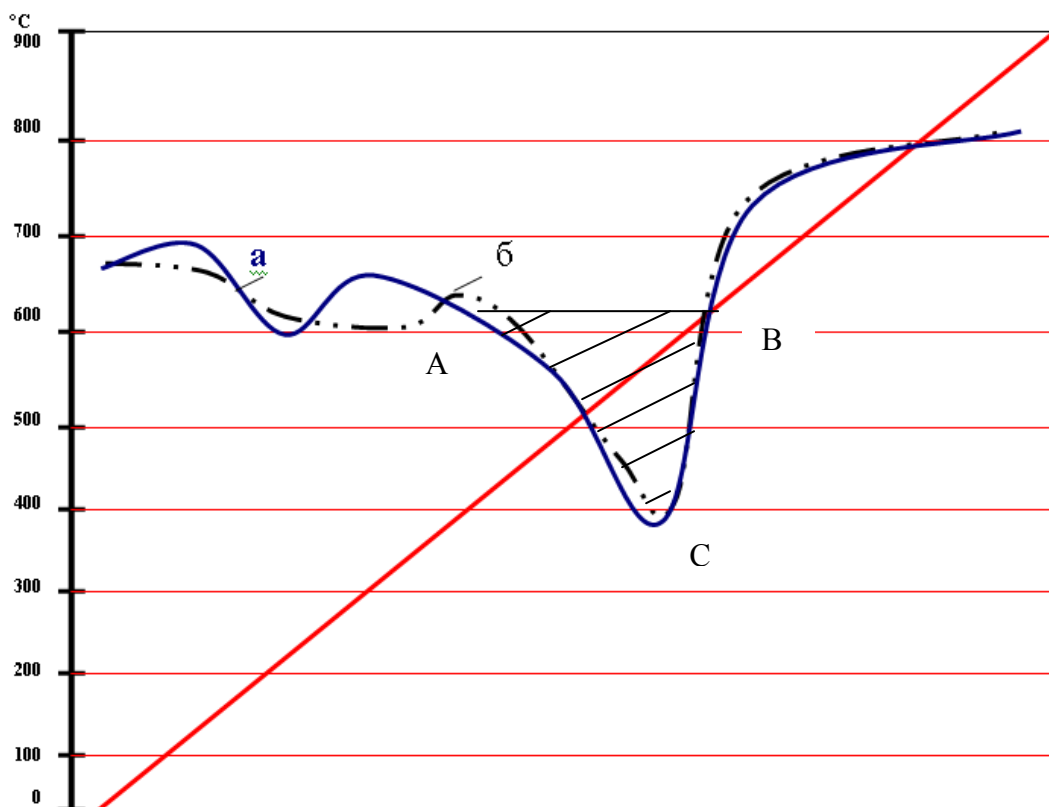


Рисунок 6.3 Термографічні криві теплових ефектів (ДТА) вугілля ПрАТ «ш/к Покровське» марки К (а) та його ж, обробленого (б) продуктами КВС малометаморфізованого вугілля ДГ

Це свідчить про інтенсифікацію деструкції ОМВ та руйнування хімічних зв'язків. Мінімум характеризує закінчення деструкції ОМВ та початок процесів утворення нових хімічних сполук. Нахил правої гілки термографічної кривої практично повністю співпадає з еталонною. Але при рівних температурних умовах крива а) знаходиться вище кривої б), що обумовлює в пластичній масі модифікованого газового вугілля проходження більш глибоких процесів спікання. Тому в б) існує більше часу на формування впорядкованих графітоподібних структур, ніж у базового вугілля а), що в перспективі буде позитивно відображатися на властивостях доменного коксу.

Якщо проаналізувати рисунки 6.2 та 6.3, то можна побачити, що присутнє майже повне співпадання площин АВС термографічних кривих між еталонним (а) та модифікованим (б) дослідним вугіллям. Обробка середньометаморфізованого вугілля марок Ж та К леткими продуктами КВС низькометаморфізованого вугілля ДГ відбувається не так ефективно, як для газового вугілля та лише дещо проявляється на початковому етапі (температурний інтервал $120 \div 400$ °С) до переходу цих концентратів в пластичний стан.

Тому для більш позитивного ефекту модифікації при складанні вугільної шихти бажано обробляти газове вугілля.

У зв'язку з цим нами пропонується схема підготовки газового вугілля з угрудкуванням (рис. 6.4). Процес може відбуватися таким чином: шихта для коксування готується за схемою ГДК, при цьому газове вугілля дроблять окремо, а концентрати Ж, К і ПС разом. Після сепаратора відбувається розділення газового вугілля на два потоки. Перший клас крупності до $75 \pm 1,5$ % < 3 мм йде в шихту (70%), а другий > 3 мм (30 %) подається в дробарку де дробиться до $82 \pm 1,5$ % 1мм та прямує в бункер для угрудкування.

На першому етапі до газового вугілля додають кам'яновугільну смолу, що отримують в процесі напівкоксування вугілля марки ДГ. Змішувач-модифікатор являє собою змішувач зі шнеками 4,5 м, діаметром 0,85 м, швидкістю обертання 25 об/хв., об'ємом $5,3 \text{ м}^3$ з максимальною потужністю 59 т/год. Зв'язуюче подається в змішувач зверху через спеціальні форсунки з тиском 0,15 - 0,3 МПа з температурою 140 - 160 °С. Потім підготовлена вугільна маса подається у брикетний двохвалковий прес з діаметром валків 1200 мм та робочою шириною 1370 мм. Кількість вічок на валках – 80 штук, розташованих у 26 рядів, загальна кількість 2080 шт. Продуктивність преса – 59 т/год при витраті зв'язуючого 7 - 7,5 %. Одержані грудки охолоджуються на сітчастому конвеєрі без доступу повітря, прямують в бункер, і далі в шихту, та на вугільну башту.

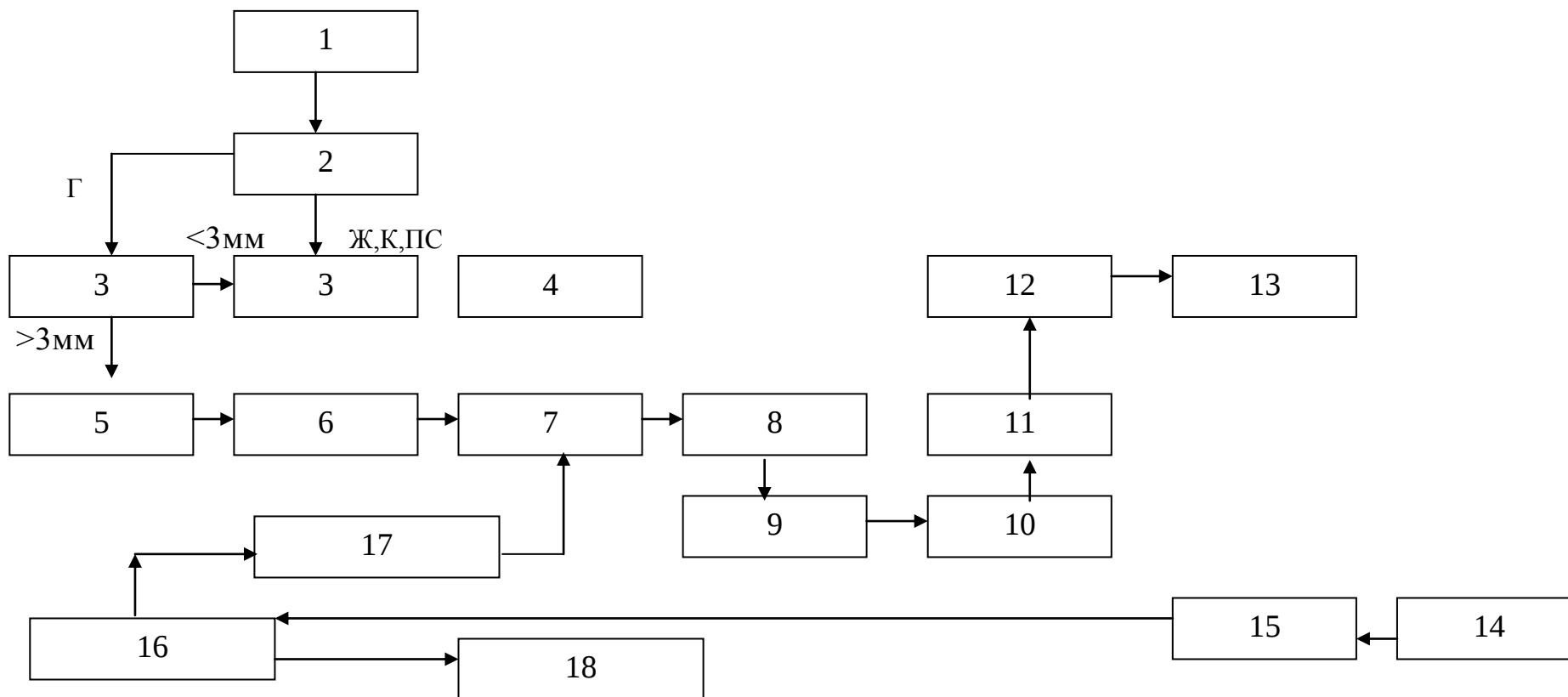


Рисунок 6.4 Схема модифікації газового вугілля з використанням часткового угрудкування: 1 – склад вугілля; 2 – дозувальне відділення; 3 – відділення дроблення; 4 – змішувальне відділення; 5 – молоткова дробарка для вугілля марки Г фракції > 3 мм; 6 – бункер для дрібного класу газового вугілля; 7 – модифікатор вугілля; 8 – змішувач для підготовки до угрудкування; 9 – прес; 10 – конвеєр для охолодження; 11 – бункер для брикетів; 12 – вугільна вежа; 13 – коксова батарея; 14 – склад вугілля модифікатора; 15 – молоткова дробарка для вугілля марки ДГ фракції >3мм; 16 – піч для напівкоксування; 17 – КВС напівкоксування; 18 – напівкокс для пиловугільного палива (ПВП)

В суміші з шихтою модифіковані грудки газового вугілля йдуть на коксування. Запропонована технологія може дати можливість модифікувати газове вугілля в гарячому стані і, крім того, одержати грудки заданої форми ($45 (\pm 2) \times 45 (\pm 2) \times 31(\pm 2,5)$ мм), а також подати їх на вугільну башту з дозуванням і змішуванням брикетів із шихтою перед подачею у вуглезавантажувальний вагон.

Також схема дозволяє отримувати пиловугільне паливо з вугілля марки ДГ, КВС якого є зв'язуючим та модифікатором газового концентрату шихти, що подається на коксування для отримання доменного коксу з покращеними показниками (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Порівняння отриманого коксу з ТУ У 23.1-00190443-086:2006

Найменування показників	Норма для марки			
	Отриманий кокс	КДП1	КДП2	КДП3
1. Зольність A^d , % не більш	10,5-10,7	10.7	11.0	11.5
2. Масова доля загальної сірки $S_{\text{заг}}$, %, не більше	1,7	1.6	1,8	2.0
3. Масова доля вологи W^r , %	5,0	5.0	5.0	5.0
4. Показники міцності, % M25, не менше M10, не більше	86,0 7,4	86.0 7.5	86.0 8.0	86.0 8.0
6. Масова доля кусків розміром: не більше 80 мм не менше 25 мм	13,0 3,5	13.0 3.5	15.0 3.5	18.0 3.5
7. Показники реакційної здатності (CRI) та після реакційної міцності (CSR)	35 45	29 56	34 48	35 45
8. Вихід летких речовин, V^{daf} , %	1,0	0,8	1,0	1,2

Стосовно підготовки вугілля марки ДГ, то вона не потребує використання складних апаратів та обладнання. Воно надходить на склад відкритого типу, з якого подається у молоткову дробарку, де подрібнюється до крупності вугільних частинок менш 1 мм та йде в вертикальні печі для напівкоксування - безперервної дії із зоною сухого гасіння [246]. Одержаний напівкокс направляють на металургійний завод в доменний цех і там підготовляють в якості ПВП для доменного виробництва. Нижче наведені загальні характеристики для пиловугільного палива та відповідність до них отриманого нами напівкоксу (Табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Загальні вимоги до сировини для виробництва ПВП [247] та відповідність дослідного напівкоксу

Показники	Одиниці виміру	Норми якості	Показники відповідності напівкоксу
Волога, W^r	%	не більш 12	10
Зольність, A^d	%	10-12	10
Вміст сірки,	%	1,0-1,5	1,0
Вихід летких речовин, V^{daf}	%	8,0-34,0	10-12
Крупність	mm	50	5-10 – 30 %; 10-20 – 40 %; 20 -30 – 25 % 30-40 – 15 %
Розмолотздатність, HGI	од.	60-70	55-65

Отримані дані та загально встановлені показники дають можливість рекомендувати отриманий напівкокс для використання ПВП у доменному виробництві.

Як вже відзначалось, кокс є найдорожчим компонентом доменної шихти, тому завдання заміни його при виробництві чавуну більш дешевими матеріалами є також актуальним, а його вирішення –

економічно ефективним. Найпоширенішим у світі є напрямок заміни коксу пиловугільним паливом (ПВП), яке вдувають крізь фурми доменної печі. Подібний підхід дозволяє економити до 50 та більше відсотків коксу і знизити таким чином його витрату до 250-400 кг/т чавуну.

6.1.2 Розробка технологічних заходів модифікації шихти для отримання доменного коксу за методом коксування без уловлювання летких продуктів

За останній період часу в науково-технічній літературі зростає кількість інформації щодо впровадження нової технології виробництва коксу за принципом двохпродуктового (кокс та енергія) коксового заводу без уловлювання хімічних продуктів коксування.

Умови отримання коксу за технологією двохпродуктового процесу передбачають повне спалення хімічних продуктів над вугільним завантаженням безпосередньо в камері коксування і утилізацію тепла продуктів горіння з виробленням електроенергії. Найефективніше така технологія застосовується в США [153].

В процесі спільних робіт США з країнами Азії та Європи були розроблені проекти, які визначили перспективу подальшого розвитку коксохімічного виробництва в цьому напрямку, з використанням стаціонарних трамбувальних машин, які дають можливість значно розширити сировинну базу двохпродуктових заводів.

В даний час виробництво коксу без уловлювання хімічних продуктів коксування здійснюється також у Австралії (Illawara Coke Company PTY LTD), Індії (Sesa Kembla Coke Company LTD), Китаї (Shanxi Sinochem Wonder Industries Company LTD) та Німеччині (PENNSYLVANIA COKE TECHNOLOGY, INC & Thyssen Krupp Encoke\Koch Transporttechnik).

На рисунку 6.5 зображена принципова схема одного з коксохімічних підприємств США.

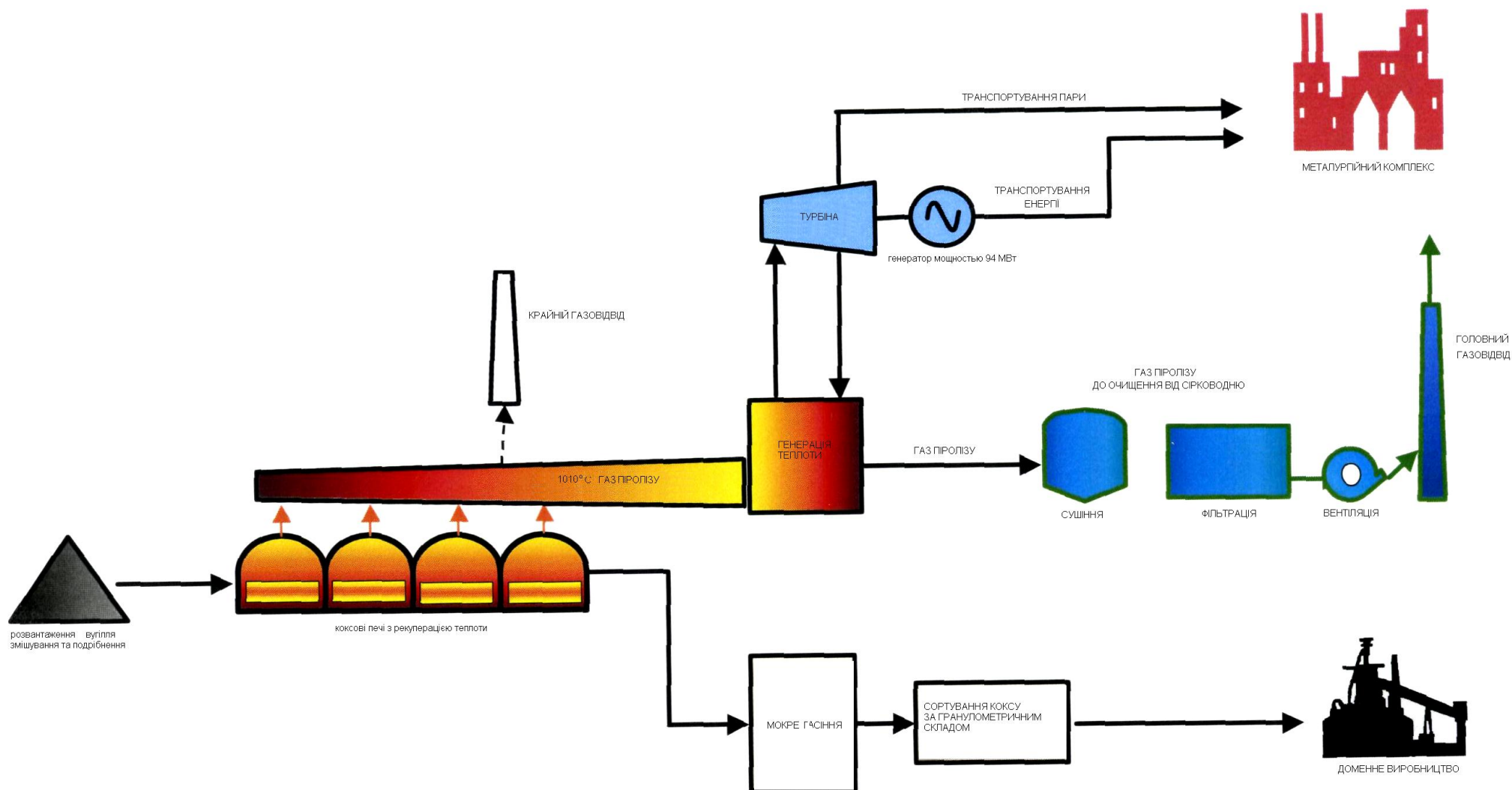


Рисунок 6.5 Схема коксохімічного заводу США компанії «Indiana Harbor Coke Company LTD»

Компанії «Indiana Harbor Coke Company LTD» продуктивністю 1,33 млн. т коксу і 94 МВт електроенергії на рік. Прийом вугілля здійснюється на ділянці вуглепідготовки ($S = 16$ га). Далі шихта подається на коксові печі, об'єднані в чотири батареї по 67 печей (всього 268 печей). Коксові батареї скомпоновані у два блоки по дві батареї, які розташовані паралельно.

Кожна батарея має конвеєр для подачі вугільної шихти ($p = 1400$ т/год), машину завантаження – вивантаження, машину для знімання дверей, гасильний вагон з локомотивом, коксоспрямовуючий пристрій. Кожен блок батарей має одну гасильну башту і рампу. Вузол сортування коксу на підприємстві один. Для транспортування і відвантаження коксу на заводі існує система стрічкових конвеєрів.

Зверху кожної батареї встановлено чотири котли з трубами аварійного скидання продуктів горіння до атмосфери. Котли входять до складу електростанції. Поряд з електростанцією розташований вузол очищення продуктів горіння. Досвід роботи заводу компанії «Indiana Harbor Coke Company» показав, що в умовах США підприємства, які працюють за двох продуктовою технологією, є прибутковими [248]. Крім цього, ця технологія рекомендована для використання агентством з охорони навколишнього середовища США як така, що найбільше відповідає вимогам закону «Про чисте повітря». У 1990 році поправкою до закону США «Про чисте повітря» двох продуктова технологія коксування названа технологією максимально досяжного контролю (МАСТ).

За період з 1990 по 2000 р. на вказаному заводі були проведені випробування складу вугільної шихти. Близько 30 шихт змінювалися в широкому діапазоні відносно виходу летких речовин – 19-31%, вологості – 5-9%, кількість компонентів шихти від 1 до 8.

Показники якості одержуваного коксу коливались у наступних межах: холодна міцність – 61,0-66,9 %; показник CSR – 61,9-71,8 %; кількість коксу з розміром шматків більше двох дюймів – 33-70 %.

Автори, що проводили дослідження на двопродуктових печах, навели принципові аргументи щодо поліпшення показників коксу [249,250]:

- підвищення значення показника CSR пояснюється більшою, ніж в класичних печах з уловлюванням, кількістю відкладень піролітичного вуглецю в шарі коксу. У свою чергу, збільшення кількості піролітичного вуглецю обумовлене значною тривалістю перебування газів в шарі коксу;

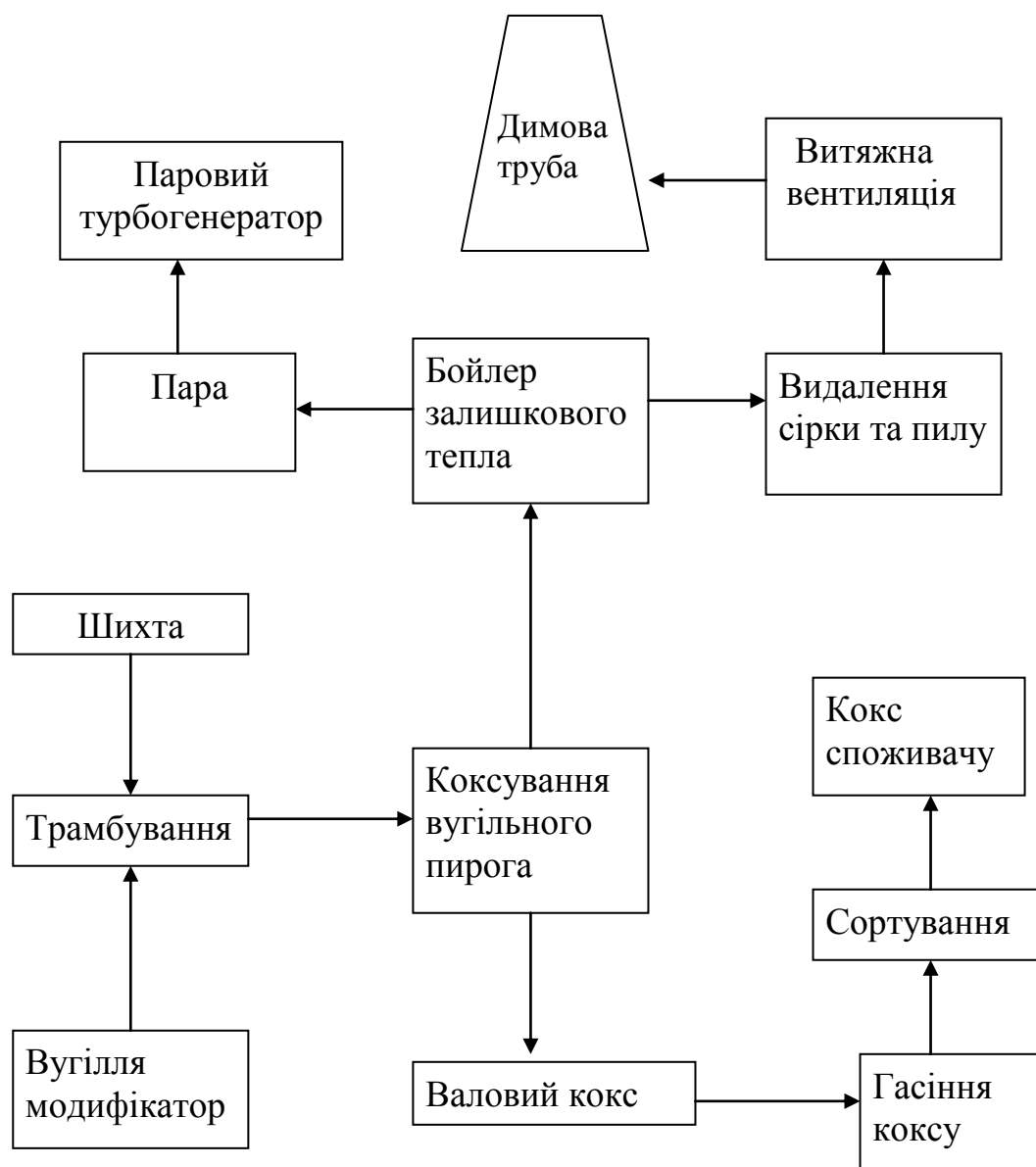


Рисунок 6.6 Удосконалена блок-схема коксування без уловлювання летких продуктів

- підвищення холодної міцності спричиняється дією наступних чинників:

а) однорідний просторовий розподіл температур по завантаженню;

б) підвищений період коксування;

в) можливість вільного розширення (по висоті);

г) рівномірність товщини завантаження і, найголовніше, рівномірність щільності завантаження;

- збільшення розмірів шматків коксу спричинюється дією тих же чинників, що і у випадку підвищення холодної міцності.

На базі подібного технологічного підходу нами пропонується варіант двохпродуктового коксування з використанням процесу трамбування та додатковою модифікацією вугільного завантаження (рис. 6.6).

Усереднене вугілля-модифікатор зі складу відкритого типу поступає на молоткову дробарку. Там воно дробиться до класу крупності 0-3 мм та зволожується до 10-12 %, після чого подається на підтрамбовку у стаціонарну трамбовочну машину.

Шихта, що була підготовлена за схемою ГДК, іде на вугільну башту, а потім через завантажувальні отвори також подається у стаціонарну трамбовочну машину. Остання складається з трьох бункерів однакової потужності, розподільних камер і жолобів, що виконують функцію «підйом-завантаження». Трамбування відбувається за принципом ТЗВМ, тільки особливістю є те, що вона стаціонарна і виконує функцію – трамбування.

Після процесу трамбування отримують пиріг розміром 1265× 3300× 1050 мм з щільністю $\sim 1,1 \text{ г/см}^3$. Вугільний пиріг подається у завантажувально-виштовхуючу машину (ЗВМ), яка транспортує його до машинної сторони коксової печі.

Перш ніж здійснити процес завантаження, двері коксової печі з машинної і коксової сторін відкриваються, готовий кокс вивантажується на приймальний візок, потім двері на коксовій стороні повертаються на своє місце. Після цього відбувається завантаження пирога.

Продуктивність установки по коксу може складати 1,4-1,6 млн. т/рік і по електроенергії 60-80 МВт.

Таким чином, розвиток нової технології виробництва коксу без уловлювання хімічних продуктів коксування дає можливість одночасно вирішити низку питань, дуже важливих для нашої країни, а саме: не забруднювати навколишнє середовище, розширити сировинну базу коксування і отримати кокс, що відповідає європейським стандартам якості.

6.1.3 Розробка технології отримання доменного коксу з використанням процесу модифікації трамбованої шихти

При підготовці шихти для трамбування можуть застосовуватись різні схеми – ДШ, ГДК і ДК [71]. У разі використання схеми ДШ немає необхідності в установці змішувача, оскільки ефективне змішування шихти відбувається безпосередньо у дробарках.

Більшість схем для трамбування шихти повинна включати в себе стадію дозволення вугілля. Вода може бути дозована як безпосередньо в дробарку, так і в змішувач шихти.

На рисунку 6.7 наведена схема підготовки шихти для трамбування ДШ, яка може бути використана на КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг». За схемою забезпечуються шихтою коксові батареї № 5 та 6. Загальна ємність бункерів (4 склади вугілля закритого типу) становить 33600 т.

З дозаторів бункерів парного і непарного ряду вугілля поступає в молоткові дробарки. У складі відділення три дробарки типу 1500 × 1500 - 1000 з електродвигунами встановленої потужності 800 кВт. По марочному складу шихти парного і непарного рядів практично не відрізняються між собою. При цьому вугілля кожного ряду з силосів дробиться відповідно в двох дробарках (одна робоча, інша резервна).

При одночасній подачі вугілля з обох рядів бункерів з навантаженням на дробарки 300 т/год на кожен ряд в роботі знаходяться дві дробарки, третя

резервна. Вода на дозволоження шихти (при необхідності) подається безпосередньо в дробарки по декількох трубках, рівномірно розподілених по довжині її барабану.

Для регулювання і контролю вологості шихти, що подається на вугільну башту, на конвеєрі шихти після дробарок встановлений електронний вологомір. Показники вологості (%) відзначаються на дисплеї вологоміра і в диспетчерській цеху. Крім того, сигнал від вологоміра поступає на електроклапан, який регулює подачу води, витримуючи задану вологість шихти при даному навантаженні на дробарки. Регулювання вологості шихти може також здійснюватися в ручному режимі.

Далі шихта поступає у вугільну башту коксової батареї № 5 або коксової батареї № 6. Вугільні башти розташовуються на машинній стороні батарей над машиною трамбування. Як модифікатор використовується малометаморфізоване слабкоспільне вугілля з високим виходом летких речовин, таке як марки ДГ та Г (див. розділ 2). Підготовка модифікатора охоплює його дроблення до крупності зерен 0-3 мм і дозування з використанням додаткового бункера.

Першим в машину трамбовки подається модифікатор в кількості 10% (у перерахунку на суху масу) від загальної шихти, що прямує на трамбування у машину. Після проведення підтрамбовки завантажується решта шихти в необхідній кількості (залишкові 90 %). Відповідно до регламенту трамбування одержують пиріг необхідної форми та розмірів, який подається в завантажувально-виштовхуючу машину (ЗВМ).

Для контролю якості вугілля, що поступає на коксування, в схемі передбачений пробовідбірник. Тому вологість шихти, що визначена вологоміром, може бути проконтрольована у центральній заводській лабораторії (ЦЗЛ) за стандартними методиками.

За даними зарубіжної виробничої практики, для забезпечення високої міцності трамбованого пирога вологість шихти повинна складати 9,5 - 11,0%, гранулометричний склад шихти (квадратні отвори сит) повинен бути наступним: вміст кл. < 3,15 мм – 90 - 95 %, кл. < 0,5 мм – 40 - 50 %, кл. < 0,25 мм – 25 - 30 %.

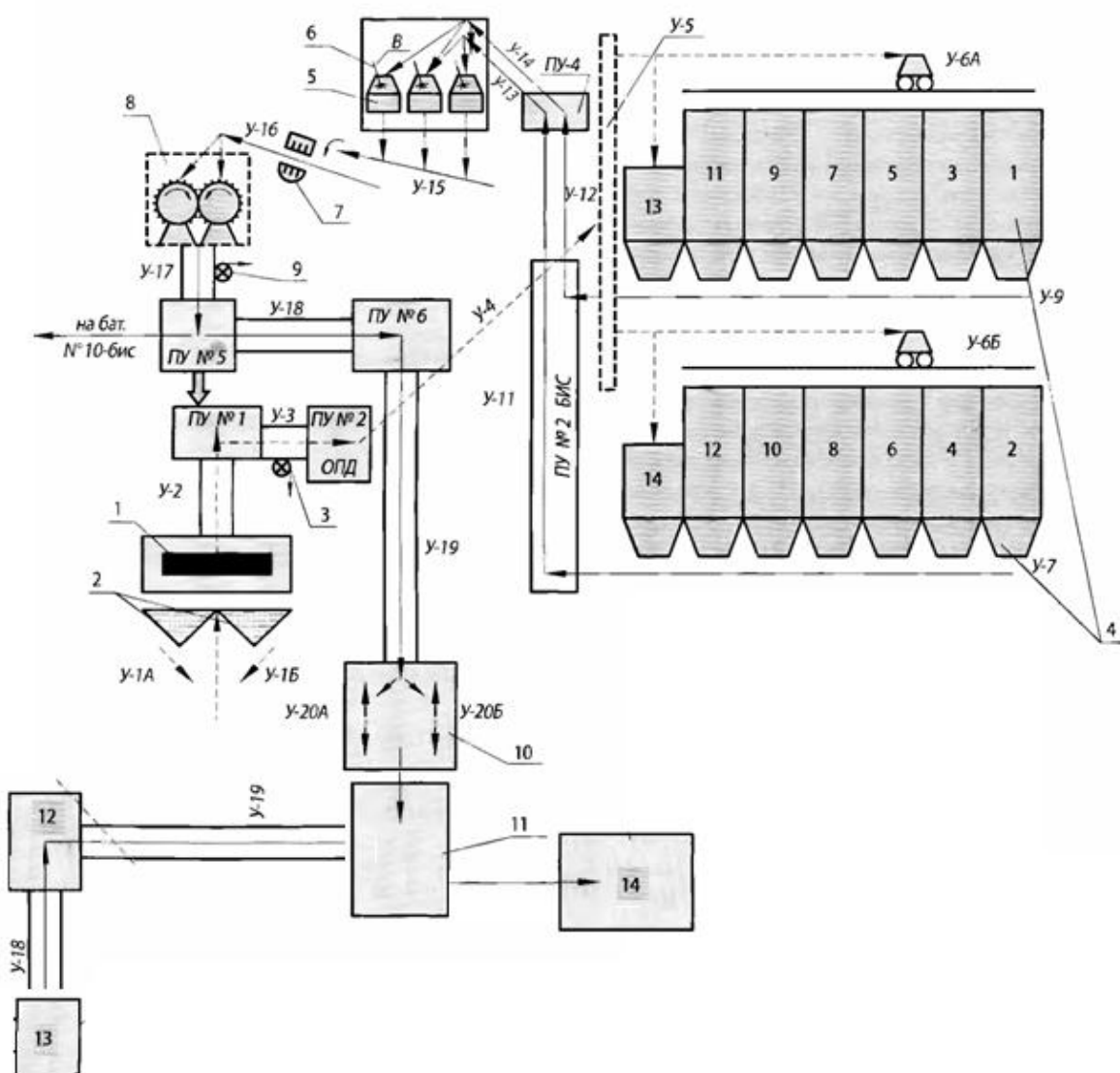


Рисунок 6.7 Запропонована технологічна схема підготовки шихти для трамбування: 1 – вагоперекидач; 2 – дуплекс-живильник; 3 – пробовідбірник; 4 – бункери закритого складу; 5 – молоткова дробарка; 6 – вода, на зволоження шихти; 7 – електронні ваги; 8 – змішувач; 9 – пробовідбірник; 10 – вугільна вежа батареї № 5; 11 – стаціонарна трамбовочна машина; 12 – дозувальний бункер вугілля модифікатора; 13 – молоткова дробарка з функцією зволоження для вугілля-модифікатора; 14 – завантажувально-виштовхуюча машина

Таке подрібнення шихти на заводі ЦКС (Німеччина)[85], при цьому вологість шихти для трамбування складає 10 - 11 % (переважно 10,5-10,8 %).

КХВ ПАТ «АМК» доводить вологість шихти до 10 - 12 %, а іноді і вище. Підвищена вологість шихти компенсує недостатній вміст у ній флотоконцентрату (кл. < 0,5 мм), який забезпечує високу трамбуємість. Наявність в шихті флотоконцентрату повинна лежати в межах 20-25 %. Гранулометричний склад шихти для трамбування на КХВ ПАТ «АМК» при навантаженні на одну дробарку 300 т/год і схемі подрібнення ДШ повинен бути наступний (%): < 3,15 мм – 90,0 - 92,0; < 0,5 мм – 40 - 44; < 0,25 – (15 - 18). Такі помел і вологість забезпечують необхідну міцність трамбованого пирога при стаціонарно встановлених машинах для трамбування.

6.2. Практична реалізація результатів досліджень

При розробці комплексу заходів щодо модифікації вугільної шихти для отримання дослідної партії було розроблено план спільної роботи між Національною металургійною академією України (НМетАУ) та КХВ ПАТ «АМК» (табл.6.2).

Таблиця 6.2

План проведення заходів щодо отримання дослідно-промислової партії

№	КХВ ПАТ «АМК»	НМетАУ
1		Відбір концентратів і дослідження їх на технічні й технологічні характеристики
2		Складання вугільних шихт за рецептурою заводу та дослідження технічних й технологічних характеристик до і після процесу модифікації
3		Проведення лабораторних коксувань у шахтній 5 кг печі
4		Дослідження лабораторних коксів та прогнозування їх якості при складанні шихт для промислових умов коксохімічного заводу

5		Планування експерименту та розрахунок необхідної кількості малометаморфізованого слабкоспікливого газового вугілля щодо процесу модифікації
6	Аналіз і обговорення процесу модифікації вугільної шихти в промислових умовах	
7	Отримання експериментальної партії	
8	Дослідження основних показників коксів	

6.2.1 Отримання дослідної партії експериментального доменного коксу в умовах КХВ ПАТ «АМК»

У вересні-листопаді 2010 р. на КХВ ПАТ «АМК» було проведено дослідно-промислове випробування щодо отримання доменного коксу за пропонованою нами технологією. Газове слабкоспікливе вугілля ЦЗФ «Комсомольська» (табл. 2.1.) використовувалося у якості модифікатора виробничої шихти КХВ ПАТ «АМК». Склад шихти та її характерні показники наведені у главі 2 в табл. 2.3.

Процес модифікації шихти здійснювали наступним чином: газове вугілля, попередньо зволожене (відповідно з технологією) до 10 % у ручному режимі силами робітників коксового цеху, завантажували до ТЗВМ у кількості 5 % (1,8 т) від сухої шихти.

Завантажування підтрамбовувалося до щільності 1,15 т/м³ в процесі руху машини (ТЗВМ) до вуглезавантажувальної башти.

Процес трамбування відбувався відповідно до технологічної інструкції роботи ТЗВМ ТІ-51229-КХ-4-06 [244].

Загальний розмір пирога (вугілля-модифікатор + шихта) складав 450×1530×4750 мм, і мав ін мав щільність 1,15 т/м³. Отриманий трамбований пиріг завантажувався у камеру коксової батареї 10-біс.

Після проходження 24 годин дослідну партію видавали з камери коксової печі та направляли на мокре гасіння. Погашений кокс вивантажувався з коксогасильного вагону на рампу. Згідно з діючими нормативно-технічними документами від експериментальної партії відбирали представницьку пробу коксу в кількості 500 кг. Далі загальний потік коксу поступав на сортування відповідно до регламенту підприємства.

Відібрану 500 кг експериментальну партію усереднювали та поділяли на п'ять проб по 100 кг. Після цього, кожна проба досліджувалась у центральній заводській лабораторії відділ технічного контролю підприємства та на кафедрі металургійного палива та вогнетривів НМетАУ.

6.2.2 Дослідження властивостей експериментального коксу

У виробничих умовах дослідження проводили відповідно до актуальної редакції ТУ У 322-00190443-076-096 «Производство кокса доменного повышенной плотности», які зведені у таблицю 6.3.

Таблиця 6.3

Виписка з ТУ У 322-00190443-076-96

Найменування показників	Норма для марки		
	КДТ1	КДТ2	КДТ3
1. Уявна густина, г/см ³ , не менше	1.15	1.15	1.15
2. Зольність A ^d , % не більш	11.0	12.0	13.5
3. Масова доля загальної сірки S _{заг} , %, не більше	1.6	1,8	2.0
4. Масова доля вологи W ^r , %.	5.0	5.0	5.0
5. Показники міцності, %			
M25, не менше	86.0	86.0	86.0
M10, не більше	7.5	8.0	8.0
6. Масова доля кусків розміром:			
не більше 80 мм	13.0	15.0	18.0
не менше 25 мм	3.5	3.5	3.5

Показники якості виробничого (1) та експериментального коксу (2) зведені у таблицю 6.4. та відображені нижче на рисунках 6.8 та 6.9.

Таблиця 6.4

Показники експериментального коксу, відібраного з рампи

№	Технічний аналіз,%				Механічна міцність		Гранулометричний склад,%					уявна густина, г/ см ³
	волога, W ^r	зола, A ^d	сірка, S ^d	вихід летких речовин, V ^{daf}	M25	M10	+80	60-80	40-60	25-40	0-25	
1	серійний											
1.1	4,2	11,9	1,00	1,00	85,7	4,9	10,5	31,8	33,0	13,0	11,7	1,20
1.2	4,1	12,0	1,00	0,80	86,4	4,8	12,0	33,4	31,5	13,1	10,0	1.05
1.3	4,3	11,5	0,95	0,80	84,9	5,4	11,5	32,2	30,2	13,8	12,3	1,15
1.4	4,3	12,1	1,20	0,75	84,5	5,3	12,5	34,0	30,3	12,7	10,5	1,20
1.5	4,1	12,0	1,30	0,70	87,0	5,1	12,0	37,1	29,0	12,4	9,5	1,15
Середньо статистичне значення	4,2	11,9	1,09	0,81	85,7	5,1	11,7	33,7	30,8	13,0	10,8	1,15
2	експериментальний											
2.1	4,4	11,2	1,10	1,13	87,1	5,0	22,0	38,0	26,0	9,0	5,0	1,15
2.2	4,4	11,2	1,10	1,13	87,8	5,2	22,5	37,9	25,7	8,6	5,3	1,10
2.3	4,3	11,1	1,05	1,12	87,5	5,1	22,3	37,8	25,8	8,9	5,2	1,10
2.4	4,5	11,2	1,10	1,14	87,3	5,0	21,8	38,0	25,7	9,0	5,5	1,20
2.5	4,4	11,3	1,10	1,13	87,3	5,2	21,9	38,3	25,3	9,0	5,5	1,20
Середньо статистичне значення	4,4	11,2	1,09	1,13	87,4	5,1	22,1	38,0	25,7	8,9	5,3	1,15

Для підтвердження отриманих даних нами у лабораторних умовах кафедри металургійного палива і вогнетривів в Національній металургійній академії України були проведені дослідження за стандартними методиками, які більш детально описані в розділі.2.

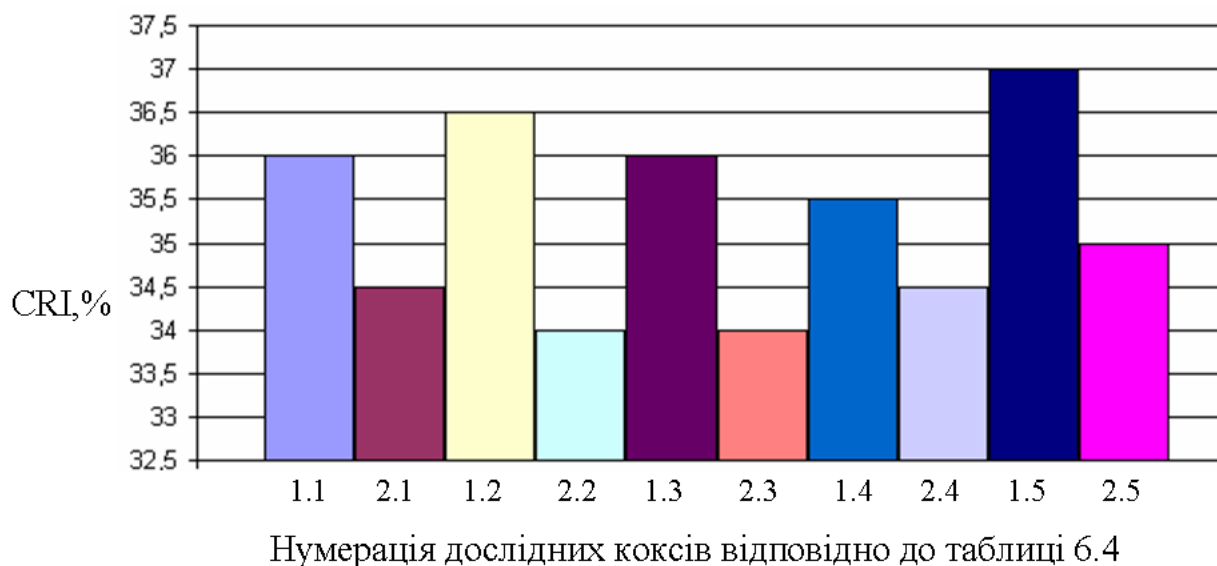


Рисунок 6.8 Показник реакційної здатності коксу, CRI (%):

1 – серійного; 2 – експериментального

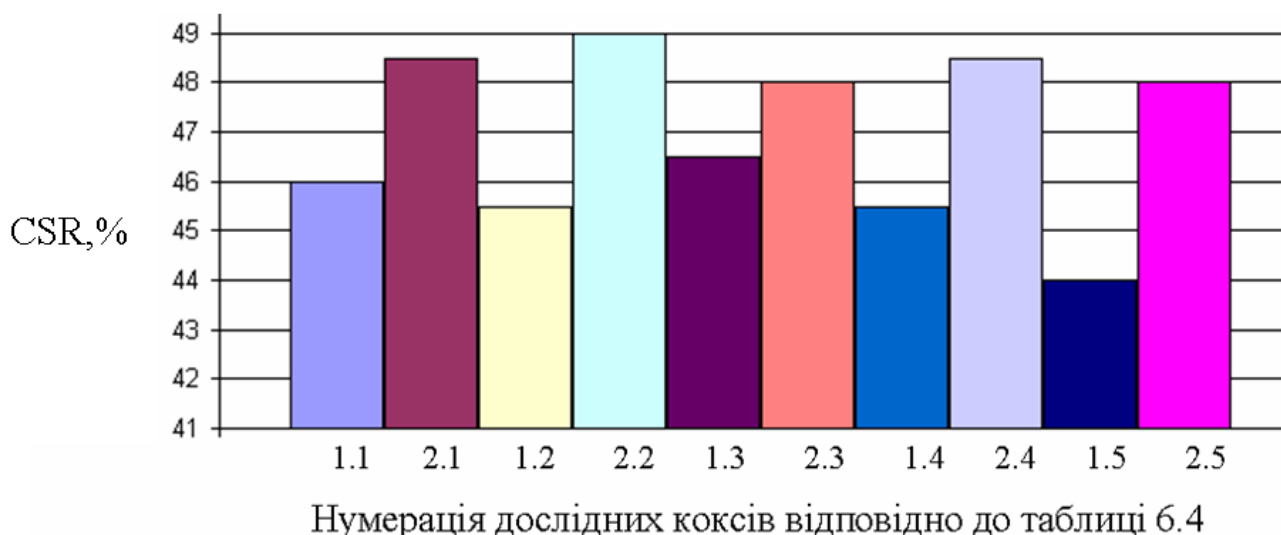


Рисунок 6.9 Індекс післяреакційної міцності коксу, CSR (%):

1 – серійного; 2 – експериментального

Отриманні данні свідчать, що після сортування експериментального коксу вихід крупних класів 60 - 80 та 40 - 60 і 40 - 25 значно збільшився в порівнянні з серійним коксом і вихід його найліквідніших класів коксу може зрости приблизно на 20 %.

Показники реакційної здатності (CRI) та післяреакційної міцності (CSR) коксів характеризують позитивний вплив летких продуктів коксування слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля на процес коксування вугільного трамбованого завантаження, що обумовлює більш організовану структуру вуглецевого тіла коксу.

Також для порівняння кокси були досліджені на теплофізичні властивості відносно теплоти згорання за ДСТУ ISO 1928: 2006. Метод засновано на використанні калориметричної бомби, де спалюється наважка під тиском стисненого кисню.

Крім цього було використано термогравіметричне дослідження коксу з використанням деріватографічного аналізу у середовищі повітря.

Отримані дані зведені у таблицю 6.5 та зображені на рисунку 6.10. Якщо порівняти одержані показники, то можна побачити істотні переваги експериментального коксу перед серійним, який був отриманий у виробничих умовах КХВ ПАТ «АМК» за наступними показниками: структурна міцність коксу зростає майже на 5 %, знижується його хімічна активність на 10 %, а також спостерігається деяке підвищення показнику нижчої теплоти згорання палива на 300 кДж/кг.

На підставі отриманих і раніше встановлених даних можна припустити, що леткі продукти піролізу вугілля-модифікатора сприяють утворенню додаткової кількості пластичної маси, що позитивно впливає на гранулометричний склад коксу і його міцнісні характеристики.

Результати дослідного коксування показали, що модифікація шихти із застосуванням процесу трамбування дає можливість у більшому ступені, в порівнянні з традиційним способом завантаження, встановити позитивний ефект.

Таблиця 6.5

Середньостатистичні показники експериментального коксу

№	Нижча теплота згорання коксу, кДж/кг (Q_p^p)	Технічний аналіз, %				Механічні показники	
		волога, W^r	зола, A^d	сірка, S^d	вихід летких речовин, V^{daf}	Абразивна твердість, гр. (Та)	Структурна міцність, % (Пс)
1	серійний						
1.1	21320	0,5	10,6	1,09	0,81	0,25	90
1.2	23000					0,20	86
1.3	22500					0,25	80
1.4	22300					0,20	87
1.5	21200					0,15	87
Середньо статистичне значення	22064					0,21	86
2	експериментальний						
2.1	23000	0,5	10,3	1,09	1,13	0,20	90
2.2	22007					0,20	92
2.3	22018					0,24	92
2.4	22427					0,23	90
2.5	22228					0,23	91
Середньо статистичне значення	22336					0,22	91

Останній виявляється за рахунок взаємодії рідкої фази з продуктами піролізу слабкоспікливого малометаморфізованого газового вугілля під тиском розпирання, що утворюється у вугільному завантаженні. Внаслідок цього розширюється температурний інтервал перебування пластичної маси в рідкорухливому стані і полегшується усадка шихти. При цьому реакційноздатні фрагменти первинних структур вугілля і летких продуктів піролізу інтенсивно взаємодіють між собою.

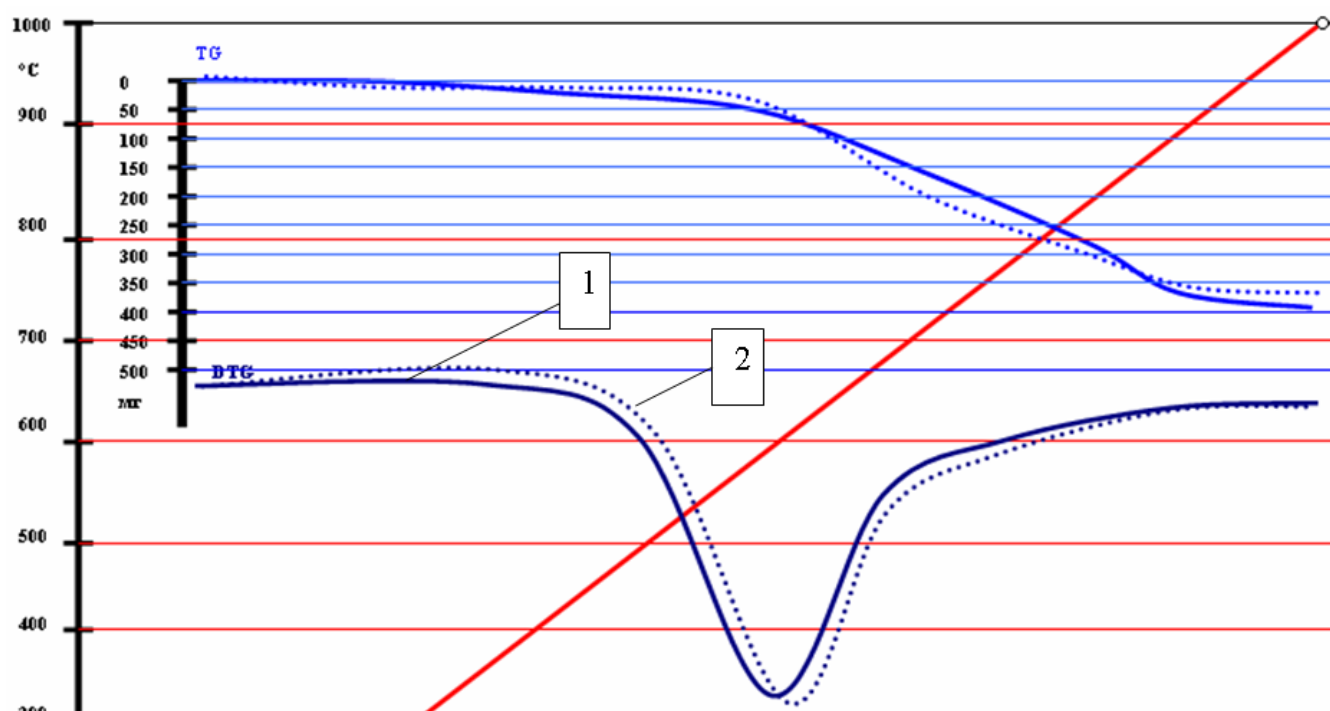


Рисунок 6.10 Термограма хімічної активності коксів: 1 – виробничий кокс (1.1) КХВ ПАТ «АМК»; 2 – кокс експериментальний (2.1)

Така взаємодія супроводжується підвищенням частки водню в пластичній вугільній масі і сприяє розвитку часткового гідрування органічної маси вугілля. Вірогідно, матеріал поверхні вугільних зерен частково розчиняється при взаємодії з фенолами та реакційними сполуками парогазової фази (як це показано в розділі 3), і далі продукти піролізу проникають вглиб вугільного зерна, призводячи до більшої пластифікації вугільних макромолекул.

Таким чином, зростає вихід рідких продуктів деструкції, знижується в'язкість пластичної маси, полегшується масоперенос в коксовому завантаженні, забезпечується кращий пластичний контакт між вугільними зернами шихти – збільшується крупність і поліпшується так звана «мозаїчна» структура вуглецевого тіла коксу, що позитивно відбивається на таких показниках, як структурна міцність, хімічна активність, а також CRI і CSR.

Внаслідок виконання роботи вирішено важливу наукову, технологічну проблему створення ефективної технології отримання коксу поліпшеної якості для доменного виробництва на основі комплексного використання українських вугільних ресурсів.

Також обґрунтовано фізико-хімічні та технологічні властивості використаних шихт, необхідних для виробництва в Україні коксу поліпшеної якості, визначено марочні та компонентні склади цих шихт (з частковим включенням імпортного вугілля), технологічні параметри їх підготовки та коксування, необхідні для стабільного забезпечення сталої якості отриманого коксу на необхідному рівні для доменного виробництва.

6.3 Розрахунок очікуваного економічного ефекту від впровадження технологічного прийому модифікації вугільної шихти леткими продуктами КВС, отриманими із малометаморфізованого слабкоспівливого вугілля ДГ

Теоретичне та експериментальне обґрунтування головних напрямків поліпшення властивостей коксу дозволило сформулювати основні рішення щодо розрахунків модифікації вугільної шихти леткими продуктами КВС.

Розрахунок виконувався, виходячи з таких передумов:

1. Рішення про доцільність використання подібної технології модифікації трамбованого вугільного завантаження було розглянуте керівництвом КХВ ПАТ «АМК» з метою отримання доменного коксу з покращеними технологічними показниками.

2. Розроблена технологія дозволяє здійснювати на одному і тому ж устаткуванні виробництво як доменного коксу, так і коксу для недоменного виробництва. При цьому перехід на пропоновану технологію модифікації здійснюється за рахунок залучення в процес виробництва коксу малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля.

Економічна ефективність від розроблених заходів визначається додатковим прибутком, який може бути одержаний на підприємстві при впровадженні процесу модифікації вугільної шихти, з урахуванням додаткових витрат, які необхідні для підготовки слабкоспікливого вугілля ДГ.

Додатковий прибуток виникає внаслідок здешевлення шихти, тобто, залучення до її складу малометаморфізованого слабкоспікливого газового вугілля або вугілля марки ДГ в кількості 5 % від загальної кількості сухої шихти, що йде на коксування. Для виробництва коксу при збереженні його якості і ціни в результаті використання додаткових операцій, потрібні капітальні витрати на додаткове устаткування: дробарка молоткова – 1 шт, стрічковий конвеєр – 2 шт і бункер з жолобом, який необхідний для подачі вугілля-модифікатора в трамбувальну машину.

При модифікації вугільної шихти леткими продуктами піролізу малометаморфізованого слабкоспікливого газового вугілля в кількості 5 % досягається поліпшення показників реакційної здатності коксу CRI на 1,5 % і післяреакційної міцності CSR на 2,5 %. Це еквівалентно використанню 5 % газового вугілля для модифікації шихти в процесі коксування.

Додатковий дохід від здешевлення шихти при збереженні незмінної ціни коксу складе:

$$(113,8 - 55,8) \times 0,05 \times 1,42 \times 8 = 32,94 \text{ грн./т}$$

де 113,8 – заготовча вартість шихти, що поступає на коксування, \$/т;

55,8 – середня заготовча вартість малометаморфізованого
слабкоспікливого вугілля марок Г або ДГ, \$/т;

0,05—масова доля використаного малометаморфізованого

слабкоспікливого вугілля, в частках одиниць;

1,42 – витратний коефіцієнт сухої шихти на виробництво валового коксу,
т/т;

8 – курс долара за 2012р. відносно до гривні, \$/грн.

При об'ємі виробництва коксу поліпшеної якості 70000 т/ місяць річний економічний ефект від використання вдосконаленої технології модифікації складе:

$$32,94 \times 70000 \times 12 - 0,15 \times 250000 = 27632100 \text{ грн.}$$

де 0,15 – нормативний коефіцієнт окупності капіталовкладень;

250000 – додаткові капітальні витрати на придбання додаткового устаткування для підготовки слабкоспікливого газового вугілля для процесу модифікації шихти в процесі коксування.

Таким чином, очікуваний економічний ефект безпосередньо від розробленого технологічного рішення модифікації шихти продуктами піролізу слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марок ДГ та Г може скласти при впровадженні 27632100 грн./рік.

Виробництво доменного коксу поліпшеної якості з шихт на основі українського вугілля сприяє економії імпортного коксівного вугілля. Якість отриманого коксу відповідає світовим зразкам, що може дозволити українським виробникам забезпечити покращення якості плавлення чавуну та продукції наступних виробництв (сталі, прокату, металовиробів), що також може збільшити експортні можливості нашої держави.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

1. Теоретично обґрунтовані та практично вирішені технологічні питання введення додавання у склад вугільної шихти модифікуючого малометаморфованого вугілля, що дає можливість вирішити низку питань, дуже важливих для нашої країни, а саме: не забруднювати навколишнє середовище, розширити вугільну сировинну базу коксування і отримувати кокс європейських стандартів якості. Доведена ефективність модифікації вугільної шихти для двохпродуктової технології коксування, що якнайбільше відповідає вимогам щодо охорони навколишнього середовища.

2. Результати дослідно-промислового коксування показали, що модифікація шихти із застосуванням процесу її трамбування дає можливість досягти більш тісної взаємодії рідкої фази з продуктами піролізу слабкоспікливого малометаморфізованого газового вугілля під тиском розпирання, що утворюється у вугільному завантаженні. Внаслідок цього розширюється температурний інтервал перебування пластичної маси у рідкорухливому стані. Ця взаємодія супроводжується підвищенням частки водню в пластичній вугільній масі і сприяє гідруванню вугілля.

3. Розроблені і відпрацьовані технологічні прийоми модифікації вугільної шихти в промислових умовах КХВ ПАТ «АМК». Одержана і досліджена експериментальна партія коксу.

4. У результаті досліджень був встановлений позитивний вплив летких продуктів піролізу малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля на такі показники коксу, як реакційна здатність CRI і післяреакційна міцність CSR, які відповідно покращились на 1,5 і 2,5 % абс.

5. Очікуваний економічний ефект від впровадження розробленої технології модифікації продуктами піролізу складає близько 27632100 грн./рік.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Одержані наукові і експериментальні результати дозволили вирішити конкретну науково-практичну проблему – розробити наукові і технологічні засади розширення сировинної бази коксування та поліпшення якості отриманого коксу шляхом збільшення частки газового вугілля за рахунок його модифікації електромагнітним НВЧ-опроміненням та продуктами КВС малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля.

2. Вперше досліджено взаємодію спікливих і неспікливих складових ОМВ за допомогою модельної системи «пек-термоантрацит», на базі чого виявлено позитивний вплив фенолів, фенольної фракції кам'яновугільної смоли, самої смоли на властивості отриманого коксу. Теоретично обґрунтована і експериментально підтверджена роль компонентів кам'яновугільної смоли, атомарного водню в процесі карбонізації модельної системи, що дає можливість змінювати не тільки внутрішню енергію складових пластичної маси, але також фізико-хімічні процеси асоціації надмолекулярних утворень вуглецевого тіла коксу.

3. Встановлено, що леткі продукти КВС, утворені з малометаморфізованого слабкоспікливого газового вугілля, є донорами пластичної маси, які підвищують реакційну здатність вугільних зерен, обумовлюючи перерозподіл водню за рахунок фенольних сполук, що є складовими кам'яновугільної смоли. Це сприяє процесу, який можна порівняти з частковою гідрогенізацією.

4. Вперше показано, що термічна підготовка слабкоспікливого вугілля з використанням надвисокочастотних електромагнітних хвиль дозволяє досягти поглиблення внутрішньомолекулярних змін в ОМВ за рахунок інтенсифікації процесу часткової гідрогенізації її складових структур.

5. Запропонований механізм виділення тепла в об'ємі зернини вугілля, поміщеної у надвисокочастотне електромагнітне поле, та обґрунтований механізм

дії надвисокочастотного електромагнітного опромінювання на органічну масу вугілля.

6. Вперше експериментально доведено, що термічна підготовка газового вугілля за допомогою надвисокочастотних електромагнітних хвиль сприяє збільшенню насипної маси шихти за його участю та швидкості її коксування. Внутрішньомолекулярний вплив на ОМВ газового концентрату, підданого дії надвисокочастотних електромагнітних хвиль, суттєво змінює характер протікання реакцій термічного розкладання в процесі коксування. Це відбувається як на стадії обробки газового вугілля, так і в процесі коксування шихти, за рахунок чого створюються умови для поліпшення міцностних та реакційних характеристик коксу. Розроблений спосіб підготовки газового вугілля у надвисокочастотному електромагнітному полі захищений патентом.

7. Вперше теоретично обґрунтована роль висококиплячих фракцій хімічних продуктів коксування в процесі коксування різних вугільних концентратів і визначено максимальну реакційну здатність їх по відношенню до концентрату газового вугілля – компонента вугільної шихти.

8. Розроблені методи придатні до застосування при здійсненні високотемпературного коксування вугілля як за традиційною технологією, так і без уловлювання летких продуктів коксування, а також з використанням процесу трамбування кам'яновугільної шихти.

9. Теоретично і експериментально обґрунтовано новий підхід до отримання якісного коксу з шихти, де переважає газове вугілля, що засновано на залученні до формування вугільної пластичної маси летких продуктів кам'яновугільної смоли, отриманої з малометаморфізованого слабоспівливого вугілля марок ДГ або Г в кількості 5 - 10% від сухої маси шихти.

10. Теоретично обґрунтовані і шляхом порівняльних досліджень експериментально підтверджені способи модифікації газового вугілля і шихти, що надає можливість сприяти отриманню доменного коксу з поліпшеними показниками CRI і CSR.

11. Очікуваний економічний ефект від впровадження технології модифікації вугілля і/або кам'яновугільної шихти леткими продуктами КВС із низькометаморфізованого вугілля складає понад 27,6 млн. грн./рік, а при використанні НВЧ-опромінення – понад 18,3 млн. грн/рік.

12. Матеріали дисертації застосовані державним інститутом ДП «ГИПРОКОКС» для проектування підприємств коксохімічної промисловості, а також використовуються в навчальному процесі на спеціалізованих кафедрах Українського державного хіміко-технологічного університету, Харківського технічного університету «ХП», Національного університету «Львівська політехніка», Донецького національного технічного університету і Національної металургійної академії України.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Прогноз мирового рынка чугуна, кокса и угля. По материалам 8й международной конференции "ЕВРОКОКС"(Испания, Барселона, Апрель 2012 г.) / Е. Т. Ковалев, Ф. Ф. Чешко // Угলেখимический журнал. - 2012. - № 5-6. - С. 107-112. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ukhj_2012_5-6_18
2. Старовойт А.Г. Перспективы внедрения технологии выплавки чугуна с применением пылеугольного топлива/А.Г.Старовойт//Металлургическая и горнорудная промышленность . – 2010. – №2. – С. 41-42.
3. Ухмылов Г.С. Оптимизация состава угольной шихты для коксования (Обзор 5-го Европейского конгресса по коксохимическому и доменному производству)/Г.С. Ухмылов// Кокс и химия – 2006. – №1. – С. 13-15.
4. Захарченко В.Н. Состояние и перспективы доменного производства Украины: материалы международной научно-технической конференции [«Пылеугольное топлива - альтернатива природному газу при выплавке чугуна»], (Донецк. 18-21 декабря 2006 г.)/ УНИТЕХ –Д.: УНИТЕХ. 2006. –С27-35.
5. Мірошніченко Д.В. Оптимізація реакційної здатності як інтегрального показника якості коксу: автореферат дисертації на здобуття наукового ступеню канд.техн.наук: спец. 05.17.07./ Д.В.Мірошніченко. – Харків: УХІН. 2006. -20с.
6. Ресурсозберігаючі технології металургійного виробництва на основі використання українського вугілля: Монографія / С.Л. Ярошевський, А.В.Ємченко, І.В. Шульга та ін. – Харків: Контраст. 2012. – 204с.
7. Рудыка В.И. О перспективах развития коксового производства и его технологии/ В.И. Рудыка, В.П. Малина// Металлургическая и горнорудная промышленность. 1997.– № 3.– С. 17–21.
- 8.Тютюнников Ю.Б. Органічні добавки у виробництві коксу /Ю.Б. Тютюнников, Л.Г.Синцєрова, Ю.І.Грєчко та ін. –К.:Техніка. 1971. –96с.
9. Ухмылов Г.С. Об обмасливании шихты для коксования (Обзор)/Г.С. Ухмылов// Кокс и химия – 2006. – №1. – С. 13-15.

10. Єгоров В.М. Переробка відходів коксохімічного виробництва / В.М. Єгоров – Дніпропетровськ: НМетАУ. 2001.–104 с.
11. Литвиненко В.И. Использование отходов коксохимического производства для увеличения разовой загрузки коксовых печей/ В.И. Литвиненко, А.А. Лобов, А.Е.Войтковская –Темат. Сб. УХИНа – М.: Metallurgy.1984 – С. 52-54.
12. Лазорин С.Н. Обезвреживание отходов коксохимических заводов/ С.Н. Лазорин, Г.И. Папков, В.И. Литвиненко – М.: Metallurgy. 1977 – 238 с.
13. Егоров В.М. Теоретические основы и разработка способов модификации свойств углеродистых материалов: диссертация на соискание ученой степени д-ра. тех. наук: спец. 05.17.07./ В.М. Егоров. – Днепропетровск: НМетАУ. 1996. – 290с.
14. Сметанина Е.К. Использование органических отходов металлургических предприятий в шихте для коксования / Е.К. Сметанина, Л.А. Попова, С.И.Сыровегина // Кокс и химия – 1993. – №2. – С. 16-17.
15. Ольферт А.И. Мезогенные нефтяные продукты в качестве спекающего компонента угольных композиций / А.И. Ольферт, А.Ю. Фесенко, Ю.Б.Америк и др// Кокс и химия – 1986. – №3. – С. 7-12.
16. Рудыка В.И. Реалии с производством и потребностями в коксе и коксующихся углях на современном этапе развития мировой металлургии/В.И. Рудыка // Кокс и химия – 2006. – №1. – С. 2-5.
17. Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей / М.Г. Скляр – М.: Metallurgy, 1984. – 201с.
- 18.Касаточкин В.И. Строение и свойства природных углей / В.И. Касаточкин, Н.К.Ларина – М.: Надра, 1975. – 159с.
19. Русьянов Н.Д. Структура и межмолекулярное взаимодействие в углях и их влияние на процессы переработки/ Н.Д Русьянов, В.К.Попов// Химия твердого топлива. – 1981. – №1. – С. 92-98.

20. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования / Н.С. Грязнов – М.: Metallurgy, 1983. – 185с.
21. Максимова Н.Е. Изучение электронодонорской способности газового угля/ Н.Е.Максимова, И.А.Полякова, Н.Д. Русьянова и др.// Химия твердого топлива. – 1993. – №4. – С. 27-31.
22. Лазаренко А.Я. Процессы, протекающие при спекании углей и их влияние на качество кокса/ А.Я. Лазаренко // Теория и практика металлургии, 2000. – № 3. – С. 61–63.
23. Хофман Е. Энерготехнологическое использование углей / Е. Хофман – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 328с.
24. Саранчук В.И. Физико-химические основы переработки горючих ископаемых/ В.И. Саранчук, В.В. Ошовский, Г.А. Власов –Донецк: Східний видавничий дім. 2001. –304 с.
25. Карпов А.В. Влияние подготовки угольной шихты на качество кокса/ А.В. Карпов, Н.И. Никитин // Углекимический журнал, 2004.– № 5–6. – С. 35–37.
26. Еленский Ф.З. Мастер подготовки угля к коксованию/ Ф.З. Еленский, А.Г. Беличенко, Ю.А. Чернышев – М.: Metallurgy.– 1975.– 312 с.
27. Скляр М.Г.Об упорядочении терминологии в области спекания углей и коксования/ М.Г.Скляр, Л.Л.Нестеренко//Кокс и химия. 1977.– №4.– С.54–57
28. Глущенко И.М. Прогноз качества кокса / И.М. Глущенко – М.: Metallurgy, 1976. – 200с.
29. Вейнский В.В.Зависимость реакционной способности кокса от величины зольности и состава золы / В.В.Вейнский, В.Д.Барский// Кокс и химия – 1989. – №12. – С. 9-12.
30. Егоров В.М. Каменноугольные фусы как связующее и восстановитель при получении рудно-углеродистых брикетов/ В.М.Егоров, Е.И.Малый// Углекимический журнал – 2003. – №1-2. – С. 47-48.

- 31.** Мирошниченко А. М. Исследование в области теории и практики развития сырьевой базы коксования и составления угольных шихт для производства металлургического кокса: автореф. дисс. на соискание ученой степени доктора техн. наук: спец. 05.346 “Химия и технология твердого топлива и газа” / А. М. Мирошниченко. – Харьков. –1972. – 49 с.
- 32.** Климовицкая А.Б. Угольные шихты для коксования и добавки к ним /А.Б.Климовицкая, Г.Е. Бородина, [и др.]// Кокс и химия – 1989. – №6. – С. 9-11.
- 33.** Гладких В.А. Промышленная плавка силикомарганца с использованием в шихте шлакоугольных брикетов/ В.А. Гладких, В.Ф.Лысенко и др.// Физико-химические основы металлургии марганца. –М. 1970. – С. 91-96.
- 34.** Мыкольников И.А. Получение силикококса для выплавки литейного чугуна/ И.А.Мыкольников, С.П.Ефимов [и др.]// Переработка твердого топлива. Кемерово. –1968. – Вып.1. – С. 90-95.
- 35.** Гончаров В.Ф. Рудно-углеродистые материалы/ В.Ф. Гончаров, Ж.И. Безбах, П.М. Кутовой, В.М. Егоров – Киев: Техника, 1980.– 176 с.
- 36.** Прилепская Л.Л./ Термическая деструкция углей с добавками оксидов железа/ Л.Л. Прилепская, Х.А. Исхаков// Химия твердого топлива. – 1991. – №4. – С. 62–65.
- 37.** Гончаров В.Ф. Теория и технология новых видов металлургического топлива и восстановителей на основе непрерывного процесса коксования: Дис. д-ра. тех. наук. – Днепропетровск. 1982. – 412с.
- 38.** Нефедов А.Ю. Влияние неорганических добавок на пористую структуру углеродистых восстановителей/ А.Ю. Нефедов, И.Б. Соколовская, Т.Е. Власова// ТР.МХТИ.– 1985. – Вып.139. – С. 76-80.
- 39.** Павлюк Ю.С. Исследование влияния некоторых минеральных и углеводородных добавок на пластическое состояние углей в процессе коксования: Дис. канд. техн. наук. – Днепропетровск, 1969. – 217 с.

40. Нефедов В.И. Производство специальных видов кокса для электротермических процессов/ В.И. Нефедов, И.Ю. Рывкин [и др.] – М.: 1974 – 15с.// Техничко-экономические исследования черной металлургии: Сер 10.; – Вып. 3: Обзорная информация.
41. Справочник коксохимика. Том 2. Производство кокса/ [под ред. А.Г.Старовойт, Ю.Е.Зингерман]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2014. – 728 с.
42. Васильев Ю. С. Разработки УХИНа по совершенствованию промышленной технологии коксования / Ю. С. Васильев, И. В. Шульга, Э. И. Торяник // Угলেখимический журнал. – 2010. – № 3-4. – С. 38-48.
43. Браун Н.В. Первый международный конгресс по коксохимическому производству / Н.В.Браун, В.П.Малина, А.П.Фомин // Кокс и химия. – 1988. – № 12. – С. 59-61.
44. Еленский Ф.З. Мастер подготовки угля к коксованию / Ф.З.Еленский, А.Г.Беличенко, Ю.А.Чернышев. – М.: Металлургия, – 1975. – 312 с.
45. Духан В.Н. К вопросу изменения термопластических свойств углей в результате нагрева и сушки шихты перед коксованием / В.Н.Духан, Н.С.Грязнов // Кокс и химия. – 1967. – № 7. – С. 6-12.
46. Шапиро М.Д. Влияние влажности углей на свойства пластической массы / М.Д.Шапиро, Л.С.Альтерман, С.Р.Кейтельгиссер, А.Ф.Кононенко // Кокс и химия. – 1967. – № 1. – С. 3-5.
- 47.Lowry Н.Н. Chemistry of coal utilization / Н.Н.Lowry. – Y. 1947. – P. 848 -862.
- 48.Хаджиогло А.В. Основные технические решения по термической подготовке шихты / А.В.Хаджиогло [и др] // Темат. сб. науч. тр. УХИН. – М.: Металлургия, – 1988. – С. 19-26.
- 49.Скляр М.Г. Опытнo-промышленное коксование шихт с повышенным участием газовых углей / М.Г.Скляр, И.В.Сытенко, Ю.С.Кафтан, В.Г.Баланов, В.И.Дариенко, В.Н.Мурзинов // Кокс и химия. – 1972. – № 1. – С. 13-16.

- 50.Дюканов А.Г. Брикетирование как метод повышения производительности печей / А.Г.Дюканов [и др] // Темат. сб. науч. тр. УХИН. – М. Metallurgia, – 1984. – С. 11-19.
- 51.Еркин Л.И. Термическая подготовка углей для коксования / Л.И.Еркин, В.К.Петров, М.А.Бернацкая // Кокс и химия. – 1959. – № 2. – С. 13-17.
- 52.Наумов Л.С. Улучшение качества металлургического кокса / Л.С.Наумов, М.Г.Скляр // Кокс и химия. – 1982, – № 7, – С. 13-15.
53. Рябиченко А.Д. Исследование физико-химических свойств термически подготовленных шихт / А.Д.Рябиченко, А.Я.Козак, Л.И.Руденко, В.В.Романов // Кокс и химия. – 1967. – № 7. – С. 6-12.
54. Чемеринский М.С. Усовершенствование способов подготовки угольных шихт для процесса коксования / М.С.Чемеринский, А.Г.Старовойт, Е.И.Малый // Кокс и химия. – 2012. – № 7. – С. 26-29.
55. Грязнов Н.С. Подготовка углей для коксования путем предварительного нагрева и рационального измельчения // Н.С.Грязнов, И.М.Лазовский, М.Р.Фельдбрин // Кокс и химия. – 1962. – № 11. – С. 10-12.
56. Духан В.Н. Влияние на качество кокса скоростной сушки шихты газовым теплоносителем / В.Н.Духан, Н.С. Грязнов // Кокс и химия. – 1967. – № 2. – С. 11-13.
- 57.Зашквара В.Г. Об уровне нагрева угольной шихты при термической ее подготовке перед коксованием / В.Г.Зашквара, А.К.Шелков // Кокс и химия. – 1973. – № 9. – С. 10-13.
58. Ахтырченко А.М. Вопросы экономической эффективности коксования термически подготовленных углей / А.М.Ахтырченко, В.С. Лялюк // Темат. сб. науч. тр. УХИН. – М.: Metallurgia, – 1969. – № 21. – С. 67-74.
- 59.Скляр М.Г. Высокоскоростное слоевое коксование термически подготовленных углей и шихт / Скляр М.Г., Семисалов Л.П., Гавриков В.В., Синцорова Л.Г., Светлорусова Л.П., Колосов А.В. // Кокс и химия. – 1977. – № 4. – С. 10-12.
- 60.Marsh H., Mochida I. Fuel. – 1981. – №3. – P. 231-240.

- 61.**Хаджиогло А.В. Термическая подготовка и коксование шихт из углей ЧССР / Хаджиогло А.В., Семисалов Л.П., Долгарев Г.В., Щелкунов Ф.С. [и др] // Кокс и химия. – 1989. – № 8. – С. 10-14.
- 62.**Житов Б.Н. Труды Московского химико-технологического института им. Д.И.Менделеева. 1959. – №28. – С. 17.
- 63.**Тютюнников Ю.Б. Сравнительная оценка способов термической подготовки углей к коксованию / Ю.Б.Тютюнников, Л.Г.Синцера, А.В.Колосов, Н.Ф.Симонова, Ю.В.Степанов, А.И.Толочко // Кокс и химия. – 1970. – № 3. – С. 7-10.
- 64.**Левин Е.Б. Исследование экспериментальной станции в Марьено (Франция) по загрузке коксовых печей подогретым углем / Е.Б.Левин // Кокс и химия. – 1968. – № 10. – С. 53-54.
- 65.**Тютюнников Ю.Б. Термическая подготовка к коксованию Ткибульских и Ткварчевских углей / Ю.Б.Тютюнников, Л.Г.Синцера, А.В.Колосов, Л.П.Каширская, Ю.М.Морозов, К.С.Кучухидзе, Л.С.Месаркишвили // Кокс и химия. – 1972. – № 2. – С. 3-8.
- 66.**Мирошниченко А. М. Составление угольных шихт для коксования / А.М.Мирошниченко. – К.: Техника, 1965. – 250 с.
- 67.**Васильев Ю.С. Термическая подготовка угольных шихт и качество кокса / Ю.С.Васильев, Л.П.Семисалов, Л.Г.Скорнякова, Г.В.Долгарев, Ю.П.Скорняков, А.В.Колосов, А.Н.Седристый // Кокс и химия. – 1985. – № 3. – С.7-12.
- 68.**Зашквара В.Г. Применение процессов сушки углей в кипящем слое в коксохимической промышленности / В.Г.Зашквара. Недра. –1967.
- 69.**Школлер М.Б. Влияние термической подготовки шихты на разрушение кокса в условиях доменного процесса / Школлер М.Б., Динельт В.М., Динельт В.М., Корчуганова Г.С., Петров В.Б. // Кокс и химия. – 1983. – № 9. – С. 35-38.
- 70.**Ахтырченко А.М. Техничко-экономическая оценка новых технологических процессов коксования / А.М.Ахтырченко [и др] // Темат. сб. науч. тр. УХИН. – М.: Металлургия, – 1988. – С. 66-70.

- 71.**Справочник коксохимика. Том 1. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию / [под ред. Л.Н.Борисова, Ю.Г.Шаповала]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2010. – 536 с.
- 72.**Совершенствование термической подготовки шихты (метод Отто-Симкар)// Кокс и химия. – 1982. – № 9. – С. 62-63.
- 73.**Ухмылова Г.С. Совершенствование техники и технологии термической подготовки угольной шихты к коксованию за рубежом / Г.С.Ухмылова // Черная металлургия. – 1984. – № 5. – С. 23-45.
- 74.**Ухмылова Г.С. Термическая подготовка шихты для коксования за рубежом / Г.С.Ухмылова // Экспресс информация. – 1978. – № 4. – С. 1-12.
- 75.**Сухоруков В.И. Научные основы совершенствования техники и технологии производства кокса / В.И.Сухоруков. Екатеринбург, 1999. –249 с.
- 76.**Ухмылова Г.С. Экспресс-информация института Черметинформация / Г.С.Ухмылова. – 1978. – № 10. – С. 1-5.
- 77.**Chambers R.H. Ironmaking proceeding / R.H.Chambers, L.A.Watson, W.Stanifoth. // Iron and Steel International. – 1978. – P. 46-50.
- 78.** Marsh H. World steel exports by products/ H. Marsh, I. Mochida //Brussel, Belgium – 1978. – № 5. – P. 285-290.
- 79.**Graham J.P. Comparison of preheating system / J.P.Graham // Coal. – 1977. – P. 117-123.
- 80.**Graham J.P. Recent work on preheating of British Carbonization Research Association / J.P.Graham, V.J.Patern // Agglomeration. – 1977. – P. 1051-1070.
- 81.**Карпов А.В. Защита окружающей среды в коксохимической промышленности: Темат. сб. науч. тр. / А.В.Карпов, А.В.Хаджиогло, И.И.Збыковский. – М.: Металлургия. – 1983. – С. 4-8.
- 82.**Диденко В.Е. Технология приготовления угольных шихт для коксования / В.Е.Диденко. – К.: Вища шк. Головное изд-во, – 1989. – 288 с.

- 83.**Тайц Е.М. Новые методы подготовки и коксования углей / Е.М.Тайц – Харьков: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. –1996. – 312 с.
- 84.**Бабанин Б.И. Результаты исследования совмещенного процесса термической подготовки шихты и тушения кокса / Б.И.Бабанин, В.И.Бабанин, Е.А. Пермяков [и др] // Кокс и химия. – 1985. – № 6. – С. 14-18.
- 85.**Полупромышленная установка для сухого тушения кокса и термической подготовки шихты к коксованию // Экспресс-информация (ин-т "Черметинформация"). – М., – Сер. "Коксохимическое производство". 1982. – Вып. 8. – С. 4-5.
- 86.**Опытная установка для сушки и подогрева угля // Экспресс-информация (ин-т "Черметинформация"). – М., – Сер. "Коксохимическое производство". 1982. – Вып. 12. – С. 1-2.
- 87.**Система Отто-Симкар для предварительного подогрева угля // Проспект фирмы "Otto-Simon Carves", Великобритания, – 1979. – 265с.
- 88.**Czaplicki A. Podsuszanie wżadu przed kokrowaniem / A.Czaplicki // – Karbo. 2007. – 465с.
- 89.**Kato K. Coal Pretreating Technologies for Improving Coke Quality / K.Kato, S.Nomura // The 5th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking, October, 2009, Shanghai. – P. 361-366.
- 90.**Семисалов Л.П. Разработка процесса термической подготовки угольной шихты и проблемы его промышленного внедрения / Л.П.Семисалов и др. // Состояние разработок и проблемы внедрения процессов коксования термоподготовки шихт и технологии формованного кокса. – 1982. – С. 4-7.
- 91.**Скорнякова Л.Г., Хаджиогло А.В. – Обзорная информация. М.: Черметинформация. 1984. Вып. 1. – С. 35.
- 92.**Романков П.Г. Сушка в кипящем слое/ П.Г.Романков, Н.Б.Рашковская. – М.: Химия. 1964. – 288 с.

- 93.**Збыковский Е.И. Термическая подготовка угольной шихты к коксованию на опытной установке Донецкого коксохимического завода / Е.И.Збыковский, П.Л.Новицкий, А.В.Логвинов [и др] // Кокс и химия. – 1986. – № 12. – С. 7-11.
- 94.**А. с. 2013891 Установка для СВЧ-термообработки сыпучих продуктов и гранулированных материалов / Н.А.Тюрин, Н.В.Удалов // Б.И. 1994, Бюл. 3.
- 95.**Гагарин С.Г. Повышение эффективности измельчения микроволновой обработкой угля для ТЭС/ С.Г.Гагарин // Кокс и химия. – 2008. – № 7. – С. 41-43.
- 96.**Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ. Часть I / И.В.Лебедев. – М.: Москва. 1970. – 417 с.
- 97.**Слободской С.А. О некоторых направлениях применения электротермии в технологи переработки углей / С.А.Слободской // Кокс и химия. – 1990. – № 6. – С. 14-16.
- 98.**Ершова В.А. Электротермические процессы химической технологии / В.А. Ершова. – Л. Химия. – 1984. – 464 с.
- 99.**Аронов С.Г. Нагрев углей токами высокой частоты / С.Г.Аронов, Ю.Б.Тютюнников // Коксовое производство. 1955. – 45 с.
- 100.**Слободской С.А. Исследование диэлектрических свойств углей / С.А.Слободской, М.Г.Скляр // Химия твердого топлива. – 1970. – № 5. – С. 53-58.
- 101.**Слободской С.А. О механизме диэлектрической сушки каменных углей / С.А.Слободской, А.И.Крюковский // Производство кокса. Сб. науч. тр. УХИНа. – Вып. 2. – М.: Металлургия. 1973. – С. 47-51.
- 102.**Тайхер Э. Влияние различной крупности кокса на режим работы доменной печи / Э.Тайхер, В.А.Гуппта // Черные металлы. – 1968. – № 21. – С. 19-21.
- 103.**Харитонов В.Г Влияние отдельных структурных элементов на свойства углей / В.Г.Харитонов. – Фрунзе. – 1960. – 267 с.
- 104.**Хайдурова А.А. СВЧ-обработка буроугольного концентрата из углей Мугунского месторождения для получения губчатого железа / А.А.Хайдурова, П.Н.Коновалов, Н.П.Коновалов // Химия твердого топлива. – 2008. – № 2. – С. 67-70.

- 105.**Карпов С.А. Исследование микроволновой обработки автомобильных бензинов / С.А.Карпов // Нефтегазовое дело. 2007. – С. 1-16.
- 106.**Достанко А.П. Плазменные СВЧ технологии в процессах инженерии поверхности / А.П.Достанко, С.В.Бордусов // ФИП PSE. 2003. – № 1. – С. 7-18.
- 107.**Бубнов А. В. Автоматизированная система управления мобильной СВЧ-установкой для термообработки материалов: дисс. канд. техн. наук: 05.13.06 / Бубнов Александр Владимирович. – Санкт-Петербург. 2005. – 113 с.
- 108.**Шавшукова С. Ю. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения: автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 02.00.13 – “Нефтехимия”/ С. Ю. Шавшукова. – Уфа, 2003. – 24 с.
- 109.**Доценко А. В. Оптимизация ущерба и резервирования с целью повышения эффективности установок СВЧ диэлектрического нагрева: автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.09.10 – “Электротехнология”/ А. В. Доценко. – Саратов. 2008. – 19 с.
- 110.**Могилевский Ф. Е. Разработка технологии выпаривания фосфорной кислоты энергией электромагнитного поля сверхвысокой частоты и методики расчета выпарного аппарата: дисс. канд. техн. наук: 05.17.08 / Могилевский Федор Евгеньевич. – Москва. 2009. – 135 с.
- 111.**Яковенко В.А. Математическое моделирование СВЧ-обезвоживания нефти и нефтепродуктов / В.А.Яковенко // Техника и приборы СВЧ. – 2008. – № 2. – С. 30-33.
- 112.** Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса. Сообщение 2. Теоретическая часть / А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский // Углекимический журнал. – 2013. – № 1-2. – С. 51-56.

113. Ковалев Е.Т. Влияние качества угольной шихты на реакционную способность, послереакционную прочность кокса и технико-экономические показатели доменного процесса/ Е.И.Ковалев, Шульга И.В., Рыщенко А.И [и др.] // Углекислотный журнал. – 2008. – № 3-4. – С. 41-48.
114. Золотухин Ю.А. Сравнительный анализ основных факторов, формирующих высокие показатели качества кокса CRI и CRS / Ю.А.Золотухин, Н.С. Андрейчиков, и др. // Кокс и химия – 2006. – №6. – С. 18-23.
115. Дослідження та удосконалення методів модифікації слабоспівного вугілля (Фонд. НМетАУ, № Б203010010))/ Науково-технічний звіт: НМетАУ. –Дніпропетровськ. 2011. – 57с.
116. Дроздник И.Д. Научные основы составления угольных шихт/ И.Д. Дроздник//Справочник коксохимика,Т1 –Харьков: ИНЖЭК.2010. –С.110-117.
117. Мениович Б.И. Повышение эффективности процесса слоевого коксования / Б.И.Мениович, С.И.Пинчук, А.Г. Дюканов –Киев: Техника, 1985.– 230с.
118. Мучник Д.А. Формирование свойств доменного кокса/ Д.А. Мучник – М.: Металлургия, 1983. – 182с.
119. Бондарчук П.Н. Разработка режимных показателей для коксовой батареи / П.Н. Бондарчук, А.И. Рыщенко, Ю.В. Телешев, Э.И. Торяник, И.В.Шульга // Кокс и химия – 2005. – №9. – С. 21-28.
120. Золотарев И.В. Особенности подготовки шихт для производства различных видов кокса в условиях ОАО «ЯКХЗ» / И.В. Золотарев, А.К.Саенко [и др.] // Кокс и химия. – 2003. – №11. – С. 8-10.
121. Давидзон А. Р. Разработка рационального состава шихт для коксования на основе угля шахты Красноармейская Западная №1 / А. Р. Давидзон, И. Д. Дроздник, М. Л. Улановский [и др.] // Углекислотный журнал. – 2005. – № 1-2. – С. 23-29.
122. Кафтан Ю.С. Развитие научных основ составления угольных шихт из углей разных бассейнов / Ю.С. Кафтан, И.Д. Дроздник, М.В.Мирошниченко// Углекислотный журнал. – 2010. – №3-4. – С. 25-31.

123. Ковалев Е.Т. Влияние качества угольной шихты на реакционную способность, послереакционную прочность кокса и технико-экономические показатели доменного процесса/ Е.Т. Ковалев, И.В. Шульга [и др.]// Углекислотный журнал. – 2008. – №3-4. – С. 41-48.
124. Lambris G. Treiben und Blähen von Steinkohlen in Abhängigkeit von der Eigenschaften der plastischen zone / G. Lambris, H. Le Marie. // Brennstoff Chemie. – 32. – 14/2. – 1951. – S. 50-56.
125. Симонов Н.Ф. О подготовке угольной шихты к коксованию на основе избирательного измельчения с пневматической сепарацией в кипящем слое/ Н.Ф. Симонов, С.П. Федак// Кокс и химия -2004. -№7. –С.12-18.
126. Рыщенко А.И. Факторы влияющие на формирование свойств доменного кокса (Обзор)/ А.И. Рыщенко, И.В. Шульга // Углекислотный журнал. – 2009. – №3-4. – С. 56-64.
127. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий, Харьков: ГИПРОКОКС. -2011г., -309с.
128. Инструкции «Государственной коксохимической станции»: Инструкции по регулировке обогрева коксовых печей. № 32-83 ИР. Инструкция. Технологические приемы графитообразования в камерах коксования с целью герметизации их в условиях работы коксовых батарей на удлиненных периодах коксования. №04-94.к. Инструкция по выводу коксовых батарей на горячую консервацию и с последующим вводом их в эксплуатацию» № 06-91к.
129. Дослідження та розробка нетрадиційних методів підготовки слабоспівного вугілля для складання шихт до процесу коксування (Фонд. НМетАУ, № Б203010011))/ Науково-технічна анотація: НМетАУ. –Дніпропетровськ. 2012. – 51с.
130. Скляр М.Г. Интенсификация коксования и качество кокса/ М. Г. Скляр – М.: Металлургия, 1976. – 255с.

- 131.** Старовойт А.Г. Исследование процесса микроволнового воздействия на слабоспекающиеся газовые угли/ Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Кокс и химия. – 2010. – №9. – С.2-4.
- 132.** Будівництво УСГК для коксової батареї №11 IISCO Steel Plant (Індія). Оптимізація витрат інертного газу для підвищення властивостей доменного коксу. (державна реєстрація № 0109U008332)/ Науково-технічний звіт: проектний інститут «ГИПРОКОКС». Харків. 2010. –45с.
- 133.** Старовойт М.А. Исследование взаимного влияния углей низкой стадии метаморфизма в процессе пиролиза/ М. А. Старовойт, Е. И. Малый //Конкурс научно-технических работ молодых специалистов института ГИПРОКОКС 21-24 декабря 2010г.: программа докладов. –Харьков, проектный институт «ГИПРОКОКС», – 2010.
- 134.** Малый Е.И. Снижение сернистости кокса за счет увеличения доли термически подготовленного газового угля в составе шихты для коксования/ Евгений Иванович Малый // Кокс и химия. – 2014. – №5. – С.17-19.
- 135.** Малый Е.И. Модификация слабоспекающегося угля для дальнейшего его использования в составе шихты для коксования / Евгений Иванович Малый // Кокс и химия – 2014. – №3. – С. 2-5.
- 136.** Филатов Ю.В. Опыт производства доменного кокса улучшенного качества из украинских углей и использование его в доменной печи с применением ПУТ/ Ю.В. Филатов, Б.П. Крикунов, А.И. Гордиенко// Углекимический журнал. – 2007. – №5-6. – С. 11-18.
- 137.** Буга И.Д. Опытные доменные плавки на коксе с улучшенной реакционной способностью/ И.Д. Буга, П.Н.Бондарчук [и др.] // Углекимический журнал. – 2006. – №3-4. – С. 22-29.
- 138.** Фоменко А.П. Опытная доменная плавка на коксе улучшенного качества ОАО «Запорожжкокс»/ А.П. Фоменко, В.И. Набока [и др.] // Кокс и химия -2009. –№3. –С.17-23.

- 139.** Опыт освоения и оптимизации технологии на доменной печи №5 Енакиевского металлургического завода // Бюл. Черная металлургия. – 2008. – №11. – С.11-17.
- 140.** Мучник Д.А. Теория и техника охлаждения кокса/ Д.А. Мучник, Ю.С. Постольник – К.: Вища школа, 1979. – 158с.
- 141.** Старовойт А.Г. Теоретические основы и разработка высокоэффективной технологии сухого тушения кокса: диссертация на соискание ученой степени: д-ра. тех. наук: спец. 05.17.07./ А.Г. Старовойт. – Днепропетровск: НМетАУ. 1989. – 408с.
- 142.** Ковалев Е.Т. Теория и практика производства доменного кокса высокого качества из трамбованных шихт пониженной спекаемости / Е.Т. Ковалев, Ю.С. Васильев и др.// УглеХимический журнал. – 2009. – №3-4. – С. 24-30.
- 143.** Золотарев И.В. Модернизация тушильных башен коксового цеха для создания условий регулирования процесса тушения кокса/ И.В. Золотарев, С.С.Педченко [и др.] // Углехимический журнал. – 2007. – №5. – С.43-47.
- 144.** Золотарев И.В. Исследование состава водяного пара, образующегося при мокром тушении кокса/ И.В. Золотарев, С.С. Педченко [и др.] // Углехимический журнал. – 2007. – №6. – С.41-45.
- 145.** Тамко В.А. Влияние внепечной обработки доменного кокса водными растворами неорганических веществ на его качественные показатели/ В.А. Тамко, И.В. Золотарев, Е.И. Збыковский [и др.] // ХТТ. 2010. – №1. – С.15-18.
- 146.** Буланов Е.А. Прогноз прочности доменного кокса сухого и мокрого тушения/ Е.А. Буланов, В.С. Блохин [и др.] // Кокс и химия. – 2002. – №1. – С.13-16.
- 147.** Золотарев И.В. Усовершенствование технологии послепечной обработки кокса для улучшения его качества: диссертация на соискание ученой степени канд. техн .наук: спец. 05.17.07./ И.В. Золотарев. –Донецк: ДНПУ. 2011.-180с.

- 148.** Золотарев И.В. Эффективность использования доменного кокса улучшенного качества (КД-1у) ЗАО «Макеевский металлургический завод»/ И.В. Золотарев, П.Ю.Горанский, Г.Ф. Боровиков [и др.] // Углекимический журнал. – 2007. – №7. – С.36-43.
- 149.** Лазаренко А.Я. Получение доменного и недоменного кокса из шихт с добавками магнетита / А.Я.Лазаренко, А.Г.Старовойт, В.М. Егоров, С.И. Кауфман // Теория и практика металлургии. – 2000. – № 2. – С. 40 – 45.
- 150.** Шихта для получения металлургического кокса: А.с. 941393 СССР, МКИ С 10 В 57/04 /Толочко А.И., Свищев Н.И., Ковтун К.А. и др. (СССР).– 2809688; Заявлено 23.08.79; Открытия и изобретения.– 1982.– Вып. 25. –С.135.
- 151.** Малый Е. И. Исследование взаимодействия углей разной стадии метаморфизма в процессе совместного коксования по технологии заводов без улавливания летучих продуктов/М. А. Старовойт, Е. И. Малый // Всеукраїнська науково-технічна конференція «Молода академія 2011» Т-2.: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 18-19 травня 2011р.: тези доповідей.– Дніпропетровськ, НМетАУ 2011 – С.57.
- 152.**Westbrook R. W. «Heat recovery coke making at Sun Coke company», presented at 1998 Annual AISE convention, Pittsburgh PA.
- 153.**Ellis A. R., Schuett K. J., Thorley T., Valia H. S. «Heat recovery cokemaking at Indiana Harbor Coke Company - an historic event for the steel industry» ISS Iron Making Conference Proc., Vol. 58, 1999, pp 173 - 185.
- 154.**Walker D. N. «High CSR coke from non-recovery cokemaking process» 3 International Cokemaking Conference, Ghent Belgium, September 1996.
- 155.** Ellis C. E., Pruitt C. W., Ball M. A. «Coal blend testing at Jewell's non-recovery coke ovens», presented at 2000 AISE annual convention, Chicago, Illinois, September 2000.
- 156.** Arendt Dr. P., Kuhl Dr. H., Huhn Dr. F. «Cracking reactions in coke ovens and their importance for coke quality», presented at Kokereitechnik, Hauc der Technik, Essen Germany, may 2000.

- 157.** Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых/ М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюнников -2-е изд., перераб. И доп. – К.: Вища школа, 1985. – 247с.
- 158.** Старовойт А.Г. Термическая подготовка газовых углей /А.Г.Старовойт, Е.И. Малый// Metallургическая и горнорудная промышленность, – 2009. – №4. – С.21-23.
- 159.** Малый Е.И. Исследование влияния полидисперсных систем ароматического состава на формирование «углеродистого тела» кокса/ Малый Е.И.// Metallургическая и горнорудная промышленность, – 2007. –№5. –С.15-20.
- 160.** Старовойт М.А. Исследование влияния продуктов пиролиза угля марки ДГ на формирование углеродистого тела кокса из газового угля /М. А. Старовойт, Е. И. Малый // Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетиці 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010 – С.27-29
- 161.** Старовойт М.А. Исследование взаимодействия углей низкой степени метаморфизма при термическом воздействии/ Старовойт М.А., Малый Е.И.// Черная металлургия 2010. –В 7 –С.35-39.
- 162.** Старовойт А.Г. Процесс коксообразования в условиях сжигания летучих продуктов над угольной загрузкой /А.Г.Старовойт, С.И. Пинчук, Е.И. Малый, М.А. Старовойт // УглеХимический журнал 2011.-№1-2.-С.36-41
- 163.** Сысков К.И. Термоокислительное коксование углей/ К.И.Сысков, О.Н. Машенков – М.: Металлургия, 1973. – 176с.
- 164.** Старовойт А.Г. Исследование модификации слабоспекающихся углей в процессе термоокислительного коксования/А.Г.Старовойт, С.И. Пинчук, Е.И. Малый, М.А. Старовойт// Угلهхимический журнал –2011. –№3-4. –С.51-55.
- 165.** Е.И. Малый Исследование взаимодействия углей низкой стадии метаморфизма в процессе коксования/Е.И. Малый, А.С. Коверя, М.А. Старовойт// Кокс и химия – 2010. –№8. – С.25-28.

- 166.** Гагарин С.Г. Концепция самоассоциированного мультимера в строении угля/ С.Г. Гагарин, А.А. Кричко // ХТТ. – 1984. – № 4. – С.3-8.
- 167.** Гагарин С.Г.Современные представления о химической структуре углей/ С.Г.Гагарин, Г.Б. Скрипченко // ХТТ. – 1986. – № 3. – С.3-14.
- 168.** Кричко А.А. Мультимерная теория строения высокомолекулярного органического топлива/ А.А. Кричко, С.Г. Гагарин, С.С. Макарьев // ХТТ – 1993. – № 6. – С.27-41.
- 169.** Гагарин С.Г. Расчет свойств углей ряда метаморфизма на основе структурно-химической модели органической массы/ С. Г. Гагарин, А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин // ХТТ. – 1995. – № 3. – С.18-27.
- 170.** Гюльмалиев А.М. Математическое моделирование структуры и свойств углей/ А.М. Гюльмалиев, Т.Г. Гладун, А.Л. Бровенко, Г.С. Головин // ХТТ. – 1996. – № 3. – С.45-54.
- 171.** Питюлин И.Н. Научно-технологические основы создания каменноугольных углеродсодержащих материалов для крупногабаритных электродов// Харьков 2004. – 480с.
- 172.**Привалов В.Е. /Каменноугольный пек// В.Е. Привалов, М.А. Степаненко – М.: Металлургия 1981. – 208 с.
- 173.** Мочалов В.В О пластификации каменноугольных электродных пеков/ В.В Мочалов, В.К Попов, Н.Д Русьянова и др. // Кокс и химия. 1985. – № 10. – С. 35-40.
- 174.**Фиалков А.С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов. – М.: Металлургия. 1965. – 288 с.
- 175.** Денисенко В.И. Взаимосвязь свойств каменноугольных пеков и коксов из них/В.И.Денисенко, А.Н.Чистяков, С.И. Чалик и др. // Цветные металлы. – 1984. – №5. – С. 50-58.
- 176.** Сидоров О.Ф. Проблемы сертификации качества электродного пека / Сидоров О.Ф. // Кокс и Химия. – 2005. – № 1. – С. 25-28.

177. Мариич Л.И. Исследование состава и структуры каменноугольного пека методом газовой хроматографии / Л.И. Мариич, С.М. Жаботинская // Кокс и химия. – 1986. – № 10. – С. 33-38.
178. Чистяков А.Н. Химический состав каменноугольных пеков/ А.Н.Чистяков, В.И.Денисенко // Химия твердого топлива. – 1982. – № 5. – С. 82-87.
179. Санников А.К. Исследование в области переработки каменноугольного пека как связующего при производстве углеграфитовых материалов: Автореф. дис. канд. тех. наук. – Свердловск. 1970. – 29с.
180. Селиверстов М.Н. К оценки структурных параметров каменноугольного пека/ М.Н.Селиверстов, Н.А. Лапина //Химия твердого топлива. –1989. – №2. –С. 25-28.
181. Клешня Г.Г. Проблемы современного отечественного производства электродного каменноугольного пека / Г.Г.Клешня, Ф.Ф.Чешко, И.Н.Питюлин // Углекимический журнал. – 2006. – № 5-6.
182. Федосеев С.Д. Обработка каменноугольного пека с целью снижения фракций нерастворимых в хиолине/ С.Д.Федосеев, Л.Ф. Андросенко, В.А. Рабизов // Перспективы использования угля и продуктов его переработки в народном хозяйстве: Тез. докл. I Респ. конф, – Донецк. 1985. – С. 16-17.
183. Бабенко Э. А., Зеленкин В.Г., Сухоруков И.Ф. Исследование свойств и разработка способов получения сырья для электродной промышленности. / Э. А. Бабенко, В. Г. Зеленкин, И. Ф. Сухоруков. М.: Цветметинформация, 1968. – 48 с.
184. Клешня Г.Г. Производство добавок к каменноугольному пеку на основе вторичных смолистых продуктов КХП / Г. Г. Клешня, Ф. Ф. Чешко // Экологические проблемы индустриальных мегаполисов: материалы V межд. научно-практич. конф., 21-23 мая 2008 г. – Донецк-Авдеевка, 2008. – 297 с.
185. Каулін В.Ю. Модифікація кам'яновугільного пеку активними добавками з метою отримання пекокомпозиту: диссертация на соискание ученой степени канд.техн.наук: спец. 05.17.07./ В. Ю.Каулін. –Красноармійськ: ДНТУ. 2015. – 145с.

- 186.** Старовойт А.Г. Модификация каменноугольного пропиточного пека добавками коксохимического происхождения/ А.Г. Старовойт, А.Г. Гриншпунт, Е.И. Малый (Отчет № Х203010014)// Днепропетровск 2005. – 56 с.
- 187.** Стехун А.И Производство электродного кокса с вовлечением тяжелой смолы пиролиза на Херсонском НПЗ/ А.И Стехун, Р.Х.Садыков, И.Р. Хайрулдинов и др./Исследование и применение продуктов переработки тяжелых нефтяных остатков. Труды БашНИИ НП. –Вып.29. –1990. –С. 8-14.
- 188.** Старовойт А.Г. Оптимизация свойств каменноугольных пеков для электродного производства/А.Г.Старовойт, Е.И. Малый // Кокс и химия. –2007. – № 10. – С. 39-43.
- 189.** Starovoit A. Reserch of polymeric additive influence of organic composition on thermochemical conversion of carbon masses/ Starovoit A., Maliy E.// Chemistry & Chemical Technology –2008 –V2 N1. –С.65-69
- 190.** Лукьяненко Л.В. Изменение концентрации парамагнитных центров в пеке в процессе его карбонизации/ Л.В.Лукьяненко, В.И.Рыбаченко, Л.Д.Гончарова и др.// Химия твердого топлива. – 1976. – №6. – С. 79 -81.
- 191.** Бейлина Н. Ю. Модификация пеков / Н. Ю. Бейлина, Д. В. Островский, В. С. Островский // ХТТ – 2002. – №6. – С. 62-73.
- 192.** Старовойт М.А. Термоокислительное коксование слабоспекающихся углей для неоменного производства/ М. А. Старовойт, Е. И. Малый //Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: VI міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 25-28 квітня 2012р.: тези доповідей. –Львів, НУ«Львівська політехніка», – 2012. – С. 154.
- 193.** Кашкуль В.В Использование карбидсодержащих отходов для повышения качества электродной массы/ В.В. Кашкуль, А.Г. Гриншпунт // Тез. Докл. – Пятой республ. научи. конф. Ферросплавщиков Украины. Днепропетровск, 1982. – С 107.
- 194.** Лапина Н. А. О механизме структурных изменений каменноугольного пека в процессе его термообработки / Н. А. Лапина, Т. В. Бегаль, В. С. Островский // Химия твердого топлива. – 1974. – №3. – С. 96-99.

- 195.** Лапина Н. А. Влияние некоторых органических соединений на технологические характеристики пека как связующего / Н. А. Лапина, Н. Ю. Бейлина, Н. С. Стариченко, В. С. Островский // VI Всесоюз. научно-техн. конф. электродной промышленности: тезисы докл. Челябинск: Южно-Уральское изд-во, 1988. – Вып. 6. – С. 20-21.
- 196.** Лапина Н. А. Изменение адгезионных свойств пеков под воздействием органических соединений / Н. А. Лапина, Н. С. Стариченко, Н. Ю. Бейлина, В. С. Островский //ХТТ – 1988. – №5. – С. 116-121.
- 197.** Чешко Ф.Ф. Исследование и разработка способов направленного формирования свойств каменноугольных пеков различного назначения: Дис. канд. техн. наук: 05.17.07 / Украинский гос. научно-исследовательский углехимический ин-т (УХИН). - Х., 1997. - 195с.
- 198.** Клешня Г.Г. Проблемы современного отечественного производства электродного каменноугольного пека / Г.Г.Клешня, Ф.Ф.Чешко, И.Н.Питюлин // Углехимический журнал. – 2006. – № 5-6. – С. 63-67.
- 199.** Крутько І.Г. Вплив хімічних добавок на груповий склад кам'яновугільного пеку/ І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін// Наукові праці ДОННТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2009. -№12(144). –С.127-131.
- 200.** Наукові основи і технологія переробки високо киплячих фракцій кам'яновугільної смоли з одержанням поліциклічних вуглеводнів: Монографія / Є.Т. Ковальов – Харків: Контраст. 2001. – 216с.
- 201.** Хигаси К. Квантовая органическая химия/ К Хигаси, Х Баба, А Рембаум// – М.: Мир. 1967. – 400 с.
- 202.** Гоголева Т.Я. Химия и технология переработки каменноугольной смолы/ Т.Я. Гоголева, В.И.Шустиков // – М.: Металлургия, 1992. – 256 с.
- 203.** Starovoit A. Mechanisms of thermal preparation in gas-coal electromagnetic field / Starovoit A., Chemtrinskii M., Malyi E.// Chemistry & Chemical Technology – 2014 – N4. –С.65-69.
- 204.** Красюков А.Ф. Нефтяной кокс / А.Ф. Красюков– М.: Госгортехиздат. 1963. – 165с.

- 205.** Malyi E. Research of features modification for electrode pitch by carbohic acid/ Malyi E, Chemerinskii M, Holub I., Starovoyt M // *Coke and Chemistry*, 2017. -№ 1. s 39-43
- 206.** Малий Є.І. Розробка технологічних підходів модифікації електродних пеків для виробництва вуглецевих мас: автореферат дисертації на здобуття наукового ступеню канд.техн.наук: спец. 05.17.07./ Є.І.Малий. – Харків: УХИН. 2007. -20с.
- 207.**Грязнов Н.С. Основы теории коксования/ Н.С. Грязнов – М.: Металлургия. –1976. – 312с.
- 208.**Чешко Ф.Ф. Влияние масштабного фактора на термохимические превращения компонентов каменноугольной смолы / Федор Федорович Чешко // *Углекимический журнал*. – 2010. – № 1-2. – С. 61-67.
- 209.**Ковалев Е.Т. О пиролизованности каменноугольной смолы/ Е.Т. Ковалев, В.И. Шустиков, В.М. Ефименко [и др.] // *Кокс и химия*. – 1988. – № 1. – С. 30-33.
- 210.** Скляр М.Г. Пути изучения механизма термохимических превращений углей / М.Г. Скляр, М.В.Лурье// *Теория и практика подготовки и коксования углей: Науч.тр.УХИН*. – М.: Металлургия, 1976. – С 44-54.
- 211.** Гусак В.Г. Оптимизация угольной сырьевой базы для получения кокса рядового и улучшенного качества. / Гусак В.Г., Гаврилюк В.И., Магомедов М.С., Пастернак А.А., Ковалев Е.Т., Дроздник И.Д. // *Углекимический журнал*. – 2013. – № 5. – С. 8-14.
- 212.** Пудак А.И. Освоение технологии коксования на коксовой батарее №1-бис Мариупольского коксохимического завода/А.И. Пудак, О.И.Литвинов, В.В.Олейников//*Кокс и химия* – 1991. – №9. –С.15-19.
- 213.** Хон Г. Новейшие течения в области коксования/ Хон Г. – Х.: ОНТВУ «КОКС і ХЕМІЯ», 1932. – 160с.
- 214.** Fischer F, Gluud W, *Ges.Abhandl. Kenntnis Kohle*, 1, (1915-1916) 54 – 63.
- 215.** Lierng F.,*Z. angew. Chem.*, 35, (1922) 264 – 268.

216. Никольский Н.А. Свойства каменных углей и процесс образования кокса /Никольский Н.А., Степаненко М.А. //ХТТ.– 1937.– №1. – С. 28-32.
217. Ольферт А.И. Влияние углеводородных веществ на выход и свойства продуктов термической деструкции спекающихся углей/ А.И. Ольферт, А.Ю. Фесенко, Ю.Б. Бирюков, М.В. Катков // Кокс и химия – 1986. – №11. – С.9-13
218. Radenovich A. Pyrolysis of coal / A.Radenovich // Kem. Ind. – 2006. – № 55 (7-8). – P. 311-319.
- 219.Скрипченко Н.П. Некоторые особенности термохимических превращений малопиролизованных смол при формировании пека / Н.П.Скрипченко, Л.П.Банников, Ф.Ф.Чешко, В.И.Шустиков, Э.Е.Прохач // Угلهхимический журнал. – 2011. – № 1-2. – С. 65-74.
220. Клешня Г.Г.Модификация свойств электродных пеков-связующих на основе каменноугольных смол низкой степени пиролизованности: диссертация на соискание ученой степени канд.техн.наук: спец. 05.17.07./ Г.Г. Клешня– Харьков: УХИН. 2010. -161с.
221. Скрипченко Н. П. Технологические основы совершенствования процесса производства каменноугольного пропиточного пека: диссертация на соискание ученой степени канд.техн.наук: спец. 05.17.07./ Н.П.Скрипченко. – Харьков: УХИН. 2011. -169с.
222. Чешко Ф.Ф. Розвиток теоретико-технологічних основ виробництва кам'яновугільного електродного пеку з смол різної піролізованості: дисертація на здобуття наукового ступеня доктора техн.наук: спец. 05.17.07./ Ф.Ф. Чешко. – Харьков: УХИН. 2014. -469с.
223. Химический потенциал твердого топлива: Монография/ В.Д.Барский, Г.А.Власов – Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2014. – 568 с.
- 224.Ястжембски Е. Исследование превращений ароматических углеводородов в коксе на примере совместного пиролиза антрацена и фенантрена/ Е.Ястжембски, К. Кубица, З. Стомпель // Кокс и химия. – 1986. – № 5. – С. 27-30.

- 225.** Шуткова С.А. Исследование надмолекулярной структуры наночастиц нефтяных асфальтенов/ С.А.Шуткова и [др.]//Башкирский химический журнал 2012. –Т19. №4 – С. 220-226.
- 226.** Акбарзаде К. Асфальтены: проблемы и перспективы [Электронный ресурс]/Камран Акбарзаде// Schlumberger/ - Режим доступа: <http://www.slb.ru/user/file/Oilfield%20Review/2007/summer/3%20Asphaltenes.pdf/>.
- 227.** Мариич Л.И Исследование состава и структуры каменноугольного пека методом газовой хроматографии/ Л.И Мариич, С.М.Жаботинская// Кокс и химия. – 1986. – № 10. – С. 33-38.
- 228.** Старовойт А.Г. О природе развития давления угольной загрузки/А.Г.Старовойт, А.С. Коверя// Углекимический журнал – 2013. – №1-2. – С.37-39.
- 229.** Пинчук С.И. Основы научных исследований и организация эксперимента/ Пинчук С.И. – Днепропетровск. – НметАУ. 2000. – 62 с.
- 230.** Винарский М.С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях/ М.С. Винарский, М.В.Лурье – Киев.: Техніка. 1975. – 168 с
- 231.** Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей / Т.А. Кухаренко – М.: Госгортехиздат. 1960. – 328с.
- 232.** Старовойт А. Г. Модернизированный аппарат для определения динамики давления расpiration и пластических свойств углей и шихт/ А. Г. Старовойт, А. С. Коверя // Кокс и химия. – 2008. – № 2. – С. 15-23
- 233.** Малий Є.І. Модифікація вугілля і вугільної шихти для підвищення якості коксу як доменного палива / Є.І.Малий, М.А.Старовойт // Углекимический журнал. – 2013. – № 3-4. – С. 8-16.
- 234.** Скрипченко Г.Б Надмолекулярная организация в углях и продуктах их термической обработки/ Г.Б Скрипченко //ХТТ – 1994. –№6. – С.16-27.
- 235.** Медведев К.П. Строение органической массы каменных углей/ К.П. Медведев// Кокс и химия – 1960. –№3. – С.8-13.

- 236.** Гюльмалиев А.М. Обобщенная модель структуры органической массы угля/ А.М.Гюльмалиев, Г.С.Головин, Т.Г.Гладун,С.М.Скопенко// ХТТ – 1994. –№4-5. – С.14-27.
- 237.** Литвиненко М.С. Химические продукты коксования/ М.С. Литвиненко – Киев.: Техника, 1974. – 220с.
- 238.** Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса. Сообщение 1. Экспериментальная часть /А.Г.Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский// Угলেখимический журнал – 2012. – №1-2. – С.9-14.
- 239.** Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволновых воздействий на выход основных продуктов коксования из газовых углей / А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский // Угলেখимический журнал. – 2009. – № 3-4. – С. 54-56.
- 240.** Старовойт А.Г. Исследование процесса микроволнового воздействия на слабоспекающиеся газовые угли/ А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Кокс и химия. – 2010. – №9. – С.2-4.
- 241.**Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволнового воздействия на подготовку газовых углей к процессу коксования / А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский // Стратегия качества в промышленности и образовании: V междунар. конф., 6-13 июня 2009 г.: материалы. – Варна, 2009. – Т. 1. – 427-428.
- 242.** Чемеринский М.С. Усовершенствование способов подготовки угольных шихт для процесса коксования/ М.С.Чемеринский, А.Г.Старовойт, Е.И.Малый // Кокс и химия. – 2012. – № 7. – С. 26-29.
- 243.** Кривонос В.В. Освоение технологии трамбования на Алчевском КХЗ с использованием углей Украины и России/ В.В. Кривонос, Ю.С. Васильев, И.Д.Дроздник [и др.] // Угলেখимический журнал. – 2009. – № 5-6. – С. 85-89.
- 244.** Соловьев М.А. Технологическая инструкция ТИ-51229-КХ-4-06./ М.А. Соловьев, Л.А.Сердюкова//ПАО «АЛЧЕВСККОКС». – 2006. – 52с.
- 245.** Старовойт А.Г. Модифицирование угольной шихты в камере коксования/ А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский, М.А.Старовойт, В.В.Кривонос, А.Б.Данилов, М.А.Соловьев // Кокс и химия. – 2013. – № 5. – С. 2-5.

- 246.** Федосеев С.Д. Полукоксование и газификация твердого топлива / С.Д. Федосеев, А.Б. Чернышов // – М.: ГОСГОРТЕХИЗДАТ. 1960.–330с.
- 247.** Угли для коксования и пылеугольного топлива: Монография/ И.Д.Дроздник, А.Г.Старовойт, В.Г.Гусак [и др.] – Харьков: ИПЦ «Контраст», 2011. – 188 с.
- 248.** Michael P. Barkdoll, Westbrook R. W. "Consistent coke quality from Sun Coke Company's heat recovery coke making technology", "Coke Summit" 2000, Pittsburgh PA., USA, October 15-17, 2001.
- 249.** Walker D. N. «Sun Coke responds to blast furnace coke needs», presented at Gorham/Intertech Coke Outlook 1999 Crisis or Opportunity, New Orleans, Louisiana, February 1999.
- 250.** Knorr E., Carter W., Chaubal P., Moore J., Randae M., Valia H., Zuke D. «Transition of Ispat Inland № 7 blast furnace from conventional to heat recovery coke», presented at the 4 European coke and iron making congress, Paris, France, June, 2000.
- 251.** Ресурсозберігаючі технології металургійного виробництва на основі використання українського вугілля: Монографія/ С.Л.Ярошевський, А.В.Ємченко, І.В.Шульга, А.Г.Старовойт [и др.] – Харків: ИПЦ «Контраст», 2012. – 204 с.
- 252.** Воздействие СВЧ-излучения на угольный слой в условиях несимметричного теплоотвода / В.В. Саломатов, В.А. Карелин, С. Э. Пащенко и др. // Ползуновский весник. – 2016. - №2. – С. 213-216.
- 253.** Тымчик А.В. Нагрев частиц угольной пыли плазмой СВЧ-разряда / А.В. Тымчик, Н.А. Сафонов // Проблемы машиностроения. 2014.-Т17. - №1.

ДОДАТКИ

Додаток А.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи

Директор



Ю.С. Проїдак

2012 р.



Є.Т.Ковальов

03 2012 р.

АКТ

щодо проведення дослідних випробувань

Співробітниками кафедри металургійного палива і відновників Національної металургійної академії України (НМетАУ) та Українського державного науково-дослідного вуглехімічного інституту (УХІН) була проведена сумісна робота, яка спрямована на встановлення впливу внесення у склад шихти термічно підготовленого вугілля марки «Г» з використанням мікрохвильового випромінювання на властивості отриманого коксу. Основні технологічні властивості вугільних концентратів та вугільних шихт наведено у таблиці А.1.

Таблиця А.1.

Технологічні властивості вугільних концентратів

Варіант, № п/п	Технічний аналіз, %		
	Зола, %	Сірка, %	Вихід летких, %
1	9,4	0,65	38,1
2	8,8	0,66	38,1
3	6,7	2,09	30,8
4	6,8	2,00	31,2

В лабораторії УХІНу проводили коксування газового вугілля (варіант 1) і термічно підготовленого газового вугілля у мікрохвильовій печі (варіант 2) та вугільні шихти складом Ж – 30%, К – 20%, Г – 35 %, ПС – 15% (варіант 3,4) у варіанті 4 замість газового вугілля використовували термічно підготовлене. Сам процес відбувався у печі "Серіка" з масою завантаження 4 кг до кінцевої температури 1050 - 1100 °С.

Параметри обробки вугілля в НВЧ-печі при її потужності 750 Вт і частоті хвилі 2450 МГц були наступними: для газового вугілля крупністю 3-6 мм тривалість обробки становила 400 с в середовищі інертного газу. Після закінчення періоду ізотермічної витримки пробу охолоджували до температури навколишнього середовища без доступу повітря. Результати проведених випробувань зведені у таблиці А.2.

Таблиця А.2.

Характеристика коксів отриманих в лабораторії УХІНу

Варіант, № п/п	Технічні показники, %			Вихід та міцність коксу, %					Абразивна твердість по Гінзбургу, мг	Структурна міцність по Грязнову, %	Питомий електроопір, Ом·см	Дійсна густина, г/см ³	Уявна міцність, г/см ³	Пористість, %
	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	B _K	K ₅₀	Π ₄₀	Π ₂₅	И ₁₀						
1	13,4	0,65	0,8	66,8	99,6	52,7	65,2	25,2	70	59,5	3,6	1,708	0,769	55,0
2	13,0	0,66	0,5	68,4	83,3	12,3	42,4	35,8	70	61,2	3,2	1,728	0,813	53,0
3	8,9	1,80	0,8	76,4	90,7	63,7	84,7	11,8	85	59,9	3,0	1,630	0,877	46,2
4	8,8	1,79	0,6	77,0	90,1	71,4	87,5	9,4	90	63,4	2,9	1,668	0,889	46,7

ВИСНОВКИ

1. В процесі проведених досліджень було припущено, що термічна підготовка газового вугілля в мікрохвильовому полі супроводжується частковою гідрогенізацією, яка обумовлює зміну виходу газоподібних продуктів коксування, і так само забезпечує утворення більш досконалої коксової структури, що чітко відображається на його якісних показниках.

2. На базі проведених лабораторних досліджень встановлено, можливість використання термічної підготовки малометаморфізованого вугілля у мікрохвильовому полі як спосіб розширення сировинної бази коксування для отримання коксу необхідної якості із шихт з великим вмістом слабоспінливого газового вугілля.

3. Встановлений позитивний вплив термічної підготовки слабоспінливого газового вугілля у мікрохвильовій печі, дає можливість використовувати як технологічний прийом спрямованого регулювання термопластичних властивостей малометаморфізованого вугілля з використанням нетрадиційної мікрохвильової енергії.

Від УХІНу:

Зам. директора з наукової роботи

Ю.С. Васильєв

Зав. вугільного відділу

І.Д. Дрозднік

Від НМетАУ:

Керівник роботи

А.Г. Старовойт

Старший науковий співробітник

Є.І. Малий

Науковий співробітник

М.С. Чемеринський

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи



Ю.С. Проїдак

«24» 2012 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор

ПАТ «АЛЧЕВСЬККОКС»



В.В. Кривоніс

«24» 2012 р.

АКТ

щодо проведення дослідно-промислових випробувань

Відповідно з планом сумісної роботи коксохімічного підприємства ПАТ «АЛЧЕВСЬККОКС» та Національною металургійною академією України (НМетАУ) були проведені дослідження щодо отримання в промислових умовах модифікованого трамбованого коксу.

Для здійснення поставленої мети за обраним напрямом досліджень були використані вугільні концентрати, що наведені у табл. Б.1.

Разом з співробітниками центральної заводської лабораторії ПАТ «АЛЧЕВСЬККОКС» та кафедри металургійного палива і відновників НМетАУ був визначений оптимальний склад вугільної шихти для проведення дослідно-промислових випробувань (табл. Б.2).

У якості модифікатора використовували слабоспільне малометаморфізоване газове вугілля, характеристика якого наведена у таблиці Б.3.

Таблиця Б.1.

Характеристика вугільних концентратів

№	ЦЗФ	Марка	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Петрографічний склад, %					Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %						
														Марки вугілля, умовно відповідає стадіям метаморфізму вітриніту:						
			Зола, %	Сірка, %	Вихід летких, %	Усадка	Товщина пластичного шару	Vt	L	I	Sv	ΣOK	R ₀	Д	ДГ	Г	Ж	К	ПС	П
1	Комсомольська Павлоградвугілля	Г	10,4	1,70	31,7	48	14	61	14	25	0	25	0,72	1	9	86	3	—	1	—
2	Комсомольська ш. Півд. Донбас	Г	6,3	1,21	34,5	53	12	62	10	28	0	28	0,83	1	6	68	23	1	1	—
3	Комсомольська шУкрвуглестрой	Г	7,5	1,21	33,8	44	13	73	11	16	0	16	0,97	—	9	50	23	3	10	5
4	Mountain	-	7,8	1,06	33,9	39	20	80	4	16	0	16	0,91	—	—	43	57	—	—	—
5	Червоноліманська	Ж	8,1	2,09	31,7	48	20	93	0	7	0	7	0,99	—	1	17	80	2	—	—
6	Вузловська	ОС	8,3	2,22	15,2	0	9	89	1	10	0	10	1,63	—	—	—	—	6	57	37
7	Каро	КС	8,6	0,51	21,0	46	8	45	0	55	0	55	1,15	—	3	63	33	1	—	—
8	Анжерська	КС	10,9	0,46	17,9	49	9	29	0	71	0	71	1,25	—	—	3	30	55	10	2

Таблиця Б.2.

Властивості малометаморфізованого слабоспівливого вугілля

ЦЗФ	Марка	Технічний аналіз, %			Пластометрічні показники, мм		Петрографічний склад, %					Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %				
		Зола, %	Сірка, %	Вихід летких, %	Усадка	Товщина пластичного шару	V _t	S _v	F	L	ΣOK		<0,50	0,50 – 0,64	0,65 – 0,89	0,90-1,19	1,20 – 1,39
Комсомольська	Г	4,0	1,24	40,2	43	8	60	1	31	8	32	0,72	Марки вугілля, умовно відповідає стадіям метаморфізму вітриніту:				
													Д	ДГ	Г	Ж	К
													3	17	80	–	–

Таблиця Б.3.

Склад дослідно-промислової вугільної шихти

Назва підприємства	Дольова участь вугільних концентратів в шихті за відповідним номером													
	Г		Ж		К		СС		Mountain		ОС		КС	
	№	%	№	%	№	%	№	%	№	%	№	%	№	%
ПАТ«Алчевськкокс»	1	17	5	15	—	—	—	—	4	21	6	4	7	7
	2	7											8	20
	3	9												
РАЗОМ (100%):		33		15						21		4		27

Процес модифікації шихти здійснювали таким чином, газове вугілля попередньо зволожено (відповідно з технологією) до 10% у ручному режимі силами робітників коксового цеху завантажували до ТЗВМ у кількості 5% (1,8т) від сухої шихти – 1,62т.

Завантажування підтрамбовувалося до густини $1,1 \div 1,15 \text{ т/м}^3$ в процесі руху машини (ТЗВМ) до вуглезавантажувальної башти.

Після завантаження ТЗВМ вугільною шихтою з бункерів машини на трамбування її прямувало 95% або 34,7т. (31,23т сухої шихти + 10% вологи 3,47т). Процес трамбування відбувався відповідно до технологічної інструкції роботи ТЗВМ ТІ-51229-КХ-4-06.

Загальний розмір пірога (вугілля модифікатор + шихта) складав $450 \times 1530 \times 4750 \text{ мм}$ і мав густину $1,15 \text{ т/м}^3$. Отриманий трамбований пиріг завантажувався у камеру коксової печі 10-біс.

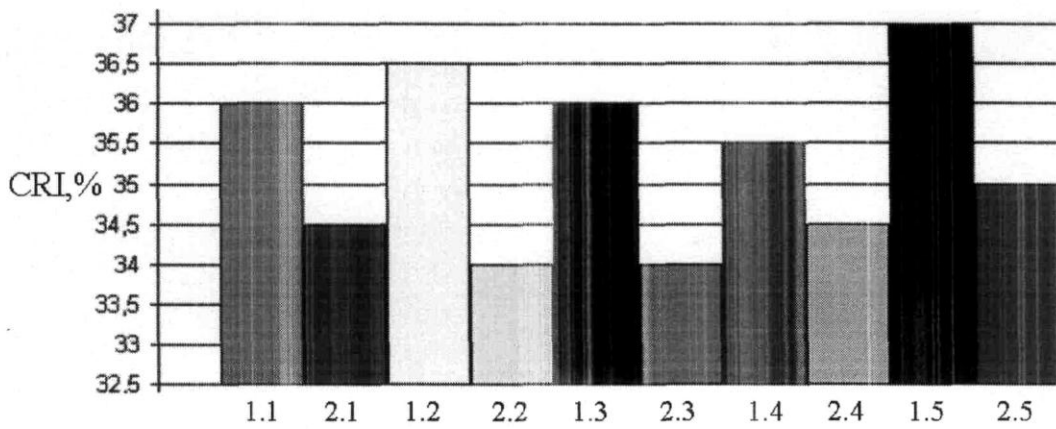
При проходженні 23 годин дослідну партію видавали з камери коксової печі та направляли на мокре гасіння. Погашений кокс вивантажувався з коксогасильного вагону на рампу. Там і відбувався відбір проб експериментальної партії коксу в кількості 500 кг. Далі загальний потік коксу поступав на сортування відповідно до регламенту підприємства.

Відібрану 500 кг експериментальну партію усереднювали та поділяли на п'ять проб по 100 кг. Після цього, кожна проба досліджувалась у центральній заводській лабораторії відділ технічного контролю підприємства та на кафедрі металургійного палива і відновників НМетАУ. Показники якості експериментального коксу та серійного були зведені в табл. Б.4 і відображені у вигляді рисунків Б.1 та Б.2.

Таблиця Б.4.

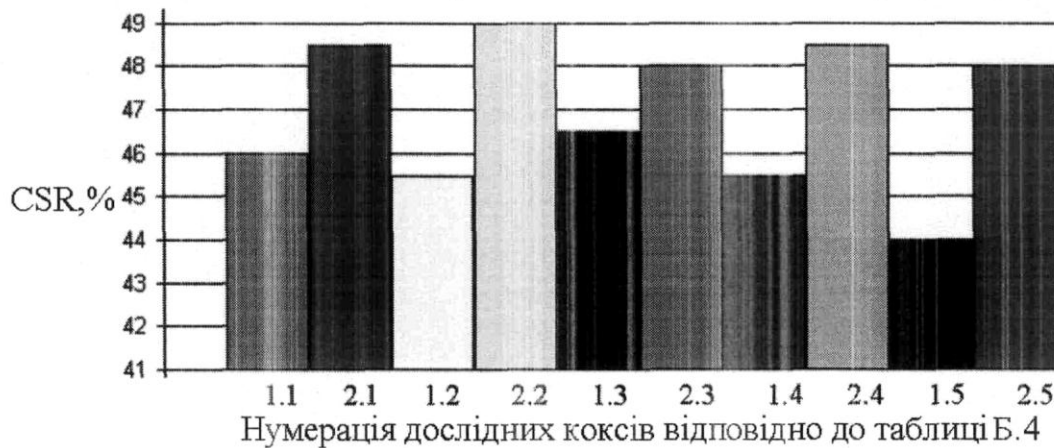
Показники експериментального коксу, відібраного з рампи

№	Технічний аналіз,%				Механічна міцність		Гранулометричний склад,%					уявна густина, г/см ³
	волога, W ^r	зола, A ^d	сірка, S ^d	вихід легких речовин, V ^{daf}	M25	M10	+80	60-80	40-60	25-40	0-25	
1	серійний											
1.1	4,2	11,9	1,00	1,00	85,7	4,9	10,5	31,8	33,0	13,0	11,7	1,20
1.2	4,1	12,0	1,00	0,80	86,4	4,8	12,0	33,4	31,5	13,1	10,0	1.05
1.3	4,3	11,5	0,95	0,80	84,9	5,4	11,5	32,2	30,2	13,8	12,3	1,15
1.4	4,3	12,1	1,20	0,75	84,5	5,3	12,5	34,0	30,3	12,7	10,5	1,20
1.5	4,1	12,0	1,30	0,70	87,0	5,1	12,0	37,1	29,0	12,4	9,5	1,15
2	експериментальний											
2.1	4,4	11,2	1,10	1,13	87,1	5,0	22,0	38,0	26,0	9,0	5,0	1,15
2.2	4,4	11,2	1,10	1,13	87,8	5,2	22,5	37,9	25,7	8,6	5,3	1.10
2.3	4,3	11,1	1,05	1,12	87,5	5,1	22,3	37,8	25,8	8,9	5,2	1,10
2.4	4,5	11,2	1,10	1,14	87,3	5,0	21,8	38,0	25,7	9,0	5,5	1,20
2.5	4,4	11,3	1,10	1,13	87,3	5,2	21,9	38,3	25,3	9,0	5,5	1,20



Нумерація дослідних коксів відповідно до таблиці Б.4

Рис. Б.1. Показник реакційної здатності коксу, CRI (%)



Нумерація дослідних коксів відповідно до таблиці Б.4

Рис. Б.2. Показник механічної міцності коксу, CSR (%)

ВИСНОВКИ

1. В процесі проведення досліджень встановили, що після сортування рампового коксу вихід крупних класів (мм): 60-80, 40-60 та 25-40 значно збільшиться в порівнянні з серійним і величина ліквідних класів коксу може зрости приблизно на 20 %.

2. Встановлено, що в процесі коксування леткі продукти піролізу слабоспівливого малометаморфізованого газового вугілля сприяють процесу модифікації трамбованої вугільної шихти обумовлюючи організацію більш досконалої структури вуглецевого тіла коксу, що у більшому ступеню проявляється на таких важливих показниках як CRI і CSR.

3. Результати дослідно-промислового випробувань надали можливість встановити модифікуючий ефект та зробити наступне теоретичне обґрунтування: за рахунок взаємодії рідкої фази з продуктами піролізу слабоспівливого малометаморфізованого газового вугілля в присутності виникаючого тиску у вугільному завантаженні полегшується протікання

усадки шихти і розширюється температурний інтервал знаходження пластичної маси в розплавленому стані. При цьому реакційні фрагменти первинних структур вугілля і летких продуктів піролізу інтенсивно взаємодіють між собою. Ця взаємодія супроводжується підвищенням частки водню в пластичній вугільній масі і сприяє розвитку гідрування вугілля. Очевидно, матеріал поверхні зерен частково розчиняється при взаємодії з парогазовою фазою і продукти піролізу проникають в глибину, приводячи при цьому до пластифікації вугільних макромолекул, що подалі відображається на структурі і властивостях отриманого коксу.

4. На базі проведених промислових досліджень встановлена можливість використання слабоспівкливого малометаморфізованого газового вугілля як модифікатора трамбованої вугільної шихти для отримання доменного коксу з підвищеними якісними показниками.

Від ПАТ «АЛЧЕВСЬККОКС»:

Головний інженер



А.Б. Данілов

Начальник виробничо-
технічного відділу



М.О. Соловійов

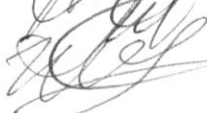
Від НМетАУ:

Керівник роботи



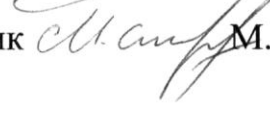
А.Г. Старовойт

Старший науковий співробітник



Є.І. Малий

Науковий співробітник



М.С. Чемеринський

Молодший науковий співробітник



М.А. Старовойт

Додаток В

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Зам. генерального директора

УНІА «УКРКОКС»

О.П.Вінник

«1» листопада 2012 р.



РОЗРАХУНОК очікуваного економічного ефекту від впровадження термічної підготовки слабоспівливого газового вугілля з використанням мікрохвильової енергії

Економічна ефективність від розроблених заходів визначається додатковим доходом, який може бути одержаний на підприємстві при впровадженні, за врахуванням додаткових витрат, які необхідні для цього.

Економічна ефективність розробленої технології термічної підготовки слабоспівливого вугілля, визначається додатковим доходом, отриманим в результаті зниження в складі вугільної шихти вугілля марки "Ж", при цьому збільшуючи вміст вугілля марки "Г" на 10%, при цьому показники (ціна-якість) отриманого коксу залишаються незмінним. Для виробництва коксу при збереженні його якості і ціни в результаті використовування додаткових операцій, потрібно витрати в основному капітальні – на додаткове устаткування: устаткування для термічної підготовки газового вугілля з використанням мікрохвильової енергії – 1 шт, стрічковий конвеєр – 3шт,

бункер для зберігання термічно підготовленої шихти – 4 шт, генератор інертного газу – 1 шт.

При введенні у склад шихти термічно підготовленого газового вугілля за рахунок жирного (10%) підвищуються якісні характеристики отриманого коксу: вихід коксу збільшується на 1,3%; збільшується вихід великих кусків коксу на 16%; відбувається підвищення структурної міцності на 2,2% і абразивної твердості на 7,5%.

Збільшення при цьому вологості коксу на 1,0 – 2,0 % в межах передбачених ТУ максимальних значень не відображається на ціні коксу. Також не відображається на ціні коксу збільшення його зольності до 0,2% в межах максимальних значень. Тоді додатковий дохід від здешевлення шихти при збереженні незмінної ціни коксу складе:

$$(1600 - 1400) \cdot 0,1 \cdot 1,3 = 26,0 \text{ грн/т,}$$

де 1600 – вартість жирного вугілля, грн / т;

1400 – вартість газового вугілля, грн / т;

0,1 – масова частка замінних вугілля, в частках одиниці;

1,3 – витратний коефіцієнт сухої шихти на виробництво сухого валового коксу, т / т;

Враховуючи, що виробництва коксу становить 83000 т/місяць, тоді річний економічний ефект використання термічної підготовки газового вугілля складе:

$$26,0 \cdot 83000 \cdot 12 - 0,15 \cdot 50000000 = 18396000 \text{ грн,}$$

де 0,15 – нормативний коефіцієнт окупності капіталовкладень;

5000000 - додаткові капітальні витрати на створення і введення в експлуатацію установки термічного підготовки газового вугілля, грн.

Таким чином, економічний ефект безпосередньо від розробленого технологічного рішення термічної підготовки газового вугілля з використанням мікрохвильової енергії може скласти при впровадженні 18396000 грн./рік.

Від УНПА «УКРКОКС»:

Головні спеціалісти:

 В.І. Горбенко
 В.В. Корсун

Від НМетАУ:

Керівник роботи

Старший науковий співробітник

Науковий співробітник

 А.Г. Старовойт
 Є.І. Малий
 М.С. Чемеринський

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи



Ю.С. Пройдак

2012 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор



Є.Т.Ковальов

2012 р.

АКТ щодо проведення дослідних випробувань

Співробітниками кафедри металургійного палива і відновників Національної металургійної академії України (НМетАУ) та Українського державного науково-дослідного вуглехімічного інституту (УХІН) була проведена сумісна робота, яка спрямована на встановлення впливу летких продуктів слабоспівного малометаморфізованого вугілля марки «ДГ» на властивості коксівного вугілля марки «Г». Основні характеристики дослідних вугільних концентратів наведені у таблиці А.1.

В лабораторії УХІНу також проводили коксування газового вугілля (варіант 1) і пошарового завантаження (варіант 2), яке складалося з 70% «Г» (верх) і 30% «ДГ» (низ) розділених в реторті вставкою з жаростійкої металевої сітки з осередками квадратного перетину 0,25 мм. Процес відбувався в 5кг печі до заданої температури 1050 - 1100 °С.

Результати проведених випробувань зведену у таблиці А.2.

Таблиця А.1.

Властивості малометаморфізованого слабоспінклого вугілля

Шахта/ ЦЗФ	Марка	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Петрографічний склад, %					Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %				
		Зола, %	Сірка, %	Вихід летких, %	Усадка	Товщина пластичного шару	Vt	Sv	F	L	ΣOK		Марки вугілля, умовно відповідає стадіям метаморфізму вітриніту:				
													>0,50	0,50 – 0,64	0,65 – 0,89	0,90- 1,19	1,20 – 1,39
Сташкова	ДП	9,8	1,02	44,2	63	6	57	-	27	16	27	0,53	31	67	2	–	–
Комсомольська	Г	4,0	1,24	40,2	43	8	60	1	31	8	32	0,72	3	17	80	–	–

Таблиця А.2.

Характеристика коксів отриманих в лабораторії УХІНУ

№	Технічні показники, %			Вихід та міцність коксу, %						Абразивна твердість по Гинзбургу, мг	Структурна міцність по Грязнову, %	Реакційна здатність по ГОСТ10089, см ³ /Г×с	Дійсна густина, г/см ³	Уявна міцність, г/см ³	Пористість, %
	A ^d	St ^d	V ^{daf}	B _к	K ₅₀	П ₄₀	П ₂₅	И ₁₀							
1	0,52	0,41	1,1	65,46	80,8	44,8	63,9	24,6	46,6	77,4	1,49	1,709	0,738	56,8	
	Г 0,52	0,52	1,2	64,48	90,0	56,0	72,9	16,4	58,3	79,3	1,33	1,727	0,787	54,4	
2	ДП 0,80	0,80	1,3	63,70	82,1	48,6	62,9	30,9	46,5	55,4	1,63	1,669	0,870	47,9	

ВИСНОВКИ

1. В процесі проведених досліджень було припущено, що леткі продукти піролізу вугілля марки «ДГ» сприяють зростанню швидкості реакцій гідрування і приводить до стабілізації частини вільних радикалів, внаслідок чого змінюються властивості пластичної маси газового вугілля, які мають визначальну дію при формуванні структури вуглецевого тіла коксу, що чітко відображається на його якісних показниках.

2. На базі проведених лабораторних досліджень встановлена можливість використання слабоспівливого малометаморфізованого вугілля марки «ДГ» у якості модифікатора коксівного газового вугілля.

3. Встановлений позитивний вплив летких продуктів піролізу слабоспівливого малометаморфізованого вугілля марки «ДГ» на коксівне газове вугілля дає можливість планувати подальше технологічне рішення відносно модифікації індивідуальної марки газового концентрату або шихти де його доля переважає.

Від УХІНу:

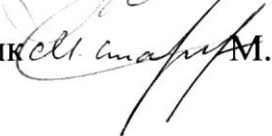
Зам. директора з наукової роботи  Ю.С. Васильєв

Зав. вугільного відділу  І.Д. Дрозднік

Від НМетАУ:

Керівник роботи  А.Г. Старовойт

Старший науковий співробітник  Є.І. Малий

Молодший науковий співробітник  М.А. Старовойт

Додаток Д

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Зам. генерального директора

УНПА «УКРКОКС»

О.П.Вінник

«14» _____ 2012 р.



РОЗРАХУНОК очікуваного економічного ефекту від впровадження технологічного прийому модифікації

Економічна ефективність від розроблених заходів визначається додатковим доходом, який може бути одержаний на підприємстві при впровадженні, за врахуванням додаткових витрат, які необхідні для цього.

Додатковий дохід виникає в результаті здешевлення шихти тобто вводиться малометаморфізоване слабоспільне газове вугілля або вугілля марки «ДГ» в кількості 5% від загальної кількості сухої шихти, що йде на коксування. Для виробництва коксу при збереженні його якості і ціни в результаті використання додаткових операцій, потрібно витрати в основному капітальні – на додаткове устаткування: дробарка молоткова – 1шт, стрічковий конвеєр – 2шт і бункер з тічкою, який необхідний для подачі вугілля-модифікатора в трамбовочну машину.

При модифікації вугільної шихти леткими продуктами піролізу малометаморфізованого слабоспільного газового вугілля в кількості 5% досягається поліпшення показників реакційної здатності коксу CRI на 1,5% і

послереакционной міцності CSR на 2,5%. Це еквівалентно використуванню 5% газового вугілля для модифікації шихти в процесі коксування.

Збільшення при цьому вологості коксу на 1,0 – 2,0 % в межах передбачених ТУ максимальних значень не відображається на ціні коксу. Також не відображається на ціні коксу збільшення його зольності до 0,2% в межах максимальних значень. Тоді додатковий дохід від здешевлення шихти при збереженні незмінної ціни коксу складе:

$$(113,8 - 55,8) \times 0,05 \times 1,42 \times 8 = 32,94 \text{ грн/т}$$

де 113,8 –заготовча вартість шихти, що поступає на коксування, \$/т;

55,8 – середня заготовча вартість малометаморфізованого
слабоспікливого вугілля марок «Г» або «ДГ», \$/т;

0,05 – масова доля використаного малометаморфізованого
слабоспікливого вугілля, в долях одиниць;

1,42 – розхідний коефіцієнт сухої шихти на виробництво валового
коксу, т/т;

8 – курс долара відносно до гривні, \$/грн.

При об'ємі виробництва коксу поліпшеної якості 70000 т/ місяць річний економічний ефект від використання вдосконаленої технології модифікації складе:

$$32,94 \times 70000 \times 12 - 0,15 \times 250000 = 27632100 \text{ грн.}$$

де 0,15 – нормативний коефіцієнт окупності капіталовкладень;

250000 – додаткові капітальні витрати на придбання додаткового
устаткування для підготовки слабоспікливого газового
вугілля до процесу модифікації шихти при коксуванні.

Таким чином, економічний ефект безпосередньо від розробленого технологічного рішення модифікації шихти продуктами піролізу слабоспівливого малометаморфізованого вугілля марок «ДГ» та «Г» може скласти при впровадженні 27632100 грн./рік.

Від УНПА «УКРКОКС»:

Головні спеціалісти:




В.І. Горбенко

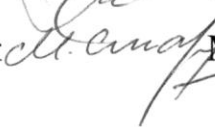
В.В. Корсун

Від НМетАУ:

Керівник роботи

Старший науковий співробітник

Молодший науковий співробітник


А.Г. Старовойт

Є.І. Малий

М.А. Старовойт

Додаток Є



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор ДП «ДПРОКОКС»

к.е.н., В.І. Рудика

2014 р.

АКТ

Використання результатів дисертаційної роботи,
виконаних доцентом кафедри металургійного палива та вогнетривів

Малим Євгеном Івановичем

Технологія модифікації вугілля, що викладена в дисертаційній роботі Малого Євгена Івановича «РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ СПОСОБІВ МОДИФІКАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГІЛЛЯ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ МЕТАЛУРГІЙНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ» на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів, що містить комплекс прогресивних та технологічних рішень, рекомендована коксохімічним підприємствам України для поліпшення якості коксу.

Рішення технічної ради ДП «ДПРОКОКС» результати дисертаційної роботи прийняті для використання при проектуванні нових, реконструкції й модернізації діючих коксохімічних підприємств і установок.

/ Головний інженер

Ю.Ю. Зінгерман

Додаток Ж



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор КХВ

ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

І.В. Романюк

« 09 » серпня 2017 р.

АКТ

**використання результатів дисертаційної роботи, виконаних
доцентом кафедри металургійного палива та вогнетривів**

Малим Євгеном Івановичем

ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» (коксохімічне виробництво) цим актом підтверджує, що результати дисертаційної роботи Малого Євгена Івановича «**НАУКОВІ ОСНОВИ СПОСОБІВ МОДИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ ТА ВУГІЛЬНИХ ШИХТ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ДОМЕННОГО КОКСУ ВИСОКОЇ ЯКОСТІ**» на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів, що містить комплекс прогресивних та технологічних розробок за рішенням технічної ради коксохімічного виробництва ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» – прийняті для використання в технології коксування трамбованої шихти.

Начальник технічного відділу КХВ
ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

Н.В. Мукіна

Додаток 3



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор

Національного університету

«Львівська політехніка»

доц. Давидчак О.Р.

«23» 12 2015 р.

**про впровадження в навчальний процес результатів наукових досліджень,
виконаних
Малим Євгеном Івановичем**

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., завідувача кафедрою хімічної технології переробки нафти і газу д.х.н., проф. Братичака М.М., д.т.н., проф. кафедри хімічної технології переробки нафти і газу Гринишина О.Б. складала акт про те, що:

- результати наукових досліджень щодо модифікації коксівного газового вугілля, виконаних к.т.н., доцентом Малим Є.І. та викладених у фахових наукових виданнях «Углекислотный журнал», «Chemistry and Chemical Technology» і доповідях на Міжнародних науково-технічних конференціях «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів 2012 р.), «Прогрес в технології переробки горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів» (м. Дніпропетровськ 2013 р.), є дуже цікавими з точки зору отриманих результатів та актуальними на цей час через обмеженість в Україні ресурсів коксівного вугілля середньої стадії метаморфізму;

- у вказаних наукових працях Малого Є.І. доведено можливість підвищення дилатометричних та пластометричних властивостей газового вугілля внаслідок його модифікування продуктами піролізу низькометаморфізованого енергетичного кам'яного вугілля. Застосування такого вугілля як компонента сировини коксування дає змогу покращити фізико-хімічні та механічні показники доменного коксу (CRI та CSR). Автор глибоко і детально вивчив зазначені питання і на підставі висунутих наукових положень та експериментальних досліджень отримав важливі практичні результати.

Вказані вище наукові розробки Малого Є.І. впроваджені у навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 8.05130105 - хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів – в теоретичних заняттях з дисципліни «Сучасні технології переробки горючих копалин» (відповідно до робочої програми: тема № 13 «Коксування» і № 14 «Технологія процесу коксування»). Загальний обсяг аудиторних годин вищевказаної дисципліни - 112, у т.ч. лекційні заняття - 48 год.

Використання результатів наукових розробок Малого Є.І. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Члени комісії

Атаманюк В.М.

Братичак М.М.

Гринишин О.Б.

Додаток І

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ «Український державний
хіміко-технологічний університет»
проф. Харченко О.В.

2014р.

АКТ

**про впровадження в навчальний процес результатів наукових
досліджень, виконаних**

**Малим Євгеном Івановичем, доцентом кафедри металургійного палива
та вогнетривів Національної металургійної академії України**

Результати наукових досліджень щодо модифікації коксівного газового вугілля продуктами піролізу вугілля з великим вмістом летких речовин, виконаних к.т.н., доцентом Малим Є.І. та викладених у фахових наукових виданнях «Углекислотный журнал», «Chemistry and Chemical Technology» і доповідях на Міжнародних науково-технічних конференціях «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості» (м.Львів 2012р.), «Прогрес в технології переробки горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів» (м.Дніпропетровськ 2013р.), є дуже цікавими з точки зору отриманих результатів та актуальними на цей час через обмеженість в Україні ресурсів коксівного вугілля середньої стадії метаморфізму.

Вказані вище наукові розробки Малим Є.І. використовуються на кафедрі хімічної технології палива ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» при читанні курсів з дисциплін «Технологія підготовки і коксування кам'яного вугілля» (для спеціальності 7.05130105 «Хімічна технологія палива та вуглецевих матеріалів») та «Технологія переробки горючих копалин» (для напряму 6.051301 «Хімічна технологія»).

Завідувач кафедри
хімічної технології палива,
доктор хімічних наук, професор

Сніжко Л.О.

Підпис Сніжко Л.О.
засвідчує
ст. і.р.с.н. Черемисінова Т.Г.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи
ДВНЗ «Донецький національний
технічний університет»

проф. Башков Є.О.

«*[підпис]*» 201*[підпис]*р.

АКТ

**про впровадження в навчальний процес результатів наукових
досліджень, виконаних
Малим Євгеном Івановичем**

Результати наукових досліджень щодо модифікації коксівного газового вугілля продуктами піролізу вугілля з великим вмістом летких речовин, виконаних к.т.н., доцентом Малим Є.І. та викладених у фахових наукових виданнях «Углекимический журнал», «Chemistry and Chemical Technology» і доповідях на Міжнародних науково-технічних конференціях «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості» (м.Львів 2012р.), «Прогрес в технології переробки горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів» (м.Дніпропетровськ 2013р.), є дуже цікавими з точки зору отриманих результатів та актуальними на цей час через обмеженість в Україні ресурсів коксівного вугілля середньої стадії метаморфізму.

Роботи Малим Є.І., які викладені у вказаних наукових виданнях, дають змогу оцінити вплив летких продуктів малометаморфізованного вугілля на коксівні властивості газового вугілля, його органічну масу та на якість доменного коксу. Автор глибоко і детально вивчив зазначенні питання, на підставі висунутих наукових положень та експериментальних досліджень отримав важливі наукові та практичні результати.

Вказані вище наукові розробки Малим Є.І. використовуються на кафедрі хімічних технологій Донецького національного технічного університету при читанні курсів з дисциплін «Технологія вуглекоксового виробництва», «Сучасні технології переробки горючих копалин» (для спеціальностей 7(8).05130105 «Хімічна технологія палива та вуглецевих матеріалів») та «Основи технології переробки твердих горючих копалин» (для базового напрямку 6.051301 «Хімічна технологія»).

Завідувач кафедри
хімічних технологій,
кандидат технічних наук, доцент

[підпис]

Збиковський Є.І.

Додаток Л

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Перший проректор Національної
металургійної академії України,

д.т.н., професор

В.П. Іващенко

201 7 р.



АКТ

про впровадження в навчальний процес результатів наукових досліджень,
виконаних доцентом кафедри металургійного палива та вогнетривів

Малим Євгеном Івановичем

Результати досліджень Малиго Є.І. в галузі вивчення процесу утворення коксу та основних хімічних продуктів коксування з складових органічної маси індивідуального вугілля і шихт, що відрізняються елементним та петрографічним складом, які опубліковані в фахових наукових виданнях України і Росії, використовуються викладачами кафедри металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України в курсах дисциплін «Уловлювання летючих продуктів термічної переробки твердих горючих копалин», «Загальна хімічна технологія», які читаються студентам спеціальності 6.051301 «Хімічна технологія палива та вуглецевих матеріалів». Теоретичні розробки та методика розрахунку можуть використовуватися при виконанні імітаційно-комп'ютерних лабораторних робіт з дисципліни «Уловлювання летючих продуктів термічної переробки твердих горючих копалин» та «Загальна хімічна технологія».

Декан металургійного факультету

докт. техн. наук, проф.

Л.В. Камкіна



АКТ

**впровадження результатів дисертаційної роботи доцента кафедри
Металургійного палива та вогнетривів Малого Євгена Івановича у
технологічний процес виробництва доменного коксу на ПАО «ЄВРАЗ
Дніпродзержинський КХП»**

Ми, що нижче підписались, від ПАО «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХП» головний інженер Ю.О.Басій, начальник ВТВ О.О.Шульга, від НМетАУ доцент Е.І.Малий, доцент М.С.Чемеринський, аспірант М.А.Старовойт склали цей акт, що засвідчує про використання результатів, а саме, за рахунок модифікації вугільної шихти леткими продуктами піролізу малометаморфізованого вугілля, яке додавалось при завантаженні в камеру коксування у подову зону. Виробництво доменного коксу за цим способом дозволило отримати кокс з підвищеними показниками реакційної здатності (CRI) на 4 % та післяреакційної міцності (CSR) на 5 % завдяки утворенню більш анізотропної впорядкованості структури вуглецевого тіла коксу.

Таким чином, застосування удосконаленого способу коксування на ПАО «ЄВРАЗ Дніпродзержинський КХП» дозволило розширити сировинну базу коксування та отримати кокс, який відповідає сучасним вимогам доменного виробництва з технологією вдування пиловугільного палива.

**Від ПАО «ЄВРАЗ
Дніпродзержинський КХП»:**

Ю.О.Басій

О.О.Шульга

The image shows two handwritten signatures. The first signature is for Y.O. Basiy and the second is for O.O. Shulga.

**Від Національної
Металургійної Академії
України:**

Е.І.Малий

М.С.Чемеринський

М.А.Старовойт

The image shows three handwritten signatures. The first signature is for E.I. Maliy, the second is for M.S. Chmerinskyi, and the third is for M.A. Starovoyt.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи
НТУ «Харківський політехнічний інститут»

проф. Мигуценко Р.П.

«18» січня 2016р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи Малого Є.І.

Матеріали дисертаційної роботи доцента кафедри металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України Малого Євгена Івановича за темою «Розвиток наукових основ способів модифікації властивостей вугілля та вуглецевих матеріалів для металургійної промисловості» на здобуття вченого ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива та паливно-мастильних матеріалів використовуються у навчальному процесі кафедри технології переробки нафти, газу і твердого палива НТУ «Харківський політехнічний інститут», а саме в лекційному курсі і лабораторному практикумі з дисципліни «Основи технології переробки твердих паливних копалин». Розроблений спосіб модифікації властивостей малометаморфізованого вугілля застосовується студентами при виконанні науково-дослідних робіт, випускних робіт бакалаврів за напрямом 6.051301 - «Хімічна технологія», а також магістерських робіт та дипломних проектів за спеціальністю 8.(7).05130105 - «Хімічні технології палива і вуглецевих матеріалів».

Завідувач кафедри технології
переробки нафти, газу та вуглецевих матеріалів
доктор технічних наук, професор

С.О.Слободської

Підпис завідувача кафедри підтверджую:
Декан факультету
технології органічних
речовин, професор

О.П. Некрасов

ДОДАТОК

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертаційної роботи

1. Малый Е.И. Исследование влияния полидисперсных систем ароматического состава на формирование «углеродистого тела» пекового кокса / Евгений Иванович Малый // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. – 2007. – № 5. – С. 15-18. *Дисертант сформулював ідею впливу компонентів КВС, як модифікатора на властивості електродного пеку та його карбонізацію.*
2. Starovoit A. Research of polymeric additive influence of organic composition on thermochemical conversion of carbon masses / A.Starovoit, E. Maliy // Chemistry & Chemical Technology. – 2008. – V 2. N 1. –Р. 65-69. *Дисертант запропонував метод досліджень модифікуючого ефекту в модельній вуглецевій системі «зв'язуюче – наповнювач».*
3. Старовойт А.Г. Термическая подготовка газовых углей / А.Г.Старовойт, Е.И. Малый // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. – 2009. – № 4. –С.21-23.*Дисертант сформулював мету та задачі досліджень.*
4. Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволновых воздействий на термопластические свойства газовых углей / А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский // Бюллетень «Черная металлургия». – 2009. – В 5. – С. 21-25. *Дисертант зробив основний об'єм досліджень та сформулював висновки.*
5. Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволновых воздействий на выход основных продуктов коксования из газовых углей / А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский // Углекимический журнал. – 2009. – № 3-4. – С. 54-56. *Дисертант сформулював висновки.*
6. Рубчевский В.Н. Способ производства электродных масс для самообжигающихся электродов рудовосстановительных электропечей/ В.Н.Рубчевский, А.Г.Старовойт, Е.И.Малый // Углекимический журнал. – 2009. – № 1-2. – С. 79-81. *Дисертант зробив основний об'єм досліджень та встановив позитивний вплив кам'яновугільної смоли на властивості пека.*

7. Малый Е.И. Исследование взаимодействия углей низкой стадии метаморфизма в процессе коксования /Е.И. Малый, А.С. Коверя, М.А. Старовойт // Кокс и химия. – 2010. –№ 8. – С. 25-28. *Дисертантом узагальнено результати досліджень та сформульовані висновки.*
8. Старовойт М.А. Использование специальных видов кокса в углеграфитовом производстве / М.А. Старовойт, Е.И. Малый // Черная металлургия. 2010. – В. 2. – С. 5-6. *Дисертантом сформульована мета досліджень та модифікація малометаморфізованого вугілля для отримання недоменного коксу.*
9. Старовойт М.А. Исследование взаимодействия углей низкой степени метаморфизма при термическом воздействии / М.А.Старовойт, Е.И.Малый // Черная металлургия. 2010. – В. 7. – С. 35-39. *Дисертантом сформульовані задачі досліджень та зроблені висновки.*
10. Старовойт А.Г. Исследование процесса микроволнового воздействия на слабоспекающиеся газовые угли / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Кокс и химия. – 2010. – № 9. – С. 2-4. *Дисертантом зроблена підборка дослідження основних факторів термічної підготовки газового неспікливого вугілля*
11. Старовойт А.Г. Процесс коксообразования в условиях сжигания летучих продуктов над угольной загрузкой / А.Г. Старовойт, С.И. Пинчук, Е.И. Малый, М.А. Старовойт // Углекимический журнал. 2011. - № 1-2. - С. 36-41. *Дисертантом зроблено аналіз процесу коксоутворення в умовах заводів без уловлювання та можливість використання сировинної бази України для цих умов.*
12. Старовойт А.Г. Исследование модификации слабоспекающихся углей в процессе термоокислительного коксования / А.Г. Старовойт, С.И. Пинчук, Е.И. Малый, М.А. Старовойт // Углекимический журнал. – 2011. – № 3-4. – С. 51-55. *Дисертант визначив мету досліджень та узагальнив отриманні результати.*
13. Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса. Сообщение 1. Экспериментальная часть / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Углекимический журнал. – 2012. –

№ 1-2. – С. 9-14. *Дисертант сформулював ідею відносно вибору методу отримання якісного доменного коксу.*

14. Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса. Сообщение 2. Теоретическая часть / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Углекимический журнал. – 2013. – № 1-2. – С. 51-56. *Дисертант визначив вплив основних факторів термічної підготовки газового вугілля на властивості доменного коксу.*

15. Чемеринский М.С. Усовершенствование способов подготовки угольных шихт для процесса коксования / М.С. Чемеринский, А.Г. Старовойт, Е.И. Малый // Кокс и химия. – 2012. – № 7. – С. 26-29. *Дисертантом визначено приємність допiчної підготовки тільки газового вугілля, а не всієї вугільної шихти.*

16. Старовойт А.Г. Влияние содержания в шихте термически подготовленного в микроволновом поле газового угля на качество кокса / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Кокс и химия. – 2012. – № 12. – С. 8-12. *Дисертантом встановлений взаємозв'язок кількості обробленого вугілля та якості доменного коксу, сформульовані основні висновки.*

17. Малый Е.И. Модификация коксующихся углей продуктами пиролиза малометаморфизованных концентратов и разработка перспективного решения реализации этого процесса в промышленных условиях / Е.И. Малый, М.А. Старовойт // Кокс и химия. – 2013. – № 6. – С. 14-18. *Дисертантом встановлено вплив летких продуктів піролізу на змінення властивостей коксівного вугілля.*

18. Малий Є.І. Модифікація вугілля і вугільної шихти для підвищення якості коксу як доменного палива / Є.І. Малий, М.А. Старовойт // Углекимический журнал. – 2013. – № 3-4. – С. 8-16. *Дисертантом зроблено вибір модифікатора та задачі досліджень.*

19. Старовойт А.Г. Модифицирование угольной шихты в камере коксования / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский, М.А. Старовойт, В.В. Кривонос, А.Б. Данилов, М.А. Соловьев // Кокс и химия. – 2013. – № 5. – С. 2-5. *Дисертант зробив узагальнення отриманих промислових даних щодо модифікації трамбованої вугільної шихти із значним вмістом газового вугілля.*

20. Малый Е.И. Модификация слабоспекающегося угля для дальнейшего его использования в составе шихты для коксования / Евгений Иванович Малый // Кокс и химия – 2014. – № 3. – С. 2-5. *Дисертантом зроблено вибір об'єкта досліджень та проведений аналіз досліджень.*
21. Малый Е.И. Снижение сернистости кокса за счет увеличения доли термически подготовленного газового угля в составе шихты для коксования / Евгений Иванович Малый // Кокс и химия. – 2014. – № 5. – С. 17-19. *Дисертантом обґрунтована можливість зниження вмісту сірчистих з'єднань в складі доменного коксу за рахунок модифікаторів.*
22. Starovoit A. Mechanisms of thermal preparation in gas-coal electromagnetic field / A.Starovoit, M. Chemtrinskii, E. Maliy // Chemistry & Chemical Technology – 2014. – N 4. – P. 65-69. *Дисертантом зроблені висновки та визначені оптимальні умови НВЧ-опромінення.*
23. Малый Е.И. Исследование влияния некоторых технологических параметров на процесс легкой гидрогенизации газового угля/ Евгений Иванович Малый // Углекислотный журнал. – 2015. – № 5-6. – С.16-21. *Дисертантом визначені умови модифікації та запропонована ідея модифікації газового вугілля.*
24. Малый Е.И. Модификация свойств коксующегося угля продуктами пиролиза углей с высоким выходом летучих веществ/ Евгений Иванович Малый // Углекислотный журнал. – 2016. – № 1-2. – С.12-16. *Дисертантом визначені вугілля, які можливо використовувати у якості модифікаторів.*
25. Malyi E. Research of features modification for electrode pitch by carbolic acid/ E. Malyi , M. Chemerinskii, I. Holub, M. Starovoyt // Coke and Chemistry, 2017. -№ 1. P. 39-43. *Дисертантом сформульована ідея модифікації системи «зв'язуюче-наповнювач» карболовою кислотою, як перспективного модифікатора реологічних властивостей високотемпературного електродного пеку.*
26. Пат. UA 53081 Україна. Суміш для одержання вуглецевих брикетів для виробництва металів та сплавів / В.М. Єгоров, Ф.К. Кліменко, Є.І. Малий // Опуб. 2003. Бюл. № 1. *Дисертантом досліджувалась карбонізація вуглецевої системи «зв'язуюче-наповнювач» і вплив складових КВС на властивості пеку.*

27. Пат. UA 74446 Україна. Спосіб виготовлення вуглецевої маси для самовипалювальних електродів / Є.І. Малий, О.Г. Гріншпунт, Ю.А. Шапошнікова // Оpub. 2005. Бюл. № 12. *Дисертантом досліджувалась карбонізація вуглецевої системи «зв'язуюче-наповнювач» і вплив ароматичних вуглеводнів на властивості коксового залишку.*
28. Пат. UA 75419 Україна. Спосіб виготовлення вуглецевої маси для самовипалювальних електродів / Є.І. Малий, О.Г. Гріншпунт // Оpub. 2006. Бюл. № 4. *Дисертант визначив основні параметри модифікації вуглецевої маси.*
29. Пат. UA 94977 Україна. Спосіб термічної підготовки вугільної шихти до процесу коксування / А.Г. Старовойт, Є.І. Малий, М.С. Чемеринський // Оpub. 2011. Бюл. № 12. *Дисертант провів дослідження та визначив основні фактори термічної підготовки вугільної шихти до процесу коксування*
30. Малий Є.І. Дослідження впливу продуктів піролізу енергетичного вугілля на спікливу здатність газового вугілля західного Донбасу/ Є.І. Малий, О.В. Антонюк // Всеукраїнська науково-технічна конференція студентів та молодих вчених: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-28 травня 2008 р.: тези доповідей.– Дніпропетровськ, НМетАУ 2008. – С. 6. *Дисертант підготував доповідь та провів апробацію роботи.*
31. Малий Є.І. Дослідження та удосконалення методу визначення змочувальної здатності електродних пеків/ Є.І. Малий, О.О.Чепіно // Всеукраїнська науково-технічна конференція студентів та молодих вчених: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-28 травня 2008 р.: тези доповідей.– Дніпропетровськ, НМетАУ 2008. – С. 20. *Дисертант підготував доповідь та запропонував теорію модифікації пеку.*
32. Старовойт А.Г. Исследование изменения дилатометрических показателей газового угля под действием углей разных марок/ А.Г. Старовойт, Е.И. Малий, И.О. Вадешкин //Постегането на висшето образование: IV междунар. конф., 17-25 ноември 2008 г.: материалы. – Варна, 2008. – Т. 10. – С. 39-40. *Дисертантом сформульована ідея впливу легких продуктів КВС на дилатацію вугілля.*

33. Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволнового воздействия на подготовку газовых углей к процессу коксования / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Постегането на висшето образование: V междунар. конф., 6-13 июня 2009 г.: материалы. – Варна, 2009. – Т. 1. – С. 427-428. *Дисертант запропонував технологічне оформлення процесу допичної підготовки газового вугілля.*
34. Малый Є.І Дослідження впливу термічно підготовленого газового вугілля на спікливість вугільної шихти/ Є.І.Малый, І.О.Кобеза // Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетики 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 27-29. *Дисертант був керівником роботи та сформулював основні принципи підготовки газового вугілля до процесу коксування.*
35. Малый Е.И. Исследование и установление взаимосвязи между реологическими показателями электродных пеков/ Е.И. Малый, П.В. Скорик // Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетики 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 27-29. *Дисертант був керівником роботи та сформулював основні принципи впливу модифікаторів на якість електродного пеку.*
36. Старовойт М.А. Исследование влияния продуктов пиролиза угля марки ДГ на формирование углеродистого тела кокса из газового угля / М.А. Старовойт, Е.И. Малый // Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетики 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 27-29. *Дисертант був керівником роботи та сформулював основні принципи модифікації вугілля в камері коксування.*

37. Чемеринский М.С. Исследование процесса микроволнового воздействия на слабоспекающие газовые угли/ М.С.Чемеринский, А.Г. Старовойт, Е.И. Малый// Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетики 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 33-34. *Дисертант підготував доповідь та запропонував теорію НВЧ-опромінення газового вугілля.*
38. Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволнового воздействия на дилатометрические характеристики газовых углей / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский //Хімія і сучасні технології: IV междунар. конф., 22-24 апреля 2009 г.: тези доповідей. – Днепропетровск, 2009. –С. 191. *Дисертант запропонував можливий вплив НВЧ-опромінення на дилатометричні властивості газового вугілля.*
39. Малый Є.І Про вплив НВЧ-хвиль на вихід основних продуктів коксування/ Є.І.Малый, М.С. Чемеринський, І.О.Кобеза// Всеукраїнська науково-технічна конференція «Молода академія 2010» Т-2.: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 19-20 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 61. *Дисертант був керівником роботи та запропонував теорію утворення летких продуктів коксування з вугілля під впливом НВЧ-опромінення.*
40. Старовойт М.А. Термоокислительное коксование слабоспекающихся углей для недоменного производства / М. А. Старовойт, Е. И. Малый //Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: VI міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 25-28 квітня 2012 р.: тези доповідей. –Львів, НУ«Львівська політехніка», – 2012. – С. 169. *Дисертант підготував доповідь та запропонував ідею отримання високореакційного коксу.*
41. Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: VI міжнародна наук.-техн. конф., 25-28 квітня 2012 р.: матеріали. – Львів: НУ

Львівська політехніка, 2012. – С. 167. *Дисертант зробив аналіз та висновки щодо НВЧ-опромінення газового вугілля.*

42. Старовойт А.Г. Удосконалення методів визначення реологічних властивостей електродних пеків для виробництва вуглеграфітових матеріалів/ А.Г. Старовойт, Е.И. Малый// Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: VI міжнародна наук.-техн. конф., 25-28 квітня 2012 р.: матеріали. – Львів: НУ Львівська політехніка, 2012. – С. 166. *Дисертант підготував доповідь та запропонував методику визначення реологічних властивостей електродних пеків для виробництва вуглеграфітових матеріалів.*