

НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ
МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СОРОКІН ЄВГЕНІЙ ЛЕОНІДОВИЧ

Прим. № ____
УДК 662.741.002.33(043)

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ ВНУТРІШНЬОЇ БУДОВИ ТА
ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГІЛЛЯ ДЛЯ РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ
КОКСУВАННЯ**

05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів»
161 «Хімічні технології та інженерія»

16 «Хімічна та біоінженерія»

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.Л. Сорокін

Науковий консультант: Старовойт Анатолій Григорович, д.т.н., проф.

Дніпро - 2019

АНОТАЦІЯ

Сорокін Є.Л. Розвиток наукових основ внутрішньої будови і властивостей вугілля для розширення сировинної бази коксування. – Кваліфікаційна наукова робота 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, 2019.

У дисертаційній роботі вирішена науково-технічна проблема розширення сировинної бази коксування шляхом розвитку наукових основ і уявлень про молекулярну і надмолекулярну будову вугілля різних марок, що дозволило використовувати у вугільній шихті для коксування слабкоспікливе енергетичне вугілля марки ДГ і отримувати металургійний кокс з необхідним комплексом заданих властивостей.

Результати розрахунку фрактальної розмірності поверхні сколу густинних фракцій слабкоспікливого (марка ДГ) і добреспікливого (марка К) вугілля отримано за допомогою атомно-силової мікроскопії. Вперше встановлено, що конгломерати наноструктурних і надмолекулярних утворень під час аналізу проб різної густини і переході від меншої густини до більш густої фракції мають структуру з розвиненою конфігурацією розташованих на поверхні надмолекулярних сполук. Зміни у вугілля середньої і низької стадії метаморфізму ідентичні.

Петрографічним методом зміни густини груп мацералів вугілля встановлено, що як при переході від однієї марки вугілля до іншої, так і при вивченні різних густинних фракцій окремої марки, відбувається зміна макроструктури надмолекулярних утворень. Мацерали групи інертиніту мають інтенсивність зміни густини 0,19 од. у ряді метаморфізму, а групи вітриніту – 0,009 од.

Після визначення складу і розподілу гетероатомів, а також утворень в органічній масі вугілля різних марок і його густинних фракціях з'ясовано, що як з підвищенням ступеня метаморфізму вугілля, так і при зміні густини фракцій вугілля відбувається збільшення ролі атомів вуглецю в будові макромолекулярної структури. При цьому як вугілля з достатньо високою стадією метаморфізму, так і фракції з великою густиною містять макромолекули з високим ступенем ароматичності і низьким вмістом аліфатичних бокових ланцюгів.

На підставі проведеного центрального ортогонального композиційного планування і реалізації багатокритеріальної оптимізації вугільних шихт, що містять фракцію слабкоспікливого вугілля марки ДГ з густиною 1,25-1,3 г/см³, визначено оптимальну зону вмісту густинної фракції низькометаморфізованого вугілля в шихті для коксування. Здійснені дослідження з планування і оптимізації підтверджено дослідно-промисловим коксуванням на ПрАТ «Дніпровський КХЗ».

Розроблені технологічні рекомендації щодо отримання густинної фракції (1,25-1,3 г/см³) слабкоспікливого вугілля реалізуються шляхом використання під час збагачення чотирьохпродуктового каскадного важкосередовищного гідроциклону в технологічній лінії.

Ключові слова: слабкоспікливе вугілля, низькометаморфізоване вугілля, шихта для коксування, кокс, атомно-силова мікроскопія, фрактальна розмірність, групи мацералів вугілля.

ABSTRACT

Sorokin E.L. The development of the scientific foundations of the internal structure and properties of coal to expand the coking raw material base. – Qualification scientific work as a manuscript.

The dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences, specialty 05.17.07 – Chemical technology of fuel and fuels and lubricants (161 – chemical technology). National Metallurgical Academy of Ukraine, Specialized Scientific Council D 08.084.05 at the National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, 2019.

In the dissertation, the scientific and technical problem of expanding the coking raw material base by developing scientific foundations and ideas about the molecular and supramolecular structure of coals of various grades was solved, which made it possible to use low-sintering DG grade coal in coking coal and produce metallurgical coke with the necessary set of desired properties.

The results of calculating the fractal dimension of the surface of the cleavage of density fractions of weakly sintering (DG grade) and well-sintering (grade K) coal obtained using atomic force microscopy showed for the first time that conglomerates of nanostructured and supramolecular formations in the analysis of samples of different densities and the transition from a less dense to a denser fraction have a structure with a developed configuration of supramolecular compounds located on the surface. The changes in the coals of the middle and low stages of metamorphism are identical.

When studying the change in the density of groups of coal macerals by the petrographic method, it was found that both when moving from one brand of coal to another and by studying different density fractions of a separate brand, the macrostructure of supramolecular formations changes. Inertinite group macerals have a density change rate of 0.19 units. In a series of metamorphism, and vitrinite groups of 0.009 units.

Having determined the content and distribution of heteroatoms, as well as the formation in the organic mass of coals of various grades and their density fractions, it was found that both with an increase in the degree of coal metamorphism and with a change in the density of coal fractions, the role of carbon atoms in the structure of the macromolecular structure increases. Moreover, both coals with a sufficiently high stage of metamorphism and fractions with a high density contain macromolecules with a high degree of aromaticity and a low content of aliphatic side chains.

The central orthogonal compositional planning was carried out and multicriteria optimization of coal blends containing a fraction of low-caking DG grade coal with a density of 1.25-1.3 g/cm³ was carried out, the optimal content region of the density fraction of low-metamorphosed coal in the charge for coking was determined. The studies on planning and optimization are confirmed by pilot-industrial coking at the Dneprovsky Coke Chemical Processing Plant.

The developed technological recommendations for obtaining the density fraction (1.25-1.3 g/cm³) of low-caking coal are implemented by using a four-product cascade heavy medium hydrocyclone in the processing line for enrichment.

Key words: low-caking coal, low-metamorphosed coal, coking charge, coke, atomic force microscopy, fractal dimension, coal maceral groups.

Список публікацій здобувача

– у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних:

1. Сорокин Е.Л. Изучение характера взаимодействия реактопластов со спекающимся углем / Е.Л. Сорокин, Е.В. Байкина // Кокс и химия. – 2012. – № 2. – С. 8-10. *Дисертантом запропоновано основну ідею роботи, проведено основний об'єм досліджень, а також сформульовані загальні висновки щодо результатів.*

2. Kushnareva T.A. Clinkering Properties of Individual Fractions of Enriched Poorly Clinkering Coal / T.A. Kushnareva, E.L. Sorokin // Coke and Chemistry, 2018. – Vol. 61. – № 2. – P. 38-41. *Дисертантом запропоновано основну ідею роботи щодо виділення окремих фракцій слабкоспівливого вугілля, а також сформульовані висновки.*

3. Starovoit A.G. Modification of the Clinkering Properties of Coal 1. Profound Enrichment / A.G. Starovoit, E.L. Sorokin, T.A. Kushnareva // Coke and Chemistry, 2019. – Vol. 62. – № 5. – P. 174-176. *Дисертантом запропоновано основну ідею роботи щодо дослідження глибокого збагачення, як методу розширення сировинної бази коксування, а також сформульовані мета та задачі дослідження.*

4. Изучение электронной структуры и структурных параметров углей / А.Г. Старовойт, Е.Л. Сорокин, Т.А. Кушнарева и др. // Slovak international scientific journal / Chemistry. – Bratislava, Slovakia, 2019. – Vol. 1. – № 30. – P. 7-12. *Дисертантом сформульовано мету дослідження, а також проведено експериментальні дослідження щодо визначення електронної будови окремих густинних фракцій вугілля.*

5. Сорокин Е.Л. Анализ надмолекулярной структуры отдельных фракций углей, отличающихся по плотности / Е.Л. Сорокин, О.С. Максакова, Т.А. Кушнарева // Slovak international scientific journal / Chemistry. – Bratislava, Slovakia, 2019. – Vol. 1. – № 32. – P. 12-19. *Дисертантом запропоновано основну ідею роботи щодо вивчення структури окремих густинних фракцій як добреспівливого, так слабкоспівливого вугілля, сформульовано висновки відносно зміни надмолекулярної будови.*

6. Сорокин Е.Л. Повышение качества кокса для недоменных производств / Евгений Леонидович Сорокин // Slovak international scientific journal / Chemistry. – Bratislava, Slovakia, 2019. – Vol. 1. – № 35. – P. 5-8. *Дисертантом сформульовано мету та завдання досліджень стосовно вирішення проблеми розширення сировинної бази коксування шляхом залучення до вугільної шихти мінеральних компонентів.*

– у наукових фахових виданнях України:

7. Старовойт А.Г. Исследование температурных интервалов взаимодействия рудной и угольной составляющей / А.Г. Старовойт, Е.Л. Сорокин, Т.А. Кабак // Угледоимический журнал: научно-технический журнал. – Харьков: ООО «С.А.М.», 2012. – № 1-2. – С. 63-67. *Дисертантом запропонована основна ідея дослідження стосовно визначення*

температурних інтервалів, а також сформульовано загальні висновки до роботи.

8. Изучение кинетики взаимодействия рудной и угольной составляющей при их совместном нагревании / А.Г. Старовойт, Е.Л. Сорокин, Т.А. Кабак, Я.В. Фролов, О.С. Ермакова // Теория и практика металлургии: общегосударственный научно-технический журнал. – Днепропетровск: НМетАУ, 2012. – №3. – С. 62-65. *Дисертантом проведено обґрунтування вибору теми, запропоновано визначення кінетики взаємодії компонентів при їх нагріванні.*

9. Анализ напряженно-деформированного состояния металла при холодной пильгерной прокатке труб средствами математического моделирования / В.Н. Данченко, А.С. Бобух, В.С. Дехтярев, Я.В. Фролов, Е.Л. Сорокин // Теория и практика металлургии: общегосударственный научно-технический журнал. – Днепропетровск: НМетАУ, 2012. – № 3. – С. 24-27. *Дисертантом проведено попередню математико-статистичну обробку отриманих результатів дослідження шляхом багатокритеріальної оптимізації.*

10. Сорокин Е.Л. Модификация реакционной способности кокса для недоменных производств / Е.Л. Сорокин, Т.А. Кабак, М.О. Загародня // Углекислотный журнал: научно-технический журнал. – Харьков: ООО «С.А.М.», 2013. – № 1-2. – С. 34-37. *Дисертантом визначено загальний напрям дослідження впливу різноманітних домішок до вугільної шихти та визначення реакційної здатності отриманого коксу, а також сформульовано загальні висновки.*

11. Кеуш Л.Г. Дослідження властивостей фракцій слабкоспікливого вугілля / Л.Г. Кеуш, Є.Л. Сорокін // Теория и практика металлургии: общегосударственный научно-технический журнал. – Днепропетровск: НМетАУ, 2013. – № 5-6. – С. 30-34. *Дисертантом запропоновано загальну ідею отримання окремих густинних фракцій слабкоспікливого вугілля та визначення його властивостей, а також сформульовано загальні висновки.*

12. Сорокин Е.Л. Изучение возможности использования «красного шлама» в качестве активной добавки / Евгений Леонидович Сорокин // Сучасні проблеми металургії. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2014. – № 17. – С. 77-83. *Дисертантом визначено напрям дослідження щодо вирішення питання розширення сировинної бази коксування, сформульовано цілі, завдання та висновки.*

13. Сорокин Е.Л. Изучение химизма спекания каменного угля и минеральной добавки / Евгений Леонидович Сорокин // Качество минерального сырья: сб. науч. тр. – Кривой Рог, 2014. – С. 399-404. *Дисертантом запропоновано обґрунтування щодо хімізму спікання кам'яного вугілля і мінеральної домішки, а також сформульовано цілі, завдання та висновки.*

14. Сорокин Е.Л. Изменение спекающих свойств углей / Евгений Леонидович Сорокин // Углекислотный журнал: научно-технический журнал. – Харьков: ООО «С.А.М.», 2016. – № 1-2. – С. 34-37. *Дисертантом*

доведена можливість зміни властивостей слабкоспікливого вугілля шляхом виділення та перерозподілу окремих густинних фракцій, а також сформульовано цілі, завдання та висновки.

15. Сорокін Є.Л. Розширення сировинної бази коксування за рахунок використання слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля у вугільній шихті / Євгеній Леонідович Сорокін // Углекимический журнал: научно-технический журнал. – Харьков: ООО «С.А.М.», 2018. – № 2. – С. 27. *Дисертантом доведена можливість використання окремих густинних фракцій слабкоспікливого вугілля при виробництві металургійного коксу, сформульовано цілі, завдання та висновки.*

16. Сорокін Є.Л. Дослідження компонентного складу слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ / Є.Л. Сорокін, О.В. Біла, Т.О. Кушнарєва // Теорія і практика металургії: загальнодержавний науково-технічний журнал. – Дніпро: НМетАУ, 2018. – № 3-5. – С. 98-100. *Дисертантом досліджено компонентний склад слабкоспікливого вугілля, визначено відмінні властивості його окремих густинних фракцій, сформульовані цілі та загальні висновки.*

17. Старовойт А.Г. Аналітичне визначення раціональної кількості слабкоспікливого вугілля марки ДГ в шихті для одержання коксу заданих властивостей / А.Г. Старовойт, Є.Л. Сорокін, Т.О. Шумейко // Теорія і практика металургії: загальнодержавний науково-технічний журнал. – Дніпро: НМетАУ, 2019. – № 1. – С. 93-96. *Дисертантом запропоновані цілі дослідження та задачі щодо використання в шихті для коксування окремих густинних фракцій слабкоспікливого вугілля, що дозволить розширити сировинну базу коксування, а також сформульовані загальні висновки.*

18. Сорокін Є.Л. Визначення структурних груп спікливого вугілля в окремих фракціях методом ІЧ-спектроскопії. Повідомлення 1. Якісний аналіз ІЧ-спектрів окремих фракцій спікливого вугілля / Євгеній Леонідович Сорокін // Теорія і практика металургії: загальнодержавний науково-технічний журнал. – Дніпро: НМетАУ, 2019. – №2. – С. 32-40. *Дисертантом, за допомогою якісного аналізу, проведено вивчення структурних груп густинних фракцій спікливого вугілля, а також проведено порівняльний аналіз.*

19. Сорокін Є.Л. Визначення структурних груп спікливого вугілля в окремих фракціях методом ІЧ-спектроскопії. Повідомлення 2. Кількісний склад структурних груп в окремих фракціях спікливого вугілля / Євгеній Леонідович Сорокін // Теорія і практика металургії: загальнодержавний науково-технічний журнал. – Дніпро: НМетАУ, 2019. – № 3. – С. 41-52. *Дисертантом, за допомогою кількісного аналізу, проведено вивчення структурних груп густинних фракцій спікливого вугілля, а також проведено порівняльний аналіз.*

20. Сорокін Є.Л. Аналітичне визначення складу вугільних шихт, які містять густинну фракцію слабкоспікливого вугілля / Євгеній Леонідович Сорокін // Теорія і практика металургії: загальнодержавний науково-технічний журнал. – Дніпро: НМетАУ, 2019. – №4. – С. 29-33. *Дисертантом визначено за допомогою математико-статистичного дослідження склад вугільних шихт, які містять густинну фракцію слабкоспікливого вугілля.*

21. Сорокін Є.Л. Дослідження хімічного складу золи густинних фракцій слабкоспікливого вугілля для обґрунтування вибору компонентів шихти для коксування / Є.Л. Сорокін, Л.В. Камкіна // Теорія і практика металургії: загальнодержавний науково-технічний журнал. – Дніпро: НМетАУ, 2019. – № 5. – С. 93-96. *Дисертантом, за допомогою вивчення хімічного складу золи густинних фракцій слабкоспікливого вугілля, розраховано показники реакційної здатності (CSR), а також міцності коксу після реакції (CRI).*

– *відкриття та патенти України й інших країн:*

22. Пат. на винахід 85624 Україна, МПК C10B 57/04. Склад вугільної шихти для одержання металургійного коксу / А.Г. Старовойт, Є.Л. Сорокін, Т.О. Кабак; заявник і патентовласник Національна металургійна академія України. – № u2013 06844; заявл. 31.05.2013; опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22. *Дисертантом сформульовано основне положення стосовно складання вугільної шихти, яка містить окрему густинну фракцію слабкоспікливого вугілля.*

– *тези доповідей:*

23. Сорокін Є.Л. Дослідження впливу добавки хромітової руди на фізико-хімічні та фізико-механічні властивості коксу / Є.Л. Сорокін, О.І. Довгополий // Вдосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів, як чинник розвитку металургії та енергетики: матеріали Всеукраїнської наукової конференції студентів та молодих учених. – Дніпропетровськ, 2008. – С. 10-12. *Дисертантом запропоновано теорію щодо взаємодії мінеральної добавки та вугілля під час термічного піролізу.*

24. Сорокін Є.Л. Дослідження зміни механічних властивостей хромококсу під впливом мінеральної добавки хромітової руди / Є.Л. Сорокін, Д.М. Цисар // Вдосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів, як чинник розвитку металургії та енергетики: матеріали Всеукраїнської наукової конференції студентів та молодих учених. – Дніпропетровськ, 2008. – С. 19. *Дисертантом сформульовано ідею щодо зміни механічних властивостей спеціального коксу за допомогою мінеральної добавки.*

25. Сорокін Є.Л. Вивчення можливості модифікації спікливої здатності газового вугілля за допомогою залізної добавки / Є.Л. Сорокін, М.А. Онищенко // Вдосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів, як чинник розвитку металургії та енергетики: матеріали Всеукраїнської наукової конференції студентів та молодих учених. – Дніпропетровськ, 2008. – С. 16. *Дисертантом запропоновано технологію розширення сировинною бази коксування шляхом додавання до вугільної шихти залізовмісної добавки.*

26. Сорокін Є.Л. Розробка методу регулювання якістю коксу // Євгеній Леонідович Сорокін // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: зб. тез доп. VI Науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих учених, Львів, 25-28 квітня 2012 р. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2012. – С. 164. *Дисертантом запропоновано мету, задачі, напрям дослідження, а також сформульовано загальні висновки.*

27. Старовойт А.Г. Дослідження властивостей низькометаморфізованого слабоспікливого вугілля / А.Г. Старовойт, Є.Л. Сорокін, Т.О. Кабак // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: зб. тез доп. VI Науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих учених, Львів, 25-28 квітня 2012 р. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2012. – С. 168. *Дисертантом запропоновано вивчення окремих густинних фракцій слабоспікливого вугілля, що дозволяє розширити сировинну базу коксування.*

28. Старовойт А.Г. Изменение свойств угольных фракций слабоспекающегося угля / А.Г. Старовойт, Т.А. Кабак, Е.Л. Сорокин // XXXIX Міжнародна науково-технічна конференція молоді ВАТ «Запоріжсталь» 2013: зб. тез доп., Запоріжжя, 5-6 грудня 2013 р. – Запоріжжя, 2013. – С. 13. *Дисертантом запропоновано поліпшення властивостей слабоспікливого вугілля за допомогою виділення окремих густинних фракцій.*

29. Кушнарєва Т.А. Изучение возможности использования слабоспекающегося угля в шихте для коксования / Т.А. Кушнарєва, Е.Л. Сорокин // Хімічна проблема сьогодення: зб. тез доп. IX Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, Вінниця, 29-30 березня 2016 р. – Вінниця, 2016. – С. 194. *Дисертантом сформульовано ціль, завдання та запропоновано використовувати у вугільній шихті окремо виділені густинні фракції слабоспікливого вугілля.*

30. Кушнарєва Т.А. Разработка метода расширения сырьевой базы коксования / Т.А. Кушнарєва, Е.Л. Сорокин // Хімічна проблема сьогодення: зб. тез доп. X Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, Вінниця, 27-29 березня 2017 р. – Вінниця, 2017. – С. 204. *Дисертантом сформульовано основні положення теорії взаємодії вугілля при термічному піролізі, що дозволяє розширити сировинну базу коксування.*

31. Кушнарєва Т.О. Вивчення структурних фрагментів фракцій слабоспікливого вугілля різної щільності / Т.О. Кушнарєва, Є.Л. Сорокін // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи: зб. тез доп. II Всеукраїнської наукової конференції, Житомир, 16 травня 2018 р. – Житомир, 2018. – С. 282-283. *Дисертантом запропоновано вивчення структурних фрагментів окремих фракцій слабоспікливого вугілля задля ефективного використання.*

32. Кушнарєва Т.О. Визначення технологічних властивостей коксу з домішкою слабоспікливого вугілля певної густини / Т.О. Кушнарєва, Є.Л. Сорокін // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи: зб. тез доп. III Всеукраїнської наукової конференції, Житомир, 17 квітня 2019 р. – Житомир, 2019. – С. 39. *Дисертантом визначені основні технологічні властивості коксу, який отримано з додаванням окремої фракції слабоспікливого вугілля.*

33. Кушнарєва Т.А. Изучение мацерального состава углей разной стадии метаморфизма / Т.А. Кушнарєва, Е.Л. Сорокин // Хімічні проблеми сьогодення: зб. тез доп. II Міжнародної (XII Української) наукової

конференції студентів, аспірантів і молодих учених, Вінниця, 19-21 березня 2019 р. – Вінниця, 2019. – С. 173. *Дисертантом запропоновано основні цілі та завдання, а також обґрунтований напрям дослідження.*

34. Сорокін Є.Л. Технологічні властивості фракцій слабоспікливого вугілля марки ДГ різної густини / Є.Л. Сорокін, Т.О. Кушнарєва // Сучасні технології переробки паливних копалин: зб. тез доп. II Міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 18-19 квітня 2019 р. / укл. Мірошніченко Д.В. – Харків, НТУ «ХПІ». – С. 31-32. *Дисертантом сформульована мета дослідження, а також проведено експериментальні дослідження щодо визначення технологічних властивостей окремих густинних фракцій вугілля.*

35. Сорокин Е.Л. Изучение особенностей структуры углей для эффективного использования / Евгений Леонидович Сорокин // Сучасні технології переробки паливних копалин: зб. тез доп. II Міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 18-19 квітня 2019 р. / укл. Мірошніченко Д.В. – Харків, НТУ «ХПІ». – С. 54-55. *Дисертантом визначена мета дослідження, а також проведені дослідження особливостей будови вугілля.*

36. Сорокін Є.Л. Визначення складу вугільної шихти, що містить слабоспікливе вугілля / Є.Л. Сорокін, Т.О. Кушнарєва // Актуальные проблемы современной науки: сб. тез. науч. тр. XXXVIII Международной научно-практической конференции, 30 января 2019 р. – Харьков-Вена-Берлин-Астана, 2019. – С. 90-93. *Дисертантом запропонована загальна концепція щодо використання слабоспікливого вугілля шляхом виділення окремих густинних фракцій.*

	Зміст	стор.
Вступ		15
Розділ 1	СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ КОКСУВАННЯ.....	24
1.1	Аналіз процесів і способів розширення сировинної бази коксування	24
1.2	Сучасні уявлення про будову спікливого вугілля.	35
1.3	Загальні положення про характер взаємодії спікливого вугілля в результаті термічного піролізу..	50
Висновки до розділу 1.....		61
Розділ 2	АНАЛІЗ ПРЕДМЕТІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	62
2.1	Методична і експериментальна база досліджень..	63
2.2	Характеристика досліджуваного вугілля і вугільних шихт	76
Висновки до розділу 2.....		81
Розділ 3	АНАЛІЗ МЕТОДІВ РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ.....	82
3.1	Зміна властивостей вугілля шляхом глибокого збагачення	83
3.2	Зміна властивостей вугілля шляхом виділення окремих фракцій, відмінних за густиною	89
Висновки до розділу 3.....		104
Розділ 4	ВИВЧЕННЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЇ І НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ ОКРЕМИХ ФРАКЦІЙ ВУГІЛЛЯ, ВІДМІННИХ ЗА ГУСТИНОЮ	106
4.1	Аналіз надмолекулярної структури окремих фракцій вугілля, відмінних за густиною	107
4.2	Визначення петрографічного складу окремих	

фракцій вугілля, відмінних за густиною	122
Висновки до розділу 4.....	138
Розділ 5 ВИВЧЕННЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ОКРЕМИХ ФРАКЦІЙ СПІКЛИВОГО ВУГІЛЛЯ	141
5.1 Вивчення електронної структури і структурних параметрів вугілля	142
5.2 Вивчення в окремих фракціях спіклого вугілля структурних груп методом ІЧ-спектроскопії	161
5.2.1 Якісний аналіз ІЧ-спектрів окремих фракцій спіклого вугілля	161
5.2.2 Визначення вмісту структурних груп в окремих фракціях спіклого вугілля	183
Висновки до розділу 5.....	196
Розділ 6 ВИЗНАЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГУСТИННИХ ФРАКЦІЙ НИЗЬКОМЕТАМОРФІЗОВАНОГО ВУГІЛЛЯ	199
6.1 Вивчення особливостей перетворення густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля при їх нагріванні	200
6.2 Визначення можливості використання окремих фракцій слабкоспіклого вугілля в шихті для коксування	215
Висновки до розділу 6.....	228
Розділ 7 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИРОБНИЦТВА КОКСУ З ВИКОРИСТАННЯМ ГУСТИННОЇ ФРАКЦІЇ СЛАБКСПІКЛИВОГО ВУГІЛЛЯ В ШИХТІ ДЛЯ КОКСУВАННЯ	231
7.1 Оптимізація складів коксованих сумішей з вмістом концентрату слабкоспіклого вугілля для отримання коксу заданих властивостей	232

7.2 Розробка рекомендацій щодо отримання густинної фракції слабкоспікливого вугілля	245
7.3 Передбачувана економічна ефективність технології виробництва коксу з використанням у вугільній шихті густинної фракції слабкоспікливого вугілля як одного з компонентів	250
Висновки до розділу 7.....	254
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	256
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	259
ДОДАТКИ.....	288

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми

Ефективність і конкурентна спроможність коксохімічних підприємств залежить від показників якості продукції, що випускається, а також її кількості. У свою чергу якість продукції безпосередньо пов'язана з якістю використовуваної в переділі сировини – спікливого вугілля. Зазначена проблема з кожним роком стає більш актуальною, оскільки запаси добреспикливого вугілля обмежені і постійно зменшуються. Необхідно враховувати також, що більшість вітчизняних шахт, що видобувають якісне добреспикливе вугілля, практично вичерпали свій ресурс і в основному розташовані в зоні проведення антитерористичної операції.

Якість отриманого спікливого вугілля постійно знижується, а недостатні знання про склад органічної маси не дозволяють уніфікувати принципи щодо складання вугільних шихт для отримання із заданими властивостями кінцевого продукту – металургійного коксу.

На сучасному етапі здійснюються дослідження з вивчення структури як органічної маси, так і мінеральної складової, що забезпечують якісні характеристики. Сучасні уявлення про структурну організацію вугілля дозволяють встановити кореляційну залежність з її фізико-хімічними властивостями. Здійснені дослідження можуть дозволити встановити фундаментальні закономірності під час формування структури органічної маси при метаморфізмі, що відкриє нові напрями з переробки вугілля і, відповідно, ефективного використання.

Також варто зазначити той факт, що в хімічній промисловості, у тому числі і коксохімічній, використовується лише мала частина твердих горючих копалин. Основне споживання кам'яного вугілля сконцентровано в енергетиці, де вугілля використовують шляхом спалювання з отриманням певної кількості енергії. Проте використання горючих копалин тільки для

отримання тепла й енергії не є раціональним, оскільки цей вид сировини належить до непоновлюваних джерел енергії.

Отже, існує нагальна потреба в дослідженнях з вивчення структури і властивостей окремих марок вугілля, що дозволить розробити принципово нові технологічні прийоми з підготовки вугілля до коксування шляхом спрямованого регулювання спікливих властивостей для раціонального використання.

Зазначене доводить, що ефективне використання горючих копалин як хімічної сировини є актуальною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана відповідно до пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки України на період до 2020 року згідно з п. 3 «енергетика та енергоефективність» і п. 4 «раціональне природокористування» статті 3 Закону України від 11.07.2001 № 2623-III; науково-дослідної роботи за темою «Виробництво інноваційних вуглецевмісних матеріалів з використанням біомаси для зменшення витрат непоновлюваних енергетичних джерел та застосування в енергоємних металургійних технологіях» номер держ. реєстрації 0117U002341 (2017 р.).

Мета і завдання дослідження

Мета роботи: розвиток наукових основ і уявлень про структуру і властивості спікливого вугілля, а також процеси термічних перетворень для раціонального використання і розширення сировинної бази коксування.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені такі завдання:

- встановити можливість механічного поділу у важких середовищах органічної маси добреспікливого і слабкоспікливого вугілля на фракції, а також здійснити дослідження його петрографічних і технологічних властивостей;
- дослідити макромолекулярну і надмолекулярну будови конгломератів густинних фракцій слабкоспікливого і добреспікливого вугілля;

- визначити структуру і властивості органічної маси окремих фракцій слабкоспікливого і добреспікливого вугілля;
- визначити можливість і ступінь використання слабкоспікливого низькометаморфізованого вугілля в шихті для коксування без суттєвих змін класичної технології;
- вивчити процеси термічної деструкції і синтезу вугільної шихти, що містить густинну фракцію слабкоспікливого низькометаморфізованого вугілля як один з компонентів;
- розробити рекомендації щодо оптимізації складів коксованих сумішей, що містять густинну фракцію слабкоспікливого низькометаморфізованого вугілля для отримання коксу заданих властивостей;
- здійснити збільшені лабораторні коксування вугільних шихт оптимального складу і встановити технологічні властивості отриманого коксу;
- розробити технологічні рекомендації щодо отримання густинної фракції слабкоспікливого вугілля для здійснення допроектної розробки.

Об'єкт дослідження – процеси отримання металургійного коксу заданих властивостей з використанням у вугільній шихті густинних фракцій слабкоспікливого вугілля.

Предмет дослідження – вплив компонентного складу органічної маси густинних фракцій слабкоспікливого вугілля і їх співвідношень у вугільних шихтах для отримання металургійного коксу заданих властивостей.

Методи досліджень

Дослідження вугілля і його густинних фракцій здійснено з використанням стандартних методів: технічного аналізу, петрографічного аналізу, пластометричного методу, дилатометричного методу, методу Рога, методу УХІН, елементного аналізу. Вивчення поверхні сколів вугілля і його густинних фракцій здійснено за допомогою атомно-силової мікроскопії. Дослідження структури наноструктурних речовин, що знаходяться на

поверхні сколів вугілля, здійснено за допомогою фрактального аналізу. Для планування і обробки результатів планування експерименту було використано центральне ортогональне планування експерименту і багатокритеріальна оптимізація.

Показники якості отриманого коксу визначено за допомогою стандартизованих фізико-механічних і фізико-хімічних методів дослідження: структурна міцність, абразивна твердість, міцність коксу після реакції і реакційна здатність коксу.

Наукова новизна отриманих результатів

В роботі запропоновано нове вирішення наукової проблеми, що полягає у встановленні закономірностей між структурною організацією компонентного складу макромолекул вугілля з його фізико-хімічними властивостями, що дозволить збільшити хімічний потенціал горючих копалин.

Наукова новизна полягає в такому:

– *вперше за допомогою атомно-силової мікроскопії встановлено ідентичні зміни характеру поверхні сколу густинних фракцій вугілля низької і середньої стадії метаморфізму. Виявлено на поверхні сколів густинних фракцій вугілля наявність наноструктурних речовин, згрупованих у блоки сполучень, що містять полісполучені аліфатичні надмолекулярні конгломерати і елементи з подальшою їх трансформацією в полісполучені «дендридоподібні» системи при переході від менш густої до більш густої фракції вугілля;*

– *вперше за теорією фракталів розраховано фрактальну розмірність ієрархічної структури надмолекулярних утворень, виявлених на поверхні сколів досліджуваних густинних фракцій вугілля. Встановлено, що фракції вугілля з більшою густиною, за рахунок організації та рекомбінації наноструктурних утворень, мають структуру з розвиненою конфігурацією сформованих надмолекулярних сполук, а зміни в густинних фракціях вугілля низької і середньої стадії метаморфізму ідентичні;*

– висвітлено подальший розвиток уявлення про зміну властивостей мацералів вугілля в ряді метаморфізму. На підставі розрахунків густини мацералів вугілля різної стадії метаморфізму виявлено, що при збільшенні стадії метаморфізму змінюється макромолекулярна структура мацералів групи інертиніту внаслідок розвитку системи сполучених зв'язків і збільшення вмісту ароматичних конденсованих сполук при практично незмінній структурі мацералів групи вітриніту. Встановлено, що в ряді метаморфізму інтенсивність зміни густини мацералів становить для групи вітриніту до 0,009 од. і групи інертиніту до 0,19 од.;

– розширено наукові уявлення про зміну усереднених «молекулярних» структур вугілля як у ряді метаморфізму, так і при зміні його густини. На підставі отриманих стехіометричних рівнянь усереднених молекул органічної маси вугілля встановлено, що зі збільшенням ступеня метаморфізму вугілля і при зміні його густини знижується вміст атомів кисню і водню при одночасному збільшенні вмісту атомів вуглецю і зростанні їх ролі в побудові молекулярної структури, що супроводжується закономірним зростанням ступеня ароматичності і зниженням відносної розгалуженості бокових ланцюгів;

– уточнено наукові дані про характер зміни показника ароматичності для вугілля різної стадії метаморфізму і його густинних фракцій. Досліджено зміну показника ароматичності для густинних фракцій вугілля різних стадій метаморфізму і встановлено діапазон (від $<1,25 \text{ г/см}^3$ до $1,27\text{--}1,28 \text{ г/см}^3$), що відповідає розподілу вугілля за марками. Виявлено взаємозв'язок між показником ароматичності густинних фракцій, структурою макромолекул органічної маси і показником зміни інтенсивності ароматичності, а також встановлено його значення для густинних фракцій молодого вугілля $\sim 0,26$ од., а більш зрілого вугілля $\sim 0,1$ од.;

– вперше виявлено закономірності зміни індексу основності густинних фракцій слабкоспіклого вугілля марки ДГ залежно від характеру розподілу мінеральних компонентів у золі. Встановлено, що внаслідок кількісного

перерозподілу основних і кислих оксидів максимальні значення індексу основності $\sim 6,31\%$ відповідають густинній фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$ і з підвищенням густини фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$ індекс основності симптоматично знижується до $\sim 4,64\%$.

Практичне значення отриманих результатів

Практичне значення результатів теоретичних і експериментальних досліджень полягає в такому:

- розроблено технологічні прийоми використання слабкоспікливого вугілля в гірничо-металургійній галузі для розширення сировинної бази, а також ефективної та раціональної переробки горючих копалин;

- за результатами здійсненого на ПрАТ «Дніпровський КХЗ» дослідно-промислового коксування встановлено доцільність використання до 10% фракції слабкоспікливого вугілля з густиною $1,25-1,3 \text{ г/см}^3$ у шихті для коксування при отриманні металургійного коксу з комплексом заданих показників властивостей;

- здійснена багатокритеріальна оптимізація вугільних шихт, що містять фракцію слабкоспікливого вугілля марки ДГ і врахування її одночасного впливу на механічні, фізико-хімічні та хімічні властивості твердого вуглецевого залишку як на параметри оптимізації, дозволили розробити склад вугільної шихти для отримання металургійного коксу, який захищений патентом України № 85624;

- розроблено технологічні режими для отримання фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ з густиною $1,25-1,3 \text{ г/см}^3$ із застосуванням чотирьохпродуктового каскадного важкосередовищного гідроциклону і отримано рекомендації щодо їх використання під час проектування вуглезбагачувальних фабрик;

- запроваджено результати досліджень структури і властивостей слабкоспікливого і добреспікливого вугілля для використання в навчальному процесі на кафедрах;

- металургійного палива та вогнетривів (Національна металургійна академія України) під час викладання дисциплін «Будова речовини і методи її дослідження», «Фізика і хімія твердих горючих копалин», «Підготовка твердих горючих копалин до переробки»;
- хімічної технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів (ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет) під час викладання дисципліни «Технології переробки горючих копалин», «Теоретичні основи технологічних процесів переробки горючих копалин», «Теоретичні основи технологічних процесів одержання альтернативних енергоресурсів»;
- технології переробки нафти, газу і твердого палива (Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут») при підготовці студентів за спеціальністю 161 «хімічні технології та інженерія» під час викладання спеціальних лекційних курсів кафедри;

Особистий внесок здобувача

Безпосередньо автором здійснено:

- проведено критичний аналіз процесів і способів розширення сировинної бази коксування, а також розглянуто сучасні уявлення про будову спікливого вугілля і загальні положення про характер взаємодії спікливого вугілля в результаті термічного піролізу;
- встановлено, що метод густинного фракціонування в сучасних умовах є найбільш ефективним методом, що дозволяє розширити сировинну базу коксування;
- вивчено молекулярну і надмолекулярну структури окремих фракцій вугілля, відмінних за густиною, за допомогою атомно-силової мікроскопії та фрактального методу аналізу поверхні сколу;
- встановлено зміну густини груп мацералів у ряді метаморфізму за допомогою густинного фракціонування;
- вивчено хімічну будову окремих фракцій спікливого вугілля;

– визначено технологічні властивості густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля;

– розроблено технологічні параметри виробництва коксу з використанням густинної фракції слабкоспікливого вугілля в шихті для коксування.

Під керівництвом автора дисертаційної роботи співавтором наукових робіт Кушнарвою Т.О. захищена дисертація «Розробка технологічних способів використання слабкоспікливого вугілля для розширення сировинної бази коксування». – Дніпро, 2018. – 130 с.

Всі отримані наукові узагальнення, положення, результати, висновки і рекомендації, відображені в дисертаційній роботі, виконані автором особисто.

Апробація результатів дисертації

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на наукових конференціях: Всеукраїнська наукова конференція студентів та молодих учених «Вдосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів, як чинник розвитку металургії та енергетики» (Дніпропетровськ, 2008); VI Науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2012); XXXIX Міжнародна науково-технічна конференція молоді ВАТ «Запоріжсталь» 2013 (Запоріжжя, 2013); IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічна проблема сьогодення» (Вінниця, 2016); X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічна проблема сьогодення» (Вінниця, 2017); II Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2018); III Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2019); II Міжнародна (XII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2019)» (Вінниця, 2019); II Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин» (Харків,

2019); XXXVIII Міжнародна науково-практична конференція «Актуальные проблемы современной науки» (Харків-Вена-Берлін-Астана, 2019).

Публікації

Основні матеріали дисертаційної роботи висвітлено в 36 опублікованих працях, у тому числі 21 стаття у фахових виданнях, з яких 3 – входять до наукометричних баз Scopus, 3 – у періодичних виданнях інших держав, що входять до Організації економічного співробітництва та розвитку і ЄС; 1 патент на винахід і 14 тез доповідей у матеріалах міжнародних та українських конференцій. Усі публікації містять результати особистої роботи автора на окремих етапах дослідження і відображають основні положення і висновки дисертаційної роботи.

Структура і обсяг роботи

Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків; містить 16 таблиць, 110 рисунків, список використаних джерел із 260 найменувань на 28 сторінках і 6 додатків на 7 сторінках. Загальний обсяг роботи 287 сторінок.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ КОКСУВАННЯ

1.1 Аналіз процесів та методів розширення сировинної бази коксування

В сучасних умовах провідним напрямом комплексної переробки викопного кам'яного вугілля в Україні є коксохімічне виробництво. Коксове виробництво залежить від функціонування металургійної галузі, тому перебуває у постійній невизначеності стосовно сировинної бази [1 - 5]. Виробництво необхідної кількості коксу з високими якісними показниками з вугільної сировинної бази коксування України відчуває сильну залежність від нестачі добрекоксівного низько сірчаного вугілля [6]. Більшість методів та процесів розширення сировинної бази коксування досягнуті в досить нестандартних напрямках [7 - 19]. Проте зазначений перелік пріоритетних методів розширення сировинної бази коксування уповільнює розвиток досить перспективних напрямів, що перебувають у процесі розробки.

Діюче коксохімічне виробництво є унікальним комплексом хіміко-технологічної переробки вугілля. Це уможливлює використання нових сировинних компонентів із виробництвом інноваційної продукції з новими споживчими якостями без докорінної реконструкції існуючого виробництва. Така концепція розвитку передбачає створення нових енергозберігаючих, ресурсозберігаючих та екологічно чистих технологій коксохімічного виробництва, яка буде адаптована до сучасних ринкових умов [20 - 22]. Це потребує ретельного дослідження та виявлення особливостей нової комплексної технології, що передбачає, насамперед, технологію підготовки вугільної шихти.

Отже, необхідно розглянути найпоширеніші методи та процеси розширення сировинної бази коксування для досягнення максимального результату в процесі вивчення будови вугілля.

Під час вибору перерахованих нижче пріоритетних методів розширення сировинної бази коксування, у першу чергу, увага зверталася на процеси та методи, що відіграли важливу роль у науці і техніці для забезпечення розвитку вугільної та коксохімічної галузі.

У практиці роботи КХЗ використовують різні прийоми, що дозволяють збільшити густину вугільного завантаження та підвищити його спікливість: часткове брикетування, ущільнення [23, 24]. Ущільнення вугільного завантаження в коксових камерах використовують для підвищення спікливості пористого тіла коксу, що сприяє залученню до коксування слабкоспікливого, газового і пісного вугілля. Разом зі збільшенням помелу використовують обмаслювання, трамбування, вібрацію, брикетування і гранулювання частини або всього вугільного завантаження. Ефективним є ущільнення вугільного завантаження і водночас глибока сушка та термopідготовка вугілля. Як органічні домішки для змочування використовують низькокиплячі рідини, мазут, кам'яновугільні мастила. Низькокиплячі органічні домішки забезпечують збільшення густини насипної маси шихт, висококиплячі самі беруть участь у деструктивній пластифікації вугілля [25].

Зважаючи на зазначене вище, до числа найголовніших методів розширення сировинної бази коксування можна віднести такі класифікації:

- механічний метод розширення сировинної бази коксування (брикетування, трамбування);
- термічна підготовка вугільної шихти або окремого компонента, як метод розширення сировинної бази коксування;
- розширення сировинної бази коксування за допомогою домішок (органічних, мінеральних тощо).

Зазначені вище технології, насамперед, призначені для вугільних шихт, до складу яких входить значна кількість низькометаморфізованого вугілля. Запаси слабкоспікливого вугілля складають 62%, з яких лише 16,2% можуть бути залучені до процесу коксування. Використання останнього унеможливорює його технологічна особливість [26, 27].

Вугілля газової групи має межі зольності 6,1 - 7,3 %, та вміст сірки 0,91 - 1,76 %, а також характеризується за показником товщини пластичного шару 10 - 11 мм та інтервалом значень середнього показника відбиття вітриніту 0,66 - 0,84%, коли середнє значення його становить 0,76%. Особливістю цієї групи вугілля є низький вміст вітриніту (34 - 45%) та підвищений вміст опіснюючих компонентів (55 - 66%). Необхідно зазначити, що в процесі розподілу вітриніту за стадіями метаморфізму, переважає стадія жирного вугілля (64 - 73%), яка підтверджується значеннями середнього показника відбиття вітриніту ($R_o = 1,09\%$).

Імовірно ця обставина є досить значущою для того, щоб вугілля проходило стадію підготовки в промислових умовах перед процесом коксування з метою покращення якості коксу, а також позитивно позначилося на покращенні показників механічної та гарячої міцності коксу [28 - 32].

На сьогодні основним процесом практичного використання для розширення сировинної бази коксування є процес трамбування та брикетування як повного, так і часткового. Цей метод поширений як на території України, так і за її межами, тому що ущільнення вугільної шихти уможливорює використання в процесі коксування вугілля, на основі сировинної бази коксування [33 - 39].

Трамбування вугільного завантаження знижує його газопроникність у пластичному стані, що підсилює процеси відновлення і збільшує товщину пластичного шару. Порівняно з коксуванням вугільної шихти насипом, трамбування дозволяє збільшити густину вугільного завантаження [23, 24, 40, 41].

Технологія трамбування вугільної шихти полягає в тому, що шихта з вугільних башт подається до трамбувальної камери, у якій відбувається пошарове ущільнення шихти падаючими молотками. Процес трамбування триває 4 хвилини. Отриманий «вугільний пиріг» подається до камери коксування. Гази, що виділяються під час завантаження, відсмоктуються через отвори в камері коксування установкою, що пересувається на верху батареї. Гази спалюються в топковій камері та видаляються в атмосферу з температурою 70°C.

Брикетування й гранулювання всієї або частини вугільної шихти, з додаванням чи без зв'язуючої домішки, передбачає збільшення насипної маси шихти в камері коксової печі. Брикети отримують на валкових пресах спеціальної конструкції, а гранулювання вугільної маси здійснюють на тарілчастих грануляторах. При частковому заповненні об'єму вугільного завантаження брикетованою або гранульованою вугільною шихтою (на 40 - 60%) густина її насипної маси збільшується на 10 - 16%.

Основним завданням, що вирішується під час брикетування, є можливість збільшення в шихті частки слабкоспікливого вугілля (газового або пісного).

Найбільш ефективним є брикетування або гранулювання шихти з додаванням зв'язуючої речовини (мазуту або інших висококиплячих продуктів). У цьому випадку можна значно збільшити вміст у шихті газового і пісного вугілля [25].

На коксохімічних підприємствах Румунії розроблений метод отримання коксу з неспікливого вугілля шляхом попереднього трамбування та брикетування з додаванням зв'язуючої речовини та подальшого коксування [42]. Використання цієї технології дозволило застосовувати шихту, до складу якої входить:

- 50% неспікливого вугілля;
- 20% газового вугілля;
- 18% напівкоксу;

- 12% кам'яновугільного пеку.

Отримана шихта пресується під тиском 250 - 260 кПа, утворюючи міцні брикети, що в подальшому використовуються в камері коксування під час загрузки до вугільної шихти. Отриманий кокс відповідає вимогам задовільної якості коксу для подальшого його використання в металургійній промисловості.

В роботах [43 - 45] висвітлені результати спікання та спікливої здатності трамбованих шихт, що ґрунтуються на практичних та теоретичних розрахунках. Зазначені результати досліджень доводять можливість контролювання якісних показників спікання та спікливої здатності вугільної шихти в процесі використання методу трамбування. Авторами було розроблено метод прямого визначення спікання та спікливої здатності ущільненої вугільної шихти, що дозволяє оцінити вплив різних факторів, зокрема швидкість нагріву, розмір вугільного зерна та густину вугільного завантаження, які дають можливість дібрати сировинну базу на лабораторних установках, а також визначити умови здійснення коксування трамбованої шихти. Проте автори наголошують, що вони не вивчають саму природу вугілля під час спікання вугільних часток трамбованої шихти [43].

Брикетування також відноситься до процесу ущільнення вугільної шихти, але є деякі відмінності. В процесі брикетування можна утилізувати такі відходи, як вугільний пил, тобто вирішити одну із екологічних проблем: бездимне завантаження брикетів, безвідходність вуглезбагачувального відділення, відсутність великих температур під час брикетування. Тому за технологією брикетування можна використовувати відходи коксохімічного виробництва, це дозволяє економічно ставитися до енергетичних та сировинних ресурсів підприємств та значно зменшити забруднення довколишнього середовища [35].

Брикетування є досить економічним, ця технологія вирішує дві основні проблеми:

- забезпечення доменного виробництва коксом з міцністю CRI=89-90% та CSR= 6-7%;
- зниження в шихті для коксування частини добреспівливого вугілля марки Ж і К;
- заміна вугілля марки Ж і К недефіцитним низькометаморфізованим вугіллям (до 20%).

В таких випадках брикетування є досить суттєвим на діючих коксохімічних підприємствах, в основу яких лягає брикетування частини вугільної шихти. Приблизно 30% вугільної шихти або слабкоспівливого вугілля брикетується разом зі зв'язуючою речовиною.

Отримані вугільні брикети входять до складу вугільної шихти та коксуються у класичних камерах коксової батареї.

Застосування брикетування зі зв'язуючою речовиною забезпечує підвищення щільності контакту між вугільними зернами, що забезпечує добру співливість вугільних зерен з вмістом значної частини низькометаморфізованого вугілля, це в подальшому гарантує отримання коксу з добрими якісними показниками [25, 46, 47]. Ще одна перевага використання методу брикетування, порівняно з іншими методами, полягає в тому, що цей метод добре вписується до промислової технологічної схеми коксохімічних підприємств [48].

Також варто звернути увагу на зв'язуючу речовину в процесі брикетування, що повинна відповідати певним вимогам. Зв'язуюча речовина (кам'яновугільна смола, пек, бітуми, гудрони тощо) виконує дві основні функції:

- по-перше, надає пластичність масі, що брикетується;
- по-друге, сприяє спіканню вугільних часток з утворенням міцного металургійного коксу.

Використання цієї технології має і недоліки, зокрема досить складно розподілити зв'язуючу речовину рівномірно по всій масі вугільної шихти, що

призводить до руйнування брикетів під час транспортування та отримання коксу з нерівномірним розподілом якісних показників.

Наступний поширений метод розширення сировинної бази коксування полягає у використанні спікливої зв'язуючої речовини в шихті для коксування як спікливої домішки [49 - 52] та утилізації відходів коксохімічного підприємства. Коксохімічне підприємство має значну кількість відходів, до складу яких входить вуглець – це фуси (67%), кисла смолка (30%), полімери (3%) тощо. Утилізацію цих відходів здійснюють шляхом додавання їх до вугільної шихти та подальшого коксування або використовують їх як зв'язуючу речовину в процесі виробництва брикетів для додавання до вугільної шихти.

Використання рідких відходів дозволяє покращити показники коксу (CRI і CSR) та зменшити вміст спікливого вугілля марок К і Ж у шихті для коксування, замінивши його на низькометаморфізоване вугілля [53].

Проте використання зазначеної технології ще потребує додаткових досліджень, зокрема вивчення фізико-хімічних характеристик вуглецевих відходів для раціонального їх використання. До складу вуглецевмісних відходів входить значна кількість води, яка є непостійною, також вони містять значну кількість сірки, сірчистої кислоти та сульфатів, що негативно впливає на якість коксу (табл. 1.1) [50, 54, 55].

Використання цих речовин як зв'язуючих для брикетування в чистому природному вигляді, без переробки, досить проблематичне, тому що неможливо контролювати показники якості брикетів зі зміною складу відходів, отриманих у різний час технологічного процесу.

Склад вугільної шихти також впливає на якість брикетів, тому що зі зміною стадії метаморфізму змінюються і процеси взаємодії з відходами коксохімічного виробництва, зокрема змінюється процес склеювання вугільних часток, що впливає на міцність брикетів.

Таблиця 1.1

Характеристика твердих вуглецевмісних відходів

Показники		Відходи коксохімічного виробництва			Зв'язуюча речовина з нафтової фракції
		фуси	кисла смолка	полімери	
Вміст води, %		10,0	19,5	-	1,0
рН розчину		7 – 8	1 – 2	-	-
Фракційний склад, %	<170□	0,9	0,6	4,0	1,5
	170 – 270□	11,5	9,5	11,0	15,5
	270 – 300□	14,0	18,4	30,0	10,0
	>300□	73,6	71,5	55,0	75,0
Температура розм'якшення залишку t_k >300, °C		40 – 45	45 – 50	40 – 45	65
Вміст твердого залишку, %		55	0,1	0,6	-
Густина, г/см ³		1,030	1,15	1,10	1,20
Елементний склад, %	C	88,6	75,9	86,6	-
	H	5,05	4,9	5,3	-
	O + N	4,4	14,5	4,0	-
	S	1,5	4,7	4,1	-

Але встановлено [50], якщо контролювати процес виготовлення брикетів, зокрема тиск пресування, склад і кількість зв'язуючої речовини, марочний склад вугільної шихти та ступінь метаморфізму вугілля, то можна таким чином вирішити питання сировинної бази коксування, проте процес є досить складним.

Досить ефективним методом є термічна підготовка шихти для коксування. Термічна підготовка передбачає два процеси [56]:

1. Глибоку сушку шихти з доведенням її вологості до 0,5% (як правило, завод отримує вугілля з вологістю 8-10%).

2. Попереднє нагрівання шихти поза камерою коксування до 150-200°C.

Глибока сушка при 100°C супроводжується повним видаленням навіть гігроскопічної вологи (волога, що утворюється при синтезі H_2 і O_2 у камері коксування при високій температурі).

Коксування термічно підготовленої вугільної шихти має такі переваги [56-60]:

- покращується якість коксу (міцність, рівномірність за розміром);
- розширюється сировинна база коксування за рахунок збільшення в шихті частки слабкоспікливого і газового вугілля;
- підвищується продуктивність коксових печей на 25-40%;
- зменшується кількість стічних вод.

У процесі термopідготовки позитивним є також збільшення насипної густини вугільного завантаження в камері коксування. Це призводить до того, що спікливість вугільного завантаження підвищується за рахунок підвищення щільності поверхневого контакту зерен вугілля, збільшується швидкість нагрівання у стадіях, що передують переходу в напівкокс, зменшується тріщинуватість коксу за рахунок зниження перепаду температур у завантаженні й зменшення градієнта швидкостей усадки суміжних шарів напівкоксу, є тенденція до зниження сірчистості коксу [61-63].

Технологія використання термічно підготовленої вугільної шихти перед коксуванням має свої позитивні та негативні сторони. Проте технологія «Прекарбон» досить успішно використовується на коксохімічних підприємствах впродовж багатьох років, а також, як зазначено в дослідженнях [64 - 69], є перспектива отримання високоякісного коксу в умовах погіршення сировинної бази коксування.

Механічна міцність термічно підготовленої шихти значно більша і в процесі збільшення кількості слабкоспікливого вугілля незмінна, тобто як стверджують автори, термічно підготовлена шихта дозволяє отримати рівномірний та якісний кокс при коливанні якості вугільної шихти [37]. Дослідження [70], що проводили в доменних печах з використанням коксу, до складу якого входило вугілля з вмістом 40% газового слабкоспікливого вугілля, показали досить ефективні результати: CSR – 44,9 % і CRI – 42,3 %.

Подібні дослідження проводили і на ВАТ «Ясиноватському коксохімічному заводі» [71], у роботі висвітлено результати досліджень високо реакційного коксу з термічно підготовленої шихти у феросплавній промисловості.

Одним з методів розширення сировинної бази коксування є термічна підготовка вугілля в електромагнітному полі, що дає можливість використовувати низькометаморфізоване вугілля в шихті для коксування без погіршення його якісних показників [72 - 74]. Підготовка слабкоспікливого вугілля за допомогою електромагнітної енергії допомагає отримати глибокі внутрішньомолекулярні зміни за рахунок процесу гідрогенізації. З результатів дослідження видно, що вугільна шихта, до складу якої входить термічно підготовлене слабкоспікливе вугілля марки Г, має більшу насипну масу, збільшується швидкість коксування, зміна, що відбувається на молекулярному рівні в органічній масі термічно підготовленого вугілля призводить до зміни в реакціях розкладення в процесі коксування.

Проте враховуючи всі позитивні впливи термічної підготовки вугільної шихти або окремих марок вугілля, варто зазначити і недоліки, які не дають повною мірою користуватися цією технологією на коксохімічних підприємствах [75].

Додавання органічних домішок до вугілля характеризується великою різноманітністю властивостей і можуть бути класифіковані за ознаками: отримані під час переробки вугілля або нафти; термодеструктивного та іншого походження; зв'язувальні та спікливі; мезогенні та немезогенні;

вуглеводні та складні технічні суміші. Гідрогенізація як метод надає великі можливості щодо отримання з вугілля різноманітних напівпродуктів від простих вуглеводнів до складних органічних сполук, що містять кисень, сірку та азот.

Перспективним напрямом є гідрування слабкоспікливого вугілля для підвищення його технологічних властивостей за рахунок приєднання невеликої кількості водню. Існують методи з використанням фусів кам'яновугільних, що використовують в'язкоплинні або твердов'язкі.

Домішки фусів покращують якість коксу і не є затратними. На цей час органічні домішки, як модифікатори конкретної марки вугілля для отримання якісного доменного коксу, практично не застосовуються через велику різноманітність властивостей як домішок, так і вугілля [76 - 82].

Використання мінеральних компонентів як домішок у процесі отримання коксу [83, 84] (наприклад, шлам, шлак тощо) також не є досить поширеним. Ця технологія спрямована на отримання спеціальних видів коксу. Всі мінеральні складові вугілля і штучно додані до нього неорганічні домішки вивчалися з погляду їх впливу на реакційну здатність коксу [70, 53]. Домішки в кількості від 0,5 до 2,5% таких речовин як залізняк, оксид кальцію, крейда, виявляють себе активаторами реакційної здатності, а такі речовини як бор, кремнезем, глинозем і сірка є інгібіторами цієї властивості коксу.

З результатів досліджень, висвітлених у роботах [84 - 93] встановлено, що мінеральна домішка червоного шламу не інертний компонент вугільної шихти, а активна домішка. Доведено, що використання червоного шламу в кількості 0,5% з газовим вугіллям позитивно впливає на рівні в'язкості пластичної маси у період найбільшого газовиділення, що призводить до зниження газопроникності вугільного завантаження, а також збільшує процес спучування. Оцінку впливу цього фактору визначали за допомогою показника виходу коксового залишку, що дозволило розкласти складну

дисперсію на складові та оцінити за певними критеріями, які показали суттєвий вплив червоного шламу на вихід коксового залишку.

Дослідження, в яких висвітлено результати стосовно взаємодії мінеральних компонентів з вугільною складовою, зокрема вивчення взаємодії щодо спікання та спікливої здатності, дали позитивні показники [94 - 97]. Кінетика взаємодії цих компонентів, яка була проведена за допомогою деривотографічного аналізу, показала, що додавання червоного шламу збільшує енергію активації. У газового вугілля вона становить 54500 кал/моль, а з додаванням червоного шламу – становить 65000 кал/моль.

Отже, додавання до вугілля та вугільної шихти мінеральних домішок ускладнюється на стадіях підготовки сировинних матеріалів, їх дроблення, пресування, формування, а також під час виробництва доменного коксу [37].

Проте, переглянувши основні методи, які надають можливість розширити сировинну базу коксування, було встановлено, що відсутні або не повною мірою висвітлені відомості щодо взаємодії вугільних компонентів, які входять до складу вугільної шихти, у процесі термічного піролізу.

1.2 Сучасне уявлення про будову спікливого вугілля

Кам'яне вугілля – це тверда горюча копалина, що за своїм хімічним складом є сумішшю високомолекулярних поліциклічних ароматичних з'єднань з високою масовою часткою вуглецю, а також летких речовин, води та золи [98].

Залишками рослинного матеріалу є три основні мацеральні групи. До першої групи належить група вітриніту, до складу якої входять залишки лігніто-целюлозних тканин вищих рослин, що зазнали геліфікації. До другої групи належить група ліптиніту, що поєднує різноманітні стійкі рослинні залишки, які виконували захисну функцію у рослинах. Отже, внаслідок високої здатності до перенесення водою та повітрям мацерали цієї групи

складають значний відсоток осадових порід. До третьої групи належить група фюзиніту, що утворилася від залишків тканин вищих рослин з відтінком чорного кольору. Ці залишки зазнали попереднього остудження, а також окиснення, тобто фюзинізації [98 - 106].

Як відомо, мацералами вугілля є суміш різних органічних з'єднань зі змінним хімічним складом. Елементний склад цих з'єднань визначається за допомогою складу вихідної рослинності в умовах їх захоронення та перетвореннями, що відбувалися в процесі впливу високих температур і тиску [107 - 109].

Характерні особливості мацералів (колір, блиск, мікрорельєф, морфологія, розмір частинок тощо) несуть інформацію про наявність їх в загальній масі вугілля або у вигляді включень. Різний мацеральний склад вугілля відображається на хімічних властивостях, у таблиці 1.2 зазначено властивості і структуру мацеральних груп [110].

Мацеральні групи ліптиніту характеризуються підвищеним вмістом водню, група вітриніту – киснем, а група фюзиніту – вуглецем. На рівних стадіях метаморфізму найбільший вихід летких речовин мають мацерали групи ліптиніту, менший – вітриніту, а найменший – фюзиніту. Ця різниця зменшується з підвищенням ступеня метаморфізму (рис. 1.1) [111]. Вміст сірки та азоту у вугіллі, як правило, мало та взагалі зустрічаються у вигляді гетеро атомів [112-115].

Таблиця 1.2

Склад мацералів вугілля на суху беззольну масу

Мацерал и	Вихід летких речови н	Водень у структурах та групах			Вуглець у структурах		Н:С	Індекс аромат ичності
		аліфатичн і	аромати чні	гідроксил ьні	аромати чні	ациклі чні		
Ліптиніт	65	5,5	1,5	0,2	15	10	0,99	0,71
Вітриніт	35	3,5	1,9	0,3	18	5	0,78	0,75
Фюзиніт	23	1,7	2,0	0,2	22	3	0,50	1,00

Мінеральна складова є неорганічною речовиною, що входить до складу будь якого вугілля, яка дискретно розподілена в органічній частині вугільного компонента. Склад, вміст мінеральних речовин та розподілення у вугіллі відмінні і залежать від процесу вуглеутворення, а також поділяються за внутрішньою і зовнішньою зольністю [116, 117].

Внутрішня зольність представлена результатом структурних зростань мінеральних часток з мацералами вугілля, що утворює загальну мікроструктуру вугілля, таким чином внутрішньої золи практично не можливо позбутися [118].

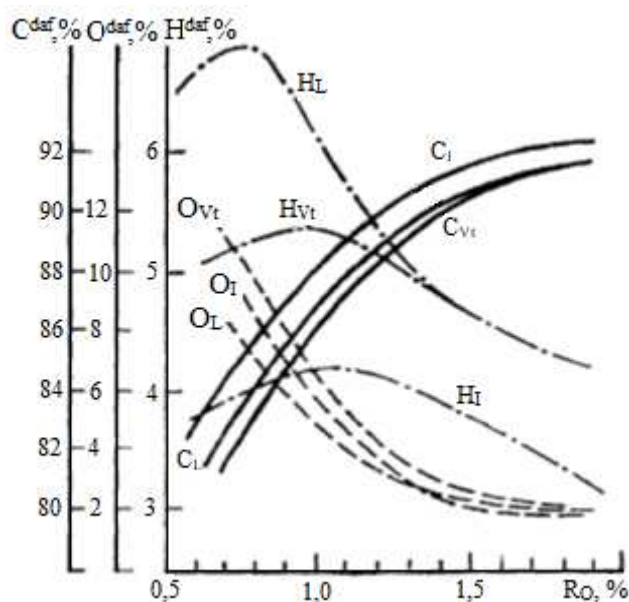


Рисунок 1.1 Зміна елементного вмісту мацералів групи вітриніт (Vt), інертиніт (I) та ліптиніт (L) залежно від зміни метаморфізму вугілля.

Зовнішня зольність вугілля пов'язана з мінеральними включеннями породи та ґрунту пласта. Проте деякі мінеральні речовини перебувають у дисперсній формі і досить суттєво перемішані з органічною масою вугілля, що не відділяється від органічної маси та вважається внутрішньою золою [119].

До складу мінеральних домішок належать: глиняні мінерали (80 - 90%), сульфіді заліза, карбонати, кварц тощо (польові шпати, нітрати, ванади, вольфрамати, сульфати, фосфати) [120]. Зі збільшенням ступеня метаморфізму вугілля зменшується вміст Ca, Mg і Fe і зростає вміст глинозему і кремнезему, що пояснюється втратою вугілля функціональних груп, що утримують метали, та їх перехід до мінеральної форми. Тому в бурому та окисленому кам'яному вугіллі збільшений вміст CaO в золі, що пояснюється наявністю вторинних карбонатів.

Органічно-мінеральна частина вугілля таким чином формується за рахунок реакцій заміщення протонних функціональних груп органічних речовин на метали, та утворення в результаті комплексних малоорганічних з'єднань [121, 122].

В роботах [123, 124] було визначено, що мінеральна складова вугілля відрізняється різноманітністю мікроелементів, проте основна частина елементів не перевищує 0,01%. Незважаючи на незначну кількість елементів, у складі вугільного компоненту, під час утворення органічної маси вони досить суттєво впливають на фізико-хімічні властивості вугілля, оскільки виступають у ролі каталізатора.

При вивченні будови вугілля різної стадії метаморфізму виділяють два основних структурних рівня – молекулярний та надмолекулярний [125 - 127]. Молекулярний структурний рівень є стійким утворенням, об'єднаним силами хімічних зв'язків, також є носієм хімічних зв'язків вугілля. Надмолекулярний структурний рівень має просторову форму, яку набувають макромолекули та їх асоціати, також відповідають за фізичні властивості палива. Обидва рівня та їхні властивості мають тісний взаємозв'язок, дослідження якого триває і сьогодні.

Молекулярну структуру вугілля різного рівня вуглефікації, зокрема будову високомолекулярних з'єднань, вивчала достатньо велика кількість вітчизняних та зарубіжних авторів [121, 124, 127-138]. Ядерна, найбільш стійка та малореакційна частина макромолекули є просторовим полімером у

вигляді розгалужених атомних сіток вуглеводню. Лінійні аліфатичні зв'язки розгалужень також зв'язані з гетероатомами та радикалами, утворюють більш реакційно здатну периферійну частину молекулярної структури. Таким чином структура вугілля пов'язана з генезисом та метаморфізмом у природних умовах [139].

Цей підхід надав можливість описувати структуру різного вугілля, на підставі чого проводити розрахунки його фізичних та хімічних параметрів, при цьому отримуючи близькі до експерименту значення. Неоднорідність структурних фрагментів та велика кількість зв'язків між ними враховується шляхом розгляду досить значних блоків молекулярної маси до 3000 а.о.м., до складу яких входять десять більш типових фрагментів та характерних зв'язків між ними [135 - 139].

На відміну від більшості високомолекулярних речовин, макромолекула вугілля не містить повторюваних фрагментів, що унеможлиблює виділення структурної одиниці з її складу, за допомогою чого можна було б описати властивість полімеру [125, 140]. Отже, основна частина органічної речовини вугілля є полімером, що не має постійної будови [141].

Зазначене вище доводить, що можна лише обговорювати співвідношення атомів вуглецю та гетероатомів, що входять до ароматичних, аліфатичних, нафтонових та функціональних груп. У такому полімері ароматизовані фрагменти, до структури яких входять частково насичені і гетероциклічні кільця, що з'єднані між собою містками з аліфатичних атомів вуглецю, кисневими, ефірними та тіофірними містками [141 - 143]. На ранніх ступенях вуглефікації містки досить довгі, оскільки ароматизовані фрагменти мають можливість взаємно орієнтуватися. У одного і того ж вугілля ці фрагменти відрізняються, у полімерному каркасі можуть бути включення ароматичних кілець з великим та малим числом циклів, із включенням гетерогенних кілець або без них, а також з різним числом ациклічних структур.

Структура вугілля також може бути спрощена до двокомпонентної системи, що включає макромолекулярний зв'язок, тобто нерозчинна фаза – міцний полімерний каркас і «мобільна» фаза, тобто розчинна бітумна. Обидва компоненти приєднують поліциклічні ароматичні вуглеводні [141, 144]. Макромолекулярний компонент складається з ароматичних структурних одиниць, до складу якої входить «мобільна» фаза, що складається з відносно невеликих молекул. Якщо взяти до уваги ступінь метаморфізму та походження вугілля, то буде спостерігатися зміна у концентрації і в складі поліциклічних ароматичних вуглеводнів [145].

Таке уявлення виникло на основі даних з екстракції та набухання вугілля, при уточненні цієї концепції виділяється його неоднорідність рухливої фази, зокрема її можна розділити на більш рухому та менш рухому. До більш рухомих належать низькомолекулярні речовини, що легко екстрагуються, а менш рухомі – іммобілізовані, для виділення яких необхідно більше часу на екстракцію чи деструкцію [133].

В роботах [113, 132, 128] авторами було узагальнено уявлення про будову органічної маси вугілля, як про самоініційовану мультимеру з трьохмірною просторовою структурою. У зв'язку з цією гіпотезою органічна маса вугілля є набором макромолекул та олігомерів різного складу, що поєднані зв'язками невалентного характеру, які зв'язують між собою окремі органічні блоки з різною молекулярною масою та різною хімічною структурою, серед яких провідну роль відіграє електронно-донорно-акцепторний взаємозв'язок, що включає водневий зв'язок. Відносно нестійких валентно-хімічних зв'язків, наприклад ефірові та метиленові містки), також характерні для вугілля, проте вони містяться в середині об'єднаних у мультимер структурних одиниць, як внутрішньомолекулярні в окремі блоки поліасоціати [123, 146].

Відсутність постійної будови органічної маси вугілля потребувала нового підходу до моделювання речовини вугілля, що призвело до створення

узагальненої моделі її органічної маси, яку подано на рисунку 1.2 [123, 147, 148].

Модель містить структурні фрагменти, що належать до різних класів з'єднань та відрізняються за фізико-хімічними властивостями:

Ar – ароматичні;

CA – циклоалканові (нафтенові);

X – функціональні групи (–OH, –COOH, –NH₂, –SH);

R – алкільні замітники (C₁–C_n);

M – «містки» – [(CH₂)_n–, –O–, –O–CH₂–, –NH–, –S–, –CA–].

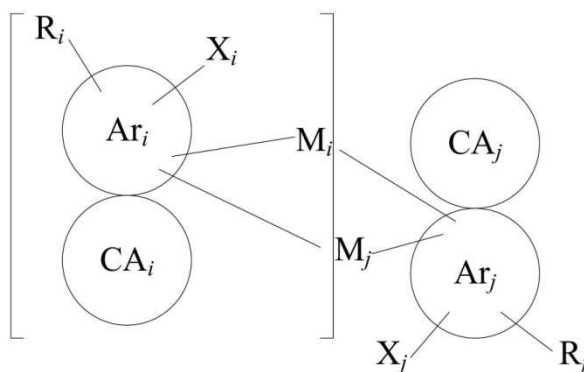


Рисунок 1.2 Узагальнена модель органічної маси вугілля [115].

Ароматичні фрагменти складаються з ароматичних кілець та утворюють жорстку пласку структуру з єдиною π -електронною системою, атоми вуглецю якої перебувають у sp^2 -гібридному стані. Бокові замітники належать до різних класів з'єднань: алкільні (R), циклоалканові (CA), функціональні групи (X), а зв'язки між атомами вуглеводню в них перебувають у sp^3 -гібридному стані. Місткові зв'язки поєднуються один з одним ароматичними фрагментами або одинарним зв'язком Ar–Ar, або через атоми. Зі зростанням ступеня вуглефікації кількість фрагментів Ar в усередненій молекулі зростає, а R, CA, X и M зменшується [123]. Розглянута гіпотеза дозволяє кількісно прогнозувати фізико-хімічні та технологічні

властивості вугілля різної стадії метаморфізму, якщо відома їхня структура та елементний вміст.

Надмолекулярна організація органічної маси вугілля є сукупністю просторового розміщення молекул різної величини відносно одна одної у твердому зерні вугілля, що визначається за величиною енергії міжмолекулярної взаємодії [123, 149, 150].

Молекулярна структура вугілля певною мірою характеризує і його надмолекулярну структуру. Зі зростанням ступеня метаморфізму та збільшенням частки вуглеводню, що входить до ароматичних фрагментів, збільшується ступінь їх конденсації, а за рахунок сил Ван-дер-Ваальса починають формуватися більш упорядковані утворення. Зростання ароматичності відбувається під час перерозподілу атомів водню між дегідратуючими нафтовими структурами та мастиковими зв'язками і функціональними групами, що підтверджені гідрогенізацією. Співвідношення споріднених атомних кілець на одну структурну одиницю в межах матриці визначає ароматичність та підвищує вуглефікацію.

Втрата функціональних груп призводить до послаблення донорно-акцепторних та водневих зв'язків, це полегшує переорієнтацію молекул, що в результаті призводить до перетворення на графіт [123, 150 - 152].

Отже, зміна молекулярної структури речовини призводить до зміни надмолекулярної структури вугілля в процесі вуглефікації. Під час метаморфізму природного вугілля відбувається обводнення речовини, тобто збільшення вмісту вуглеводню, а також процес протікає послідовно та безперервно.

На ранніх стадіях вуглефікації практично відсутній плоский шар, макромолекули перебувають у формі звернених у клубки (глобули), що містять хаотично розміщені бензольні кільця з наявністю значної кількості довгих аліфатичних зв'язків. Вугілля середнього ступеня метаморфізму має структуру звернутих глобулярних систем, що утворюються за рахунок взаємодії сусідніх ділянок кристалоподібних шарів та їх розриву в місцях

перелому кінцевих груп. На цій стадії відбувається ущільнення та зміцнення структури каркасу. У вугіллі вищого ступеня метаморфізму відбуваються корінні структурні перетворення, які призводять до утворення практично лише графітоподібних шарів, що утворилися в турбостратних кристалітах [135, 152, 153]. Зони графітоподібної упорядкованості досить поширені, тому антрацит виявляє ряд фізико-хімічних властивостей, що характерні для графіта.

Збільшення вмісту конденсованих ароматичних структур у вугіллі в процесі вуглефікації, що призводить до формування порівняно більших зон делокалізації електронів, що призводить до зміни фізичних властивостей вугілля.

Проте переважно макромолекула вугілля має середньостатистичну модель, що складається з поліаренового або конденсованого ядра, поєднаного з аліфатичними структурами і переважно функціональними кисневмісними групами. У вугіллі можливі різні варіанти розподілу вуглецю з утворенням як графітоподібних або турбостратних, так і карбінових або поліедричних елементів. Вугільну структуру розрізняють макромолекулярну і надмолекулярну, що відображають процеси вуглеутворення і метаногенерації, та виражає їх фізико-хімічну природу, реакційну здатність та технологічні властивості [126].

Вугілля – це конденсовані вуглець-вуглецеві частини ароматичних утворень «кристалітів», оточені аліфатичними і аліциклічними ланцюгами. В процесі зростання ступеня метаморфізму ці утворення ущільнюються зі збільшенням вуглець-вуглецевої центральної частини і зменшенням частки аліфатичних ланцюжків. Модель молекулярної структури вітриніту – це система взаємопов'язаних вуглець-вуглецевих, ароматичних і аліфатичних блоків-кластерів [127 - 138].

Більшість дослідників сходяться на думці, що структурні одиниці є блоками з молекулярною масою близько 2000 - 3000. Вони містять кілька

найбільш типових первинних структур «кластерів» з характерними зв'язками між ними.

В.І. Касаточкіним [154, 155] було запропоновано схему вуглецевих сіток з боковими ланцюгами, через які зшиваються вуглецеві сітки сусідніх кристалітів, у результаті чого вугільна речовина має полімерну природу. Структурною одиницею цього полімеру є плоска гексагональна атомна сітка циклічно полімеризованого вуглецю з боковими ланцюгами лінійно полімеризованого вуглецю, що несуть різноманітні радикали і бокові групи, але детально не описують і не характеризують аліфатичні і функціональні групи, які мають важливе значення у формуванні фізико-хімічних властивостей вугілля (рис. 1.3). У вугіллі відсутні зони тривимірної впорядкованості атомів вуглецю у вигляді кристалічної ґратки графіту.

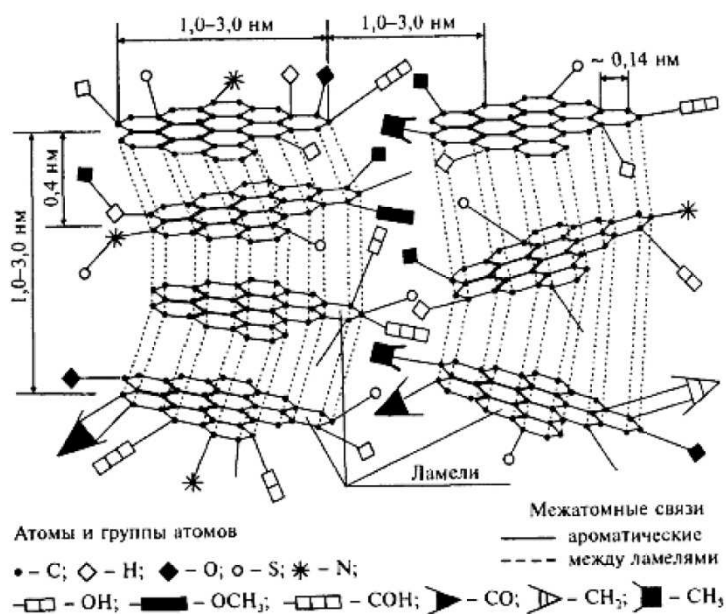


Рисунок 1.3 Структурна модель вугілля Касаточкіна.

Структурна модель вугілля Ван-Кревелена [126, 156], що подано на рисунку 1.4, побудована з урахуванням найбільшої кількості фізичних, фізико-хімічних і хімічних даних. При побудові її враховані оптичні і механічні властивості вугілля, їх елементарний склад тощо. Ван-Кревелен заштрихував «ароматичну частину структури в молекулі» і зазначив, що

молекула не є плоскою і структурні осередки не подібні один до одного, як у полімерах з регулярною структурою.

Можна вважати, що вугільна речовина складається з макромолекул різного ступеня впорядкованості. В процесі метаморфізму збільшуються ділянки з упорядкованим розташуванням атомних вуглецевих сіток у результаті розкладання бокових груп і разом з тим відбувається взаємна орієнтація сіток. Для структури низькометаморфізованого вугілля характерні наявність довгих гнучких ланцюгів, що пов'язують вуглецеві сітки, а також велика внутрішня поверхня, тобто значні проміжки між макромолекулами, завдяки чому це вугілля здатне адсорбувати значну кількість води.

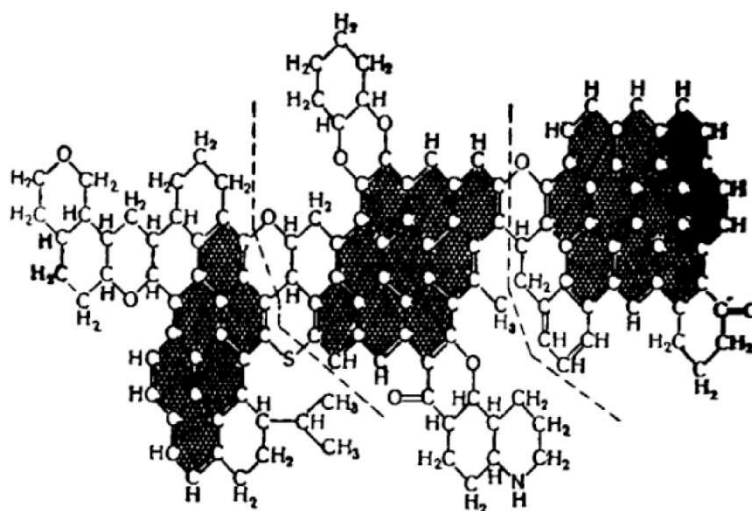


Рисунок 1.4 Модель Ван-Кревелена.

У той час як ядро макромолекули вугілля, що містить у своїй основі бензольне кільце, має найбільшу міцність зв'язків і термостійкість, бокові групи, що його оточують, є вуглеводними різного ступеня полімеризації і характеризуються порівняно невеликою стійкістю.

Оскільки структура ядра макромолекули принципово однакова у кам'яного вугілля і може відрізнитися лише числом бензольних кілець, кількість і склад бокових груп великою мірою зумовлюють усе різноманіття вугілля і перехідних форм мікрокомпонентів. Число бокових груп і їх відстань від ядра найбільші в низькометаморфізованому вугіллі.

Можна уявити вугільну речовину, що складається з пачок паралельних плоских шарів макромолекул, пов'язаних поперечно киснем або воднем. Відстань між ними, що зменшується зі збільшенням ступеня метаморфізму, зумовлює ультрапористість і міцність вугілля [126, 156].

Концепцію гетерогенної структури вугілля, що запропонував Г.Б. Скрипченко, подано на рисунку 1.5 [157].

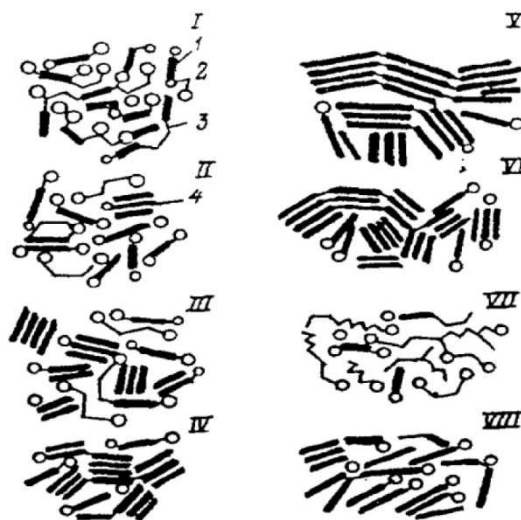


Рисунок 1.5 Принципова схема будови органічної маси вугілля: I - буре; II - жирне; III - коксове; IV - пісне; V - антрацит регіонального метаморфізму; VI - антрацит термального метаморфізму. Петрографічні складові: VII - ліптиніт; VIII - фюзиніт. Елементи вугільної макромолекули: 1 - ароматичне ядро структурної одиниці; 2 - кінцева група; 3 - гідроароматична структура; 4 - кристалічні зародки.

В аморфній матриці органічної маси вугілля під впливом термобаричних чинників формуються зародки нової мікрофази у вигляді турбостратних пакетів ароматичних шарів, тобто турбостратних кристалітів. У вугілля низького ступеня метаморфізму кристаліти слабо взаємопов'язані, тому відбувається швидке зростання надмолекулярного упорядкування. У антрацитах пакети з невеликої кількості ароматичних шарів об'єднуються в більш великі макромолекули. За рахунок відщеплення бокових заміників вони стають більш однорідними і більш рухливими. Аморфна фаза при

цьому практично зникає. В результаті з'являється можливість їхнього взаємного впорядкування і у вугільній структурі виникає нова фаза, відмінна за густиною, стабільністю, внутрішньою енергією [149, 158].

Якщо розглянути структуру вугілля за В.В. Ходотом, то кристалічна формула цієї молекули має вигляд $C_{28}H_{18}O_2$. Схема такої молекули подана на рисунку 1.6 [157]. Такі молекули можуть об'єднуватися в стопки з напіввпорядкованими «турбостратними» структурами близько 10-6 см (10 нм), які після коагуляції утворили частки (міцели) вугілля розміром в кілька тисяч ангстрем. Геометрія пор у кам'яному вугіллі зумовлена наявністю структурних одиниць різноманітних форм і розмірів, у тому числі і деформованих сфер. Основне завдання автора під час дослідження мікроструктури вугілля полягало у вивченні його пористості і сорбційних властивостей. У той же час руйнування вугільного матеріалу розглядається на макрорівні.

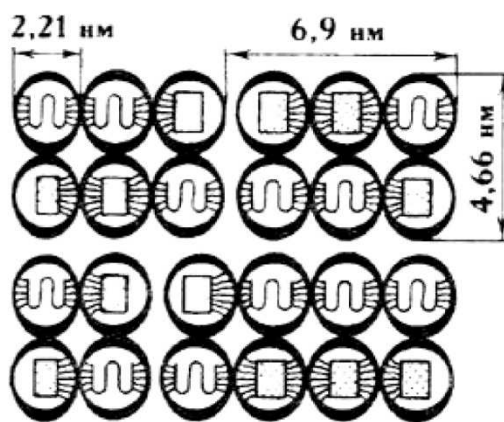


Рисунок 1.6 Глобулярна схема будови вугілля за В.В.Ходотом

На думку А.В. Артемова і Г.Д. Фроклова, вугілля складається з конденсованих макромолекул зі складною структурою, основою якої є система конденсованих кілець. Важливим структурним параметром вугілля є його ароматичність, рівень якого підвищується зі збільшенням ступеня метаморфізму вугілля. Як вважають автори, структура вугілля має

глобулярну структуру і дві перехідні структури – під- і надглобулярну. Схему глобулярної будови подано на рисунку 1.7.

Макромолекули вугілля мають порівняно впорядковану структуру і упаковані в кільця розміром близько 2,2 нм. Число кілець залежить від вмісту вуглецю та змінюється зі збільшенням метаморфізму від 3 до 34. Авторами було визначено зростання концентрації парамагнітних центрів на небезпечних викидах метану пластах.

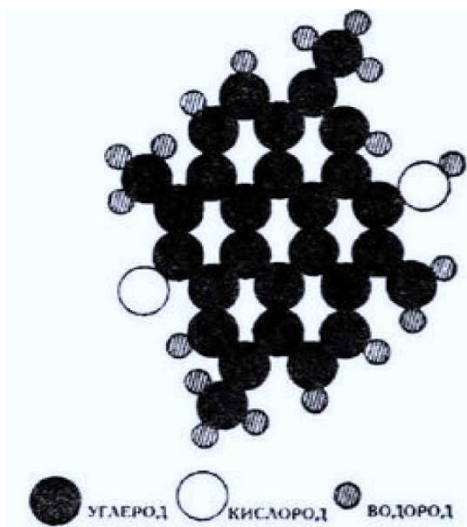


Рисунок 1.7 Схема макромолекули вугілля
за А.В. Артемовим і Г.Д. Фроковим

Діаметри вуглецевих шарів у антрацитах близько 4 нм. Зі збільшенням метаморфізму відбувається втрата функціональних аліфатичних груп. Процес відкликання аліфатичних груп не супроводжується збільшенням розмірів вуглецевих шарів. Число кілець в ароматичному вуглецевому шарі антрацитів першої стадії метаморфізму досягає 40. Наявність аліфатичних груп не надає можливості для зближення і зшивання молекул. На другій стадії метаморфізму, після видалення аліфатичних груп, триває процес орієнтації вуглецевих шарів, таким чином підвищується ступінь їх впорядкованості та відбувається зростання розмірів вуглецевих шарів і числа ароматичних кілець у них. Хаотичне розташування пакетів вуглецевих шарів змінюється орієнтованим їх спрямуванням.

Авторським колективом на чолі з Ф.А. Абрамовим [157, 159, 160] запропоновано модель метаноносності пласта вугілля, який є тріщиновато-пористим середовищем, насиченим газом, що перебуває у вільному стані і адсорбується в обсязі мікропор, що подано на рисунку 1.8.

Для дослідження такої структури були використані закони механіки гетерогенних середовищ. Відповідно до прийнятої концепції, гірський масив складається з трьох фаз. До першої фази належить скелет вугілля; до другої фази – газ, що міститься у вільному стані в макропорах і тріщинах; до третьої фази – газ, який міститься в сорбованому стані в мікропорах.

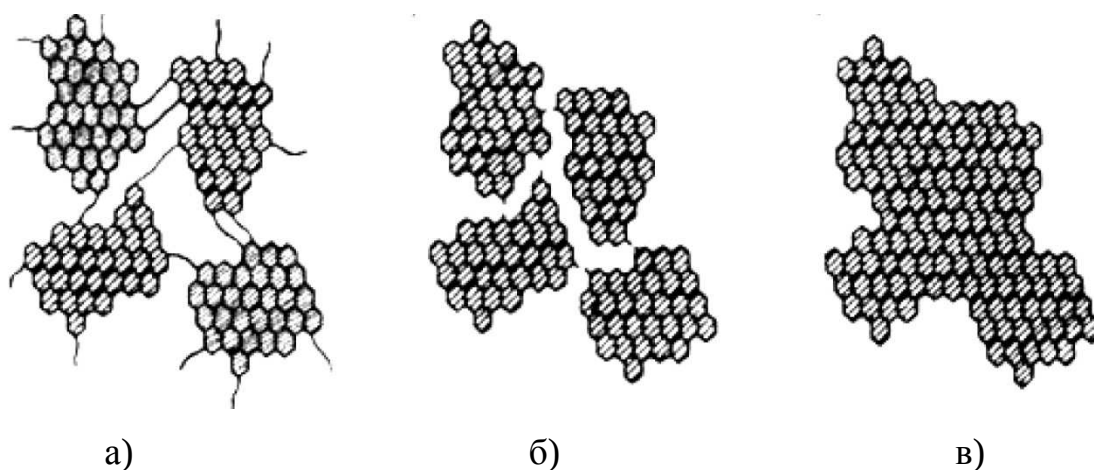


Рисунок 1.8 Схема перебудови надмолекулярної структури антрациту на стадії метаморфізму: а, б, в – етапи зростання метаморфізму

Дослідники І.М. Петухов і А.М. Линьков, відповідно до енергетично-силової теорії раптових викидів метану, розглядають вугілля як матеріал однорідний, ізотропний з розподіленим рівномірно метаном і однаковими іншими властивостями. Метаноносність вугільних пластів розглядається як рівномірний розподіл газу у всіх мікрооб'ємах по всій потужності пласта і площі розподілу однаково у всіх видів вугілля. Метаноносність змінюється зі збільшенням вуглефікації і глибини залягання пласта.

В основі моделі В.В. Колесникова, Н.Ф. Лосєва лежить припущення про те, що структура вугілля складається з жорстких, слабкодеформованих блоків ароматичного типу і рухомих рідиноподібних прошарків (аліфатична

рідина), збагачених дефектами вакансійного типу. Вугільний пласт оточений міцними, слабкодеформованими породами (зона бронювання). Під час метаморфічних перетворень вугілля піддавалося прогріву і стисненню під високим тиском. У цей час відбувається стиснення аліфатичних прошарків, що ускладнює фільтрацію метану, оскільки він виявляється законсервований у твердому розчині (у мікропорах). Аліфатична рідина представлена сукупністю молекулярних фрагментів, пов'язаних між собою слабкими зв'язками. При розриві цих зв'язків у рідині створюються вільні обсяги – вакансії. Проте у гіпотезі прийнято багато нереальних припущень. Елементарна структура твердої речовини не відображає молекулярної, оскільки представлена в загальному вигляді. Не враховується петрографічний склад вугілля і умови формування різних інгредієнтів [159, 160].

Отже, науково підтверджено, що органічна маса усіх видів вугілля гетеромолекулярна, оскільки складається з великої кількості різних молекул, що створені атомами вуглецю, кисню, сірки, азоту та інших елементів. Розглядаючи властивості вугілля, необхідно враховувати його неоднорідність, що виражається як у наявності мінеральних домішок різного складу, у тому числі і мінеральних домішок, тісно пов'язаних з органічними речовинами, так і в неоднаковому складі та будові органічної маси навіть візуально найбільш однорідних петрографічних компонентів вугілля. Через це багато властивостей вугілля дійсно є статично усередненими величинами, залежними від властивостей і співвідношення петрографічних складових у досліджуваних об'єктах.

1.3 Загальні положення про характер взаємодії спікливого вугілля в результаті термічного піролізу

При нагріванні вугілля без доступу повітря відбуваються складні перетворення, характер яких залежить як від хімічної будови речовин, що

складають органічну масу, так і від умов їх нагрівання. Внаслідок термохімічних перетворень утворюються різного складу газо- та пароподібні, а також тверді продукти. Поведінка вугілля при нагріванні принципово різна.

Кількість і склад продуктів піролізу вугілля залежить від розміру частинок вугілля, швидкості температури нагрівання ті її кінцевого значення. Протікання термічного піролізу також залежить від ступеня метаморфізму спіклого вугілля. В процесі піролізу при постійному нагріванні у вугіллі відбуваються істотні зміни. Спочатку випаровується волога, а потім починається досить складний процес розкладання органічної маси: напівкоксування, газифікація, графітизація та гідрогенізація. Кожен процес характеризується і загальними закономірностями, і суттєвими відмінностями.

Фазові перетворення, хімічні реакції, процес формування твердого залишку і виділення летких хімічних речовин залежать від структури вугілля та багатьох інших факторів. Оскільки процес термічної деструкції та термічного піролізу є досить складним та до сьогодні повністю недослідженим, то підлягає подальшому вивченню. Багато вчених займаються дослідженням здатності вугілля до перетворень, які б задовольняли промислові вимоги.

Про термічно нестійку структуру вугілля при нагріванні без доступу повітря вперше у своїх роботах наголошував М.Г. Скляр [161]. Утворена вільна валентність при первинній термічній деструкції, залежно від типу хімічної реакції, може зберігатися впродовж певного часу або зникати. Процес зникнення вільної валентності відбувається за певними процесами:

- взаємодія з вихідною речовиною, що згодна віддати вільному радикалу або відібрати у нього один електрон;
- взаємодія вільного радикала з іншим вільним радикалом;
- взаємодія вільного радикала з матеріалом стіни реактора [162].

Отже, високомолекулярні органічні з'єднання при термічній деструкції утворюють нові продукти реакції, які відбуваються за рахунок чередування

декількох реакцій з залученням вільних радикалів, які відіграють роль цепних та являються важливими стадіями ініціювання.

Дослідник В.Н. Шовкопляс [163] на основі даних [164-166] рентгеноструктурного аналізу припустив можливий шлях структурно-хімічної трансформації вугілля в умовах середньотемпературного піролізу, що представив у вигляді схеми (рисунок 1.9).

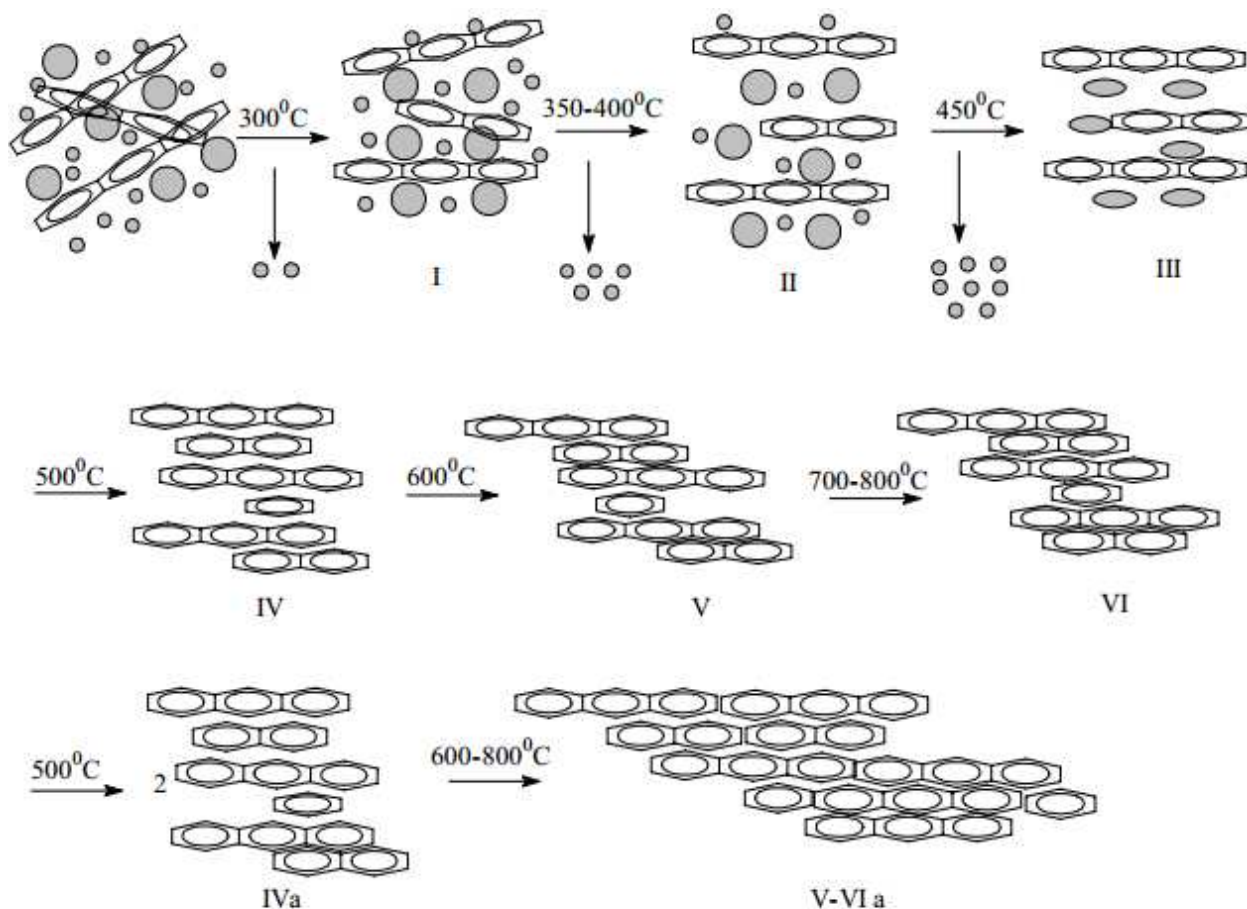


Рисунок 1.9 Можливі шляхи структурно-хімічної трансформації спіктивного вугілля під час нагрівання: ○ ○ ○ упорядкована вуглецева матриця;

● рідиннорухлива нелетка маса; ● рідиннорухлива нелетка маса;
● асфальтеноподібна структура.

Як видно з рисунка, при 300 °C відбувається дезорієнтація кристаліта вугілля, рухливість їх збільшується та при 350-400 °C вугілля переходить у пластичний стан, оскільки пластична маса є термічно нестійкою, то при 450

$^{\circ}\text{C}$ відбувається реакція вторинної взаємодії з утворенням структурних блоків з більш високою молекулярною масою. Така структурна трансформація надмолекулярної організації відбувається ущільнення структурного каркасу, при 500°C відбувається подальше ущільнення вуглецевого каркасу за рахунок протікання реакцій конденсації, коли молекули асфальтенів взаємодіють між собою за ОН-групами фенольного гідроксилу. Від 600°C до 800°C відбувається зшивка ароматичних шарів по горизонталі у трьохмірний вуглецевий каркас, що призводить до ущільнення пакету кристаліта, також протікає реакція сополімеризації двох структурних ароматичних фрагментів у більш великі структурні блоки. В результаті можуть утворюватися структурні фрагменти типу діоксибензолів, що на стадії $700-900^{\circ}\text{C}$ перетворюються з утворенням фуранових кілець.

Багато вчених [167, 168 - 170] сходяться на тенденції розділяти процес термічного перетворення вугілля на 3 температурні зони.

Перша зона знаходиться при температурі від 60 до 200°C . Вона змінюється залежно від стадії метаморфізму вугілля. Ця зона характерна для виведення вологи із загальної маси вугільного компонента, тому що в зоні температур $200-350^{\circ}\text{C}$ все вугілля починає втрачати малу кількість води за рахунок піролізу фенольних структур та оксидів вуглецю з карбонових та карбонільних груп.

Один з авторів досліджень подає результати [170], які показують, що з додаванням до вугілля кам'яновугільного пеку, антрациту, фенатрену та інших твердих залишків, температури піролізу на кожній стадії зменшуються. Ця зміна відбувається тому, що домішка знижує термостійкість органічної маси вугілля, відбувається інтенсивне виділення газів і пару, що призводить до утворення рідинної фази. При цьому відбувається руйнування водневих зв'язків, тіофірних і ефірних груп, утворення активних функціональних груп $-\text{OH}$ і $=\text{CO}$ та їхня подальша деструкція.

Гідроксильні групи містять значну кількість води, карбоксильні і карбонільні групи містять окисли вуглецю, що подано на схемі [171]. Процес розриву місткових зв'язків ефірного типу призводить до утворення функціональних груп нового типу та диспропорціювання водню, що подано на схемі [172], яку зображено на рисунку 1.10.

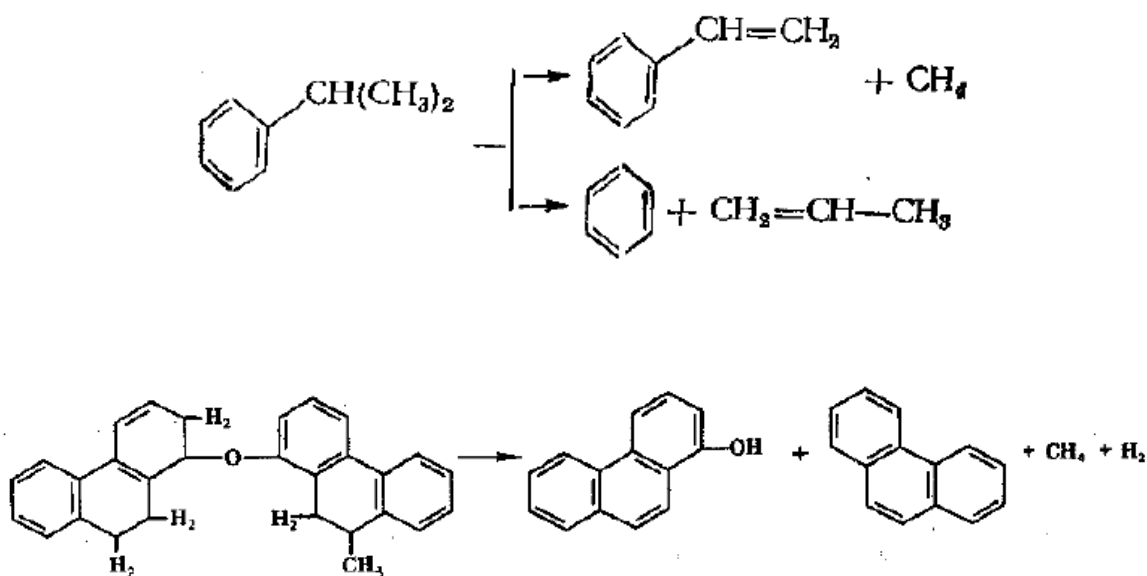


Рисунок 1.10 Утворення функціональних груп та диспропорціювання водню

Друга температурна зона проходить у діапазоні від 350 до 700 °С, коли відбувається істотна втрата ваги. Це пов'язано з первинною делеватилізацією, під час якої виділяються сполуки вуглецю, водню та кисню. При 350 °С починається первинна карбонізація, спочатку з виділенням вуглекислого газу та водню. Поряд із підвищенням температури, метан та інші нижчі аліфатики розвиваються разом з воднем, оксидом вуглецю та алкільною ароматикою.

В інтервалі температур 420 – 470 °С відбувається максимальне виділення сірководню за рахунок розкладання піриту і відновлення сірковмісних сполук [172].

Температурний інтервал, який відповідає температурам 477 – 442 °С, характеризує затвердіння пластичної маси вугілля та утворення напівкоксу,

супроводжується відщепленням залишків аліфатичних сполук та кисневих груп. Гетероцикли, які містять азот та кисень, перетворюються в нестійкий альдегід, феноли та вуглеводні, що призводить до збільшення фенольних С-ОН-груп та карбонільних $\text{RC}=\text{O}$ -груп. Це перетворення супроводжується відщепленням алкільних груп та утворенням процесу конденсації ароматичних сполук [173].

Первинна дегазація призводить до утворення смоли і легких мастил між зернами вугілля при температурі розкладання 600°C . Вторинна дегазація або активне розкладання призводить до виділення різноманітних вуглеводневих газів, елементарного водню та оксидів вуглецю в розширеному діапазоні температур понад $600 - 700^\circ\text{C}$ [174]. При температурі вище 700°C відбуваються реакції при конденсації вуглецевої матриці з виділенням H_2 [167 - 169].

Зазначений температурний інтервал є станом напівкоксу і переходом до утворення коксу. За даними [170, 171, 175], до моменту утворення напівкоксу аліфатичні й аліциклічні угруповання активно перетворюються на ароматичні з'єднання або розщеплюються, а нафтеніві цикли дегідруються. Подальше розкладання характеризується процесом упорядкування та організації ароматичних сіток. На цьому етапі органічна маса вугільного компонента втрачає водень, кисень, азот і сірку, припиняється утворення та виділяється вуглеводень.

В роботі [176] стверджується, що хімічні перетворення гумітів відбуваються в тому ж напрямі, що і при діагенезі, зокрема проходять реакції дегідратації, декарбоксилювання та дегідрування (завершальна реакція підтверджується наявністю у вугільних шахтах газу – метану).

В роботі [177] зроблено припущення, що в процесах переходу торфу в буре вугілля і діагенезу, тобто в інтервалі вмісту вуглецю від 50 до 70% приблизно $2/3$ кисню видаляється з органічної маси у вигляді CO_2 та CO , а останній кисень – у вигляді H_2O . В інтервалі $71,0 \leq C_{\text{daf}}, \% \leq 85,5$ кисень вигазовується майже повністю у вигляді з'єднань вуглецю. На наступних

стадіях метаморфізму ($85,5 \leq C_{daf}, \% \leq 95,0$) кисень виділяється у складі H_2O , а частина органічної маси вугілля у вигляді метану та його гомологів.

Розроблена в дослідженні [178] умовна схема узагальненого механізму хімічних стадій метаморфізму, базується на реакціях кисню в складі шести типів функціональних груп атомів: $-OH$; $-COOH$; $=C=O$; $-OCH_3$ та в інших формах кисню $O_{nf,1}$ та $O_{nf,2}$. В чотирьох з розглянутих реакцій, як реагент, бере участь водень вугілля (H_y), а продуктами є вода і метан. У реакціях кисню у складі карбоксильної групи та $O_{nf,1}$ продуктом є діоксид вуглецю.

В роботах [179 - 181] зроблено розрахунки дослідження динаміки теплоти згорання під час зміни метаморфізму вугілля від бурого до антрациту, що зумовлено співвідношенням швидкостей двох взаємопов'язаних протилежно спрямованих процесів – деоксигенації. Процес підвищує теплоту згорання та молекулярно-структурні перетворення в бік безперервного підвищення ступеня конденсації структури органічної маси, які її знижують.

У своїх дослідженнях Л.Ф. Бутузова [182 - 187] дійшла висновку, що вміст кисню і сірки у вугіллі значною мірою впливає на його технологічні властивості, зокрема на процес коксування, активність до окиснення, гідрування тощо. В роботі [187] автор досліджує марки вугілля Д і Ж за допомогою DRIFT-спектрів вугілля та його напівкоксів. Було встановлено, що при температурі $500^\circ C$ відбувається реакція відриву бокових аліфатичних груп та реакції ароматизації і поліконденсації. Проте було виявлено значні відмінності під час піролізу у вугілля низької та середньої стадії метаморфізму (рис. 1.11), які дали можливість авторові дійти висновку, що газ піролізу спікливого вугілля збагачений H_2 , H_2S і CH_4 , тобто є більш калорійним паливом порівняно з газом, отриманим зі слабкоспікливого вугілля.

Молекулярну масу вугілля також вивчали за допомогою ІЧ-спектроскопії смол ряду метаморфізму, які було отримано в процесі напівкоксування [188 - 191]. Автор стверджує [189], що відносний вміст

кисневмісних та аліфатичних груп відносно вмісту ароматичних C=C зв'язків змінюється в досліджуваному ряді за кривою, яка має два екстремуми: перший – у зоні бурого вугілля, а другий – у зоні вугілля середньої стадії метаморфізму. Для бурого вугілля згаданий екстремум пов'язаний з максимальним відносним вмістом активних кисневмісних та аліфатичних груп, а для спіклого вугілля – з максимальним відносним вмістом C_{ал}-H зв'язків і місткових C-O-C та C-S-C груп. Також за результатами досліджень [192 - 194] було встановлено, що зміни, які відбуваються у складі смоли зі зміною температури (300 – 800 °C) мають цінну інформацію щодо будови органічної маси вугілля.

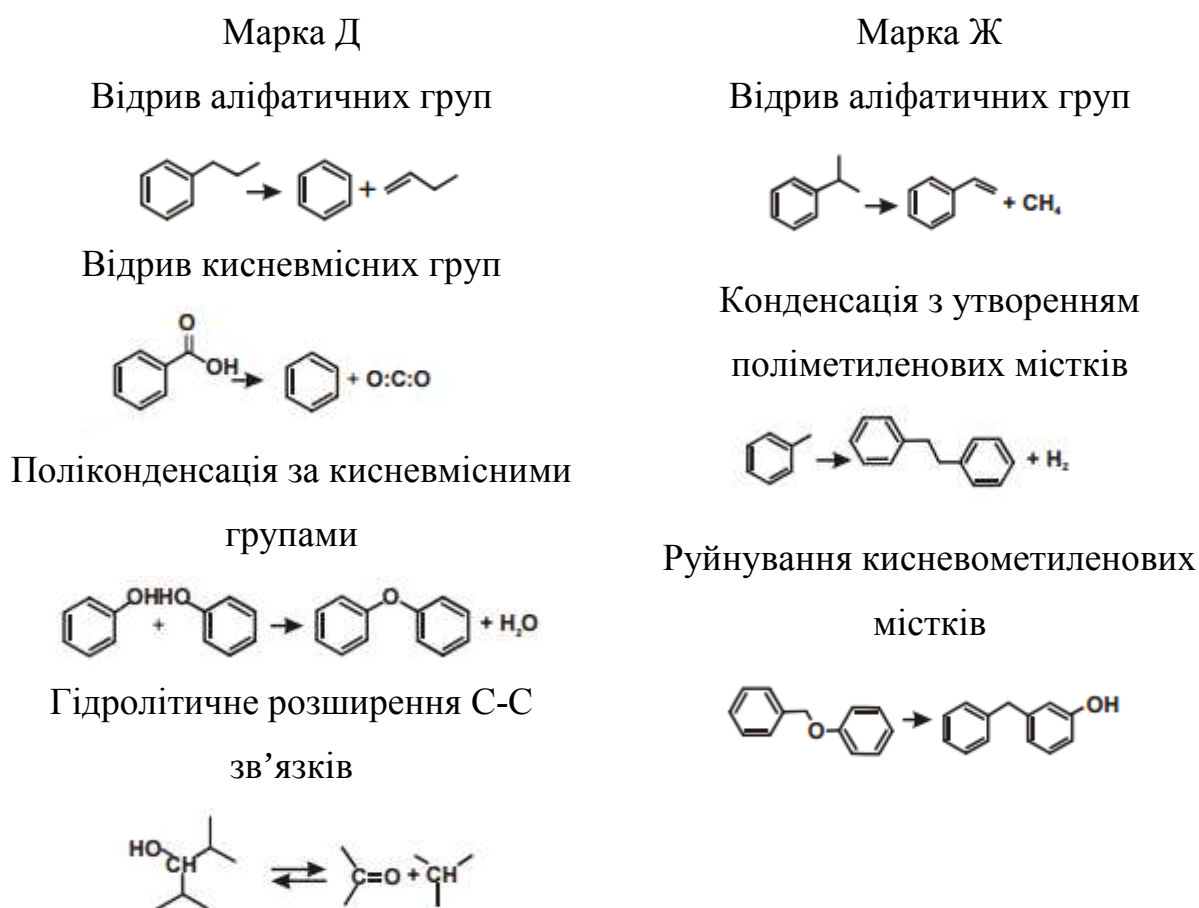


Рисунок 1.11 Протікання процесу піролізу вугілля різних марок

Відповідно до результатів дослідження [195], які здійснювалися на газо-хромато-мас-спектрометрії, автор стверджує, що під час формування

пластичного шару в мезофазі утворюються радикали, які зображено на рисунку 1.12.

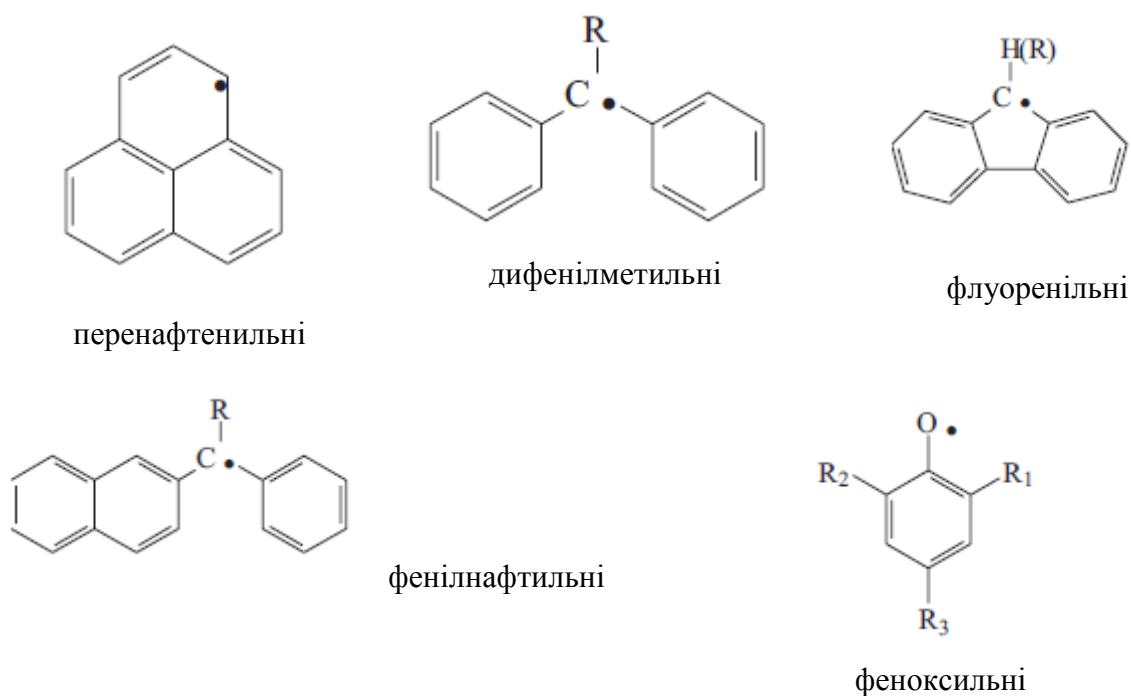
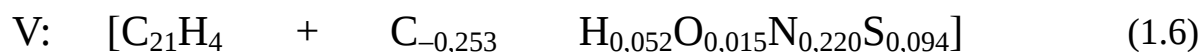
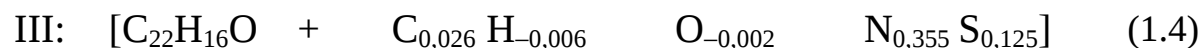
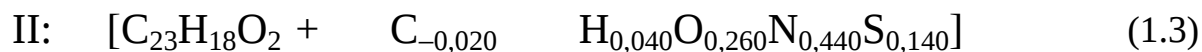
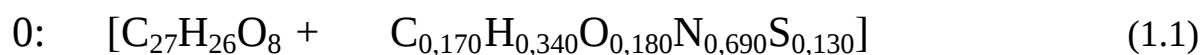


Рисунок 1.12 Радикали, що утворюються в мезофазі

Міжмолекулярна взаємодія мезогенних фрагментів визначається як наявністю р-р-взаємодії, так і диполь-дипольної взаємодії, що пов'язано з наявністю полярних груп – гетероатомів. Наявність у пластичній масі бензодифенілсульфідів, на думку автора, повинна сприяти структуруванню системи, тобто дані системи виконують роль переносника водню [195, 176]. П'ятичленні гетероцикли мають електронну конфігурацію, яка на думку дослідників подібна до електронної конфігурації бензольного кільця, недолік π -електронної пари замінюють π -електрони S, що зумовлює їхні ароматичні властивості.

В роботі [196] висвітлено дані масового елементного складу палива, що характеризує його в особливих точках. за допомогою кінетичних закономірностей, автором було знайдено число атомів елементів. Отримані дані [197, 198] дозволили записати такі формули для усереднення молекулярних структур вугілля різного ступеня метаморфізму:



Адекватність рівнянь підтверджується стехіометричними рівняннями реакцій, що проходять, матеріальним балансом стадій та узгодженням теплоти згорання модельних речовин і вугілля близького елементного складу.

В роботах [199 - 201] автори вивчали структурно хімічне моделювання температурних умов переходу вугілля у пластичний стан, за основу були взяті аналізи взаємозв'язку між показниками структури індивідуальних та полімерних з'єднань, що відображають структуру органічної маси вугілля і температуру початку переходу його у пластичну масу, початок термічної деструкції та досягнення максимальної швидкості реакції. За даними дослідження температури плавлення ароматичних вуглеводнів, авторами було встановлено, що в ряді з'єднань закономірно підвищується ступінь ароматичності зі зростанням кількості бензольних кілець у молекулах вугілля.

В роботах [202 - 204] розглядається структурно-хімічне моделювання переходу вугілля в пластичну масу, де автор підсумовує, що структури органічної маси вугілля, що використовуються під час вивчення фізико-

хімічних методів, до яких входить і ЯМР (ядерно магнітний резонанс), не дають розподілення атомів вуглецю за всіма можливими типами. Для ароматичних структур вдається виділити лише зовнішні атоми, що зв'язані з воднем групи $C_{ar}H$, алкільними замінниками або нафтоновими структурами $C_{ar}R$ і функціональними групами $C_{ar}X$, у той час, коли атоми вуглецю у вузлах конденсації $C_{ar, k}$ визначаються без розділу за типами b, c, d, e .

У своїх роботах С.Г. Гагарін [205, 206] пропонує іншу методику вивчення структури вугілля, зокрема він розділяє вугілля на компоненти, відмінні за густиною, які окремо досліджує. Проте дослідження автора спрямовані на вивчення залежності фракцій одна від одної, а не взаємодію певної фракції однієї марки вугілля з фракцією іншої марки вугілля.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Здійснений критичний аналіз джерел як вітчизняних, так і закордонних стосовно існуючих методів та методик розширення сировинної бази коксування з додаванням до вугільної шихти слабкоспікливого вугілля, дозволив встановити факт недостатньої вивченості питання, що унеможливлює впровадження запропонованих технологій.

2. Вивчення питання щодо розширення сировинної бази коксування дозволило встановити недостатність знань та наукових положень про структуру спікливого вугілля та його властивості, що унеможливлює його ефективно використовувати.

3. Існуючі знання про структуру та властивості органічної маси вугілля мають гіпотетичний характер та не дають повного уявлення як про структуру макромолекул, так і про органічні речовини, що входять до загальної маси вугілля.

РОЗДІЛ 2

АНАЛІЗ ПРЕДМЕТІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Проведений аналіз стану проблеми розширення сировинної бази коксування дозволив визначити напрями досліджень у роботі. Згідно з отриманими знаннями було визначено, що на сучасному етапі перспективним методом, що дозволяє розширити сировинну базу коксування, може бути той, який при незначних капіталовкладеннях допоможе регулювати властивості спікливого і слабкоспікливого вугілля.

Аналіз сучасних уявлень про будову спікливого вугілля і положень про характер взаємодії спікливого вугілля в результаті термічного піролізу дозволив встановити, що існуючі знання є недостатніми і відповідно не можуть дозволити регулювати властивостями спікливого вугілля і вирішити проблему, пов'язану з розширенням сировинної бази коксування.

Для розробки технологічних прийомів, спрямованих на розширення сировинної бази коксування шляхом спрямованого регулювання властивостей спікливого і слабкоспікливого низькометаморфізованого вугілля, у роботі спочатку було вивчено як молекулярну, так і надмолекулярну будову. Також під час досліджень одним з напрямів вирішення проблеми було залучення до складу вугільних шихт для коксування слабкоспікливого низькометаморфізованого вугілля марки ДГ як одного з компонентів, що дозволить не тільки розширити сировинну базу коксування, а також надасть можливість розширити спектр використання слабкоспікливого енергетичного вугілля, оскільки цей вид палива належить до невідновлюваних джерел енергії.

Отже, поставлена проблема вирішувалася шляхом порівняння структури і властивостей добреспікливого вугілля і низькометаморфізованого вугілля марки ДГ.

2.1 Методична і експериментальна база досліджень

На початковому етапі досліджень передбачалося визначення методу, що дозволяє змінювати властивості спіктивного вугілля. Як методи регулювання було запропоновано:

- метод глибокого збагачення;
- метод густинного фракціонування.

Перший метод передбачає збагачення вугілля, при цьому не тільки відділення від зольного залишку, а також і від певних органічних речовин, що мають густину вище ніж густина рідини.

У дисертаційній роботі глибоке збагачення вугілля здійснювалося шляхом виділення концентрату з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Густинне фракціонування вугілля передбачає виділення окремих фракцій, відмінних за густиною у вузьких межах.

Для поділу за густинними фракціями вугілля різних марок використовувався водний розчин хлористого цинку (ZnCl_2), тобто проводилося розділення за густиною у важких середовищах [207]. Для цього були приготовлені розчини з густиною: 1,25; 1,26; 1,27; 1,28; $1,3 \text{ г/см}^3$. Отже, під час поділу були отримані фракції вугілля з густиною: $<1,25$; 1,25-1,26; 1,26-1,27; 1,27-1,28; 1,28-1,3; $>1,3 \text{ г/см}^3$. Отримані густинні фракції вугілля направлялися на подальші дослідження. Варто зазначити, що поділ вугілля у важких середовищах за зазначеним методом дозволяє якісно диференціювати за густинними фракціями, при цьому поділ за густинними фракціями не є пропорційним.

Зважаючи на зазначений метод виділення за окремими густинними фракціями спіктивного вугілля, загальну схему поділу можна подати у вигляді схеми, зображеної на рисунку 2.1, згідно з якою відбувається диференціювання слабкоспіктивного вугілля за густинними фракціями зазначеним вище.

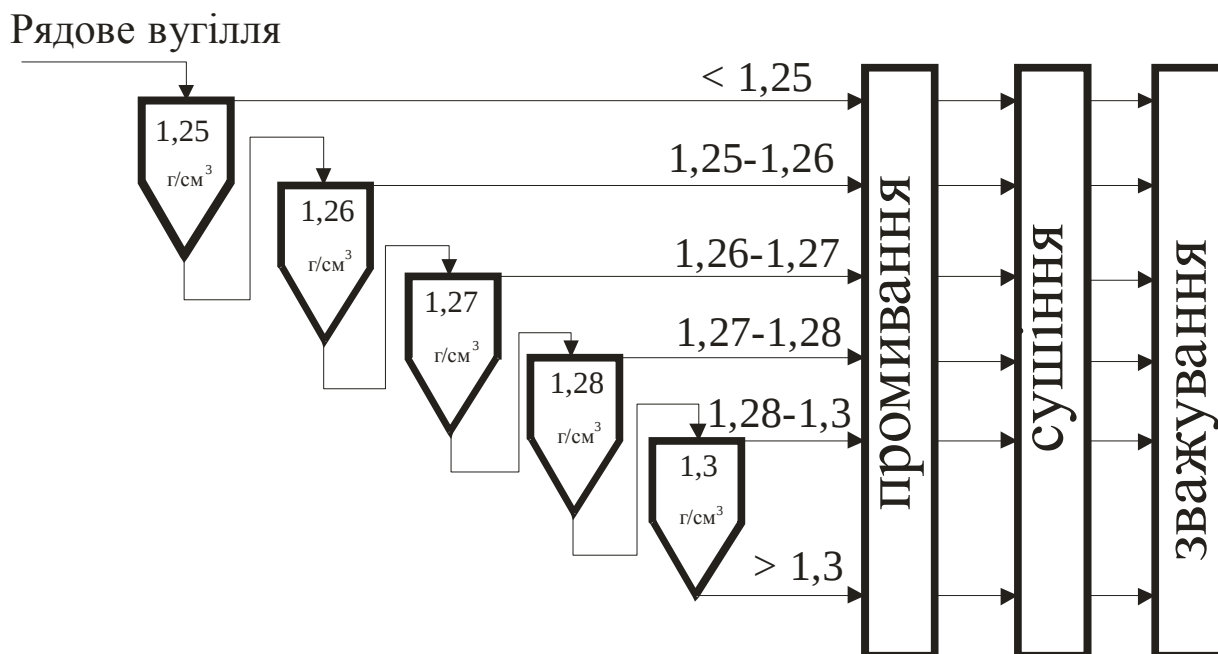


Рисунок 2.1 Принципова схема поділу спіклого вугілля за густинними фракціями

Згідно з поданою схемою (рис. 2.1), процес поділу досліджуваного вугілля за густинними фракціями проводився таким чином. Спочатку вугілля подрібнювалося до розміру >1 мм. Далі подрібнене рядове вугілля вміщували в першу ємність, у яку завчасно було вміщено водний розчин хлористого цинку (ZnCl_2) із заданою густиною $1,25 \text{ г/см}^3$.

Отриману суспензію ретельно перемішували за допомогою мішалки протягом 5 хвилин і відстоювали, цю операцію повторювали 4 рази. Після закінчення циклів перемішувань і відстоювань, отриманий розчин витримували впродовж 12 годин. Коли відбувся поділ вугілля у важкому середовищі водного розчину ZnCl_2 , частина вугілля, що знаходилася на поверхні, виймалася з розчину і ретельно промивалася за допомогою гарячої дистильованої води для відділення залишків водного розчину ZnCl_2 від частинок вугілля.

Густинову фракцію, отриману в результаті поділу та промивання, висушували в сушильній шафі при температурі 50°C . Процес сушіння тривав 23 години.

Частина вугілля, що була в осаді першої ємності, тобто з густиною $>1,25 \text{ г/см}^3$ для подальшого поділу вміщувалася в ємність з густиною $1,26 \text{ г/см}^3$ водного розчину хлористого цинку (ZnCl_2). У цій ємності процедура поділу повторювалася, як і для ємності з густиною $1,25 \text{ г/см}^3$.

Процес поділу вважався закінченим за умови послідовного відділення густинних фракцій до густини $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Проби досліджуваного вугілля проходили всі ємності з густиною розчинів, зазначених вище. При цьому кожна отримана фракція вугілля промивалася гарячою дистильованою водою і проходила процес сушіння в сушильній шафі.

Отже, за допомогою зазначеного методу були отримані окремі фракції досліджуваного вугілля, відмінні за густиною.

Як отримані екстракти, так і окремі густинні фракції спікливого і слабкоспікливого вугілля, спочатку досліджувалися за допомогою визначення показників технічного аналізу, зокрема визначалися вміст сірки, золи та виходу летких речовин. Визначення зазначених показників проводилося за допомогою стандартизованих методик дослідження [208]:

- визначення вмісту сірки в пробі ГОСТ 8606-95;
- визначення вмісту золи в пробі ГОСТ 11022-95;
- визначення виходу летких речовин в пробі ГОСТ 6382-65.

Для визначення петрографічних характеристик досліджуваних густинних фракцій вугілля використовувалися стандартизовані сучасні методики ГОСТ ISO 7404-3-2012, ДСТУ ISO 7404-5-2012. При цьому вивчалися:

- мацеральний склад;
- показник відбиття вітриніту;
- показник суми спікливих компонентів.

Вивчення надмолекулярної структури окремих фракцій вугілля, відмінних за густиною, проводилося шляхом аналізу поверхні сколів добреспікливого вугілля, а також слабкоспікливого. Поверхня сколу

аналізувалася за допомогою методу скануючої атомно-силової мікроскопії. Загальний вигляд скануючого пристрою атомно-силового мікроскопа зображено на рисунку 2.2.



Рисунок 2.2 Скануючий пристрій атомно-силового мікроскопа

В основі методу АСМ лежать силові взаємодії між голкою і зразком у вигляді сил відштовхування, пропорційних розподілу сумарної густини електронних станів [209], схему реалізації техніки сканування поверхні подано на рисунку 2.3.

Прилад складається з електронного блоку і комп'ютерної станції, що включає системний блок і два монітори для введення команд і відображення графічної інформації. Механічна система мікроскопа складається з п'єзосканера з керуючими електродами, зонда і схеми реєстрації.

Досліджуваний зразок закріплюють на п'єзоутримувачі, який приводить зразок у контакт із зондуючим вістрям, розташованим на кінці пружного елемента (кантилевера), і здійснює сканування. Під час сканування виникають вертикальні відхилення кантилевера x , пропорційні силі відштовхування P між голкою і зразком $x \sim P/k$, де k – механічна жорсткість кантилевера. Для вимірювання сил відштовхування в контактному режимі застосовують оптичний метод реєстрації кутових переміщень лазерного променя, відображеного від задньої площини кантилевера. Отримані

значення використовують для побудови просторового зображення відповідно до топографії поверхні.

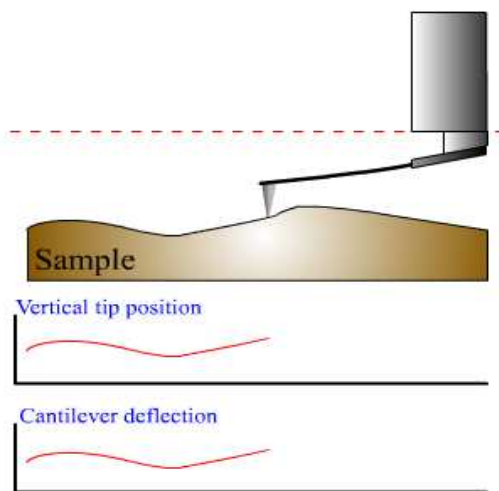


Рисунок 2.3 Схема реалізації техніки сканування поверхні зондуємим вістря кантилевера

Для аналізу отриманих знімків поверхні сколів добреспівливого і слабкоспівливого вугілля було використано фрактальний метод аналізу [210]. Суть цього методу полягає у визначенні терміна «фрактал». У математиці фрактал [211] – це певне функціональне відображення або множина, що виходить нескінченним зображенням будь-якого об’єкта або процесу всередині самого цього об’єкта або процесу, що має такі властивості:

- самоподібну або масштабну незмінність при перетвореннях, тобто фрактали на великих і малих об’єктах виглядають однаково;
- подрібнена розмірність при цьому більша, ніж топологічна розмірність;
- оперування дробовими похідними, а також інтегралами і недиференційованість.

За фізичним визначенням фрактал – це певні геометричні об’єкти, що мають сильно зламану структуру в суворо обмеженому масштабі.

Використавши прийоми фрактального методу, було розраховано загальну фрактальну розмірність [212], а також фрактальну розмірність

сигнатур, що знаходяться на поверхні сколу досліджуваних зразків. Цей параметр був обраний, оскільки дозволяє визначити розмірність множини в метричному просторі.

Під фрактальною розмірністю розуміли відношення мінімального розміру самоподібної частки до її кількості.

У загальному вигляді фрактальну розмірність для певного n -вимірного простору можна визначити за допомогою рівняння [210]:

$$D = -\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln(N_\varepsilon)}{\ln(\varepsilon)} ; \quad (2.1)$$

де:

D – фрактальна розмірність;

N_ε – мінімальне число n -вимірних куль, що необхідні для покриття множини;

ε – радіус куль.

Під час вивчення вмісту гетероатомів у густинних фракціях вугілля було визначено елементний склад органічної маси. Визначення складу органічної маси передбачали такі дослідження з визначення [213]:

- вмісту вуглецю і водню ГОСТ 2408.1-95;
- вмісту азоту ГОСТ 28743-93;
- вмісту кисню ГОСТ 2408.3-95.

Після вивчення розподілу атомів у густинних фракціях проб вугілля, було розраховано атомні відношення H/C і O/C для визначення зміни молекулярної будови окремих густинних фракцій вугілля, що змінюються в ряді метаморфізму [214].

За результатами елементного аналізу було розраховано загальні молекулярні маси усередненої макромолекули досліджуваних густинних фракцій вугілля різної стадії метаморфізму [215].

Розрахунок молекулярної маси усередненої макромолекули дозволив, за допомогою методики, висвітленої в роботі [216], розрахувати стехіометричні рівняння густинних фракцій вугілля з різною стадією метаморфізму.

Вивчення функціональних груп, що містяться в структурних фрагментах густинних фракцій вугілля здійснювалося за допомогою ІЧ-спектроскопії. Для визначення вмісту окремих функціональних груп у густинних фракціях вугілля було зроблено якісний аналіз ІЧ-спектрів, а для визначення вмісту структурних фрагментів і розподілу за густинними фракціями було проведено напівкількісний аналіз ІЧ-спектрів.

Під час визначення функціональних груп методом ІЧ-спектроскопії реєстрації спектрів проводилася за допомогою ІЧ Фур'є-спектрометра Інфралюм-ФТ-801 і «NICOLET 5700».

Ідентифікація функціональних груп, що входять до складу густинних фракцій досліджуваного спікливого вугілля проводилася за отриманими ІЧ-спектрами, що попередньо були розбиті на три зони:

- перша зона $4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ відображає межі валентних коливань простих зв'язків;
- друга зона $2500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ відповідає за валентні коливання кратних зв'язків;
- третя зона $1500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ «зона відбитків пальців» характеризується індивідуальними смугами поглинання, а також їхнім розташуванням та інтенсивністю для кожної окремої органічної сполуки.

Напівкількісний аналіз ІЧ-спектрів також проводився за зазначеними зонами спектра. При цьому для аналізу інтенсивності смуг поглинання попередньо була проведена базова лінія за цими зонами і визначено показник інтенсивності. Зазначену обробку ІЧ-спектрів проводили за допомогою програми Origin Pro 8.0. Інтенсивність визначали не для всіх виявлених функціональних груп, а тільки для частот поглинання:

- 3040 см^{-1} відповідає за валентні коливання ненасичених С-Н зв'язків ароматичних сполук;
- 2920 см^{-1} відповідає за коливання нафтових і аліфатичних груп C-H_x ;
- 2840 см^{-1} відповідає за коливання поверхневих аліфатичних С-Н зв'язків;
- 1435 см^{-1} відповідає за валентні коливання метиленової групи в ациклічних з'єднаннях;
- 1375 см^{-1} відповідає за валентні коливання метильної групи в поєднанні з ароматичними вуглеводнями;
- 1030 см^{-1} відповідає за валентні коливання ароматичних ССН груп в одинарних або конденсованих системах.

Результати напівкількісного аналізу дозволили розрахувати ступінь ароматичності [142]. Ступенем ароматичності вважався показник відношення інтенсивності поглинання, приведеної до базової лінії, для валентних коливань ненасичених С-Н зв'язків ароматичних з'єднань (частота поглинання 3040 см^{-1}) до інтенсивності поглинання, також приведеної до базової лінії, коливання нафтових і аліфатичних груп C-H_x .

Також за результатами напівкількісного аналізу зроблено розрахунок середньоквадратичного відхилення за густинними фракціями інтенсивностей поглинання з частотами 1030 см^{-1} і 2840 см^{-1} . Цей показник, на думку автора, характеризує для фракцій різної густини ступінь розгалуженості бокових ланцюгів макромолекул (2840 см^{-1}), а також відображає можливість перерозподілу органічних сполук вугілля шляхом поділу за густинними фракціями (1030 см^{-1}).

Визначення технологічних властивостей густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля проводилося шляхом вивчення особливостей перетворення густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля під час їх нагрівання. Для цього визначали спікливість і спікливу здатність отриманих фракцій слабкоспікливого вугілля марки ДГ.

Співкливість густинних фракцій слабкоспікливого вугілля марки ДГ визначали за допомогою:

- методу Л.М. Сапожнікова;
- методу ІГК-ДМетІ;
- методу Л.М. Сапожнікова, що відповідно до ГОСТ 1186-87, характеризує співкливість за допомогою пластометричних показників окремих густинних фракцій слабкоспікливого вугілля марки ДГ:
- товщина пластичного шару (Y , мм);
- пластометрична усадка (X , мм).
- Дослідження співкливості за методом ІГК-ДМетІ передбачало нагрівання до 800-825 °С заздалегідь підготовленої проби густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ і визначення дилатометричних показників [217]:
- період до початку спучування P_n , с. Цей показник характеризує час, за який накопичується внутрішня енергія системи, що необхідна для початку процесів термічного розкладання макромолекули досліджуваних проб;
- період спучування P_c , с. Цей показник характеризує час перебування в системі пластичної маси, що виділилася в результаті термічних перетворень макромолекули досліджуваних проб;
- індекс спучування I_c , мм. Опосередковано характеризує обсяг виділеної пластичної маси в результаті термічного впливу на макромолекулу досліджуваних густинних фракцій вугілля. При цьому варто враховувати, що цей показник оцінює лише опосередковано кількість пластичної маси, оскільки на нього також впливає в'язкість пластичної маси і кількість виділених під час термічного піролізу газоподібних продуктів.

Зважаючи на результати визначення співкливості густинних фракцій слабкоспікливого вугілля, було прийнято рішення провести дослідження з визначення рідких нелетких складових, твердих, а також газоподібних

продуктів, утворених у результаті процесів термічного піролізу. Це визначення проводилося шляхом нагрівання без доступу повітря густинної фракції у відцентровому полі. Зазначене дослідження проводилося за методом і в апараті, розробленим Харківським політехнічним інститутом (ГОСТ 17621 - 72). У результаті проведеного дослідження було отримано показники:

- вихід рідких нелетких продуктів у перерахунку на горючу масу вугілля, %;
- вихід твердих продуктів у перерахунку на горючу масу вугілля, %;
- вихід парогазових продуктів у перерахунку на горючу масу вугілля, %.
- Співливу здатність густинних фракцій слабкоспівливого вугілля марки ДГ визначали за допомогою двох методів:
 - метод Рога;
 - метод УХІН.

Під час визначення співливої здатності за методом Рога, користувалися стандартною методикою за ГОСТ 9318-91. Згідно з методикою окрема густинна фракція слабкоспівливого вугілля змішувалася з неспівливим компонентом (антрацитом) і запікалася під тиском при температурі 850 °С. Результатом дослідження вважали вихід окремоностей >1 мм після накладення механічних зусиль у спеціальному барабані Рога.

Визначення співливої здатності за методом УХІН [218] полягало в співанні при температурі 600 °С навішування густинної фракції слабкоспівливого вугілля марки ДГ у шарі з шарами антрациту. Тобто завантаження здійснювалася пошарово: антрацит – густинна фракція слабкоспівливого вугілля марки ДГ – антрацит. Відношення мас під час завантаження становило 3: 1: 3. Результатом проведеного дослідження вважали різницю маси антрациту до і після дослідження.

Подальші дослідження з вивчення особливостей перетворення густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля марки ДГ під час

нагрівання проводилися шляхом порівняння результатів виходу коксу, газу, смоли, води пірогенетичної. Зазначені показники були отримані розрахунковим способом [219] з використанням даних елементного аналізу.

Для прийняття рішення стосовно використання густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ у шихті для коксування з отриманням коксу необхідної якості, попередньо було проведено дослідження з вивчення хімічного складу золи досліджуваних проб вугілля.

Хімічний склад золи визначався згідно зі стандартними методиками відповідно до ГОСТ 10538-87 «Паливо тверде. Методи визначення хімічного складу золи» [213].

Відповідно до ГОСТ 10538-87 здійснювали визначення в золі густинних фракцій слабкоспікливого вугілля марки ДГ:

- діоксиду кремнію (SiO_2);
- оксиду заліза (Fe_2O_3);
- оксиду алюмінію (Al_2O_3);
- оксиду кальцію (CaO);
- оксиду магнію (MgO);
- оксиду натрію (Na_2O);
- оксиду калію (K_2O).

Отримані результати визначення хімічного складу золи дозволили розрахувати індекс основності, а також показники реакційної здатності (CRI) і міцності коксу після реакції (CSR) для кожної густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ.

Подальші дослідження з визначення технологічних властивостей густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля були спрямовані на вивчення можливості використання окремих фракцій слабкоспікливого вугілля в шихті для коксування. У цих дослідженнях використовувалася густинна фракція $1,25\text{-}1,3\text{ г/см}^3$ слабкоспікливого вугілля марки ДГ, що додавалася до вугільної шихти.

Під час визначення можливості використання окремих густинних фракцій спочатку було проведено лабораторне коксування вугільної шихти з фракцією слабкоспікливого вугілля марки ДГ 1,25-1,3 г/см³ у кількості 0, 5, 10 і 15%. Загальна проба становила 500 м, нагрівання вугільного завантаження проводили впродовж 1,2 год. при температурі 850 °С, після чого визначали загальний вихід твердого вуглецевого залишку.

Отриманий лабораторний кокс випробовували на механічну міцність шляхом чотириразового скидання на металеву плиту. Після скидання проводилося розсіювання отриманих окремостей відповідно до класів за розмірами: >40; 25-40; 10-25; 5-10; <5 мм.

Для оцінки впливу домішки вмісту густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ у вугільну шихту, як фактору, було проведено однофакторний дисперсійний аналіз, що дозволив визначити ступінь впливу фактору на показники його міцності [212].

Для детального дослідження впливу вмісту густинної фракції слабкоспікливого вугілля в шихті для коксування були проведені дослідження з визначення:

- показників технічного аналізу твердого вуглецевого залишку;
- показника структурної міцності;
- показника абразивної твердості;
- показника горючості.

Показники технічного аналізу лабораторного коксу, отриманого з шихти з додаванням густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ, були отримані стандартними методами, при цьому визначали:

- вміст золи в лабораторному коксі (ГОСТ 11022-95);
- вміст летких речовин у лабораторному коксі (ГОСТ 6382-2001);
- вміст загальної сірки в лабораторному коксі (ГОСТ 4339-74).

Дослідження з визначення показників структурної міцності коксу проводилися за стандартним методом М.С. Грязнова (ГОСТ 9521-74), відповідно до зазначеного методу механічною міцністю вважається міцність

тіла коксу, без видимих тріщин. Отже, вважається, що при накладенні механічних зусиль буде визначена міцність самого масиву коксу без тріщин.

Визначення показників абразивної твердості коксу, отриманого з вугільних шихт, що містять, як компонент, певну густинну фракцію слабкоспікливого вугілля марки ДГ, проводили шляхом використання стандартного методу (ГОСТ 30827-2002). Цей метод передбачає визначення міцності, утвореної в результаті процесів піролізу матриці будови вуглецевого скелета коксу.

Показник горючості визначався шляхом з'ясування інтенсивності горіння окремостей твердого вуглецевого залишку. Відповідно до зазначеного методу навішування коксу в кількості 5 м розміром 3-6 мм спалювали у вільному струмі повітря при температурі 600 °С.

При визначенні горючості твердого вуглецевого залишку впродовж усього експерименту проводилося безперервне зважування зразка. В результаті зважування була побудована залежність залишку маси твердого вуглецевого залишку від часу перебування його при температурі 600 °С.

Після диференціації ділянки інтенсивної втрати маси на кривій, була отримана швидкість втрати маси, що приймалася як інтенсивність горіння або показник горючості.

При визначенні оптимальних складів коксованих сумішей з густинною фракцією слабкоспікливого вугілля для отримання коксу заданих властивостей, спочатку було проведено «Центральне ортогональне композиційне планування» [221], де як фактори були обрані:

- вміст густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ у шихті для коксування;
- гранулометричний склад густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ, що додавалася до вугільної шихти.

Як параметри оптимізації для проведення дослідження також були обрані показники якості лабораторного коксу, отриманого з використанням густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ:

- структурна міцність;
- абразивна твердість;
- горючість.

Далі для проведення оптимізації сумішей вугільних шихт, що містять як один з компонентів густинну фракцію слабкоспікливого вугілля, отримані рівняння регресії були переведені в натуральний вигляд.

За отриманими рівняннями була проведена багатокритеріальна оптимізація, що передбачала одночасну оптимізацію за трьома параметрами. Отже, визначили межі оптимальних значень при тому, що значення параметрів оптимізації одночасно прагнуть до найкращих значень.

Результати багатокритеріальної оптимізації були підтверджені за допомогою промислових досліджень, здійснених на ПрАТ «Дніпровський КХЗ», де було проведено коксування на збільшеній лабораторній установці вугільних шихт, що містять як один з компонентів густинну фракцію слабкоспікливого вугілля марки ДГ.

Отриманий кокс піддавали стандартному випробуванню за визначенням якісних показників (ISO 18894). У результаті були отримані показники якості коксу:

- CRI реакційна здатність коксу;
- CSR міцність коксу після реакції.

2.2 Характеристика досліджуваного вугілля і вугільних шихт

У дослідженнях з вивчення можливості зміни властивостей спікливого вугілля шляхом глибокого збагачення у важких середовищах використовувалося вугілля, властивості якого подано в таблиці 2.1

При вивченні можливості зміни властивостей вугілля шляхом поділу на фракції за густиною, використовувалося спікливе вугілля, властивості якого подано в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Властивості вугілля для спрямованого впливу

№ п/п	Марка вугілля	ЦЗФ	Показники технічного аналізу, %			
			A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	W ^a
1	ДГ	Павлоградська	8,4	2,78	43,7	2,2
2	Г	Краснолиманська	7,7	2,17	37,9	2,1
3	Ж	Узловська	8,2	1,52	30,8	2,4
4	К	Київська	8,5	1,78	23,5	2,0
5	ПС	Калінінська	8,4	0,67	17,8	2,3

Аналіз надмолекулярної структури вугілля, що проводився шляхом аналізу поверхні сколу густинних фракцій як добреспівливого, так і слабкостівливого вугілля, було зроблено шляхом вивчення проб, властивості яких зазначені:

- для вугілля марки ДГ, таблиця 2.2;
- для вугілля марки К, таблиця 2.3.

Таблиця 2.2

Властивості вугілля і густинних фракцій вугілля марки ДГ

«Павлоградської ЦЗФ»

№ п/п	Густина фракції, г/см ³	Вміст, %	Показники технічного аналізу, %			
			A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	W ^a
1	Початкові		8,1	2,52	44,9	1,8
2	<1,25	39,2	2,6	1,23	48,8	1,7
3	1,25-1,26	9,6	1,8	1,25	46,5	1,8
4	1,26-1,27	9,3	2,2	1,27	46,1	1,5
5	1,27-1,28	7,3	2,0	1,29	43,5	1,9
6	1,28-1,3	6,2	2,6	1,35	42,4	1,8

При визначенні мацерального складу за допомогою петрографічних характеристик, а також при вивченні хімічної будови окремих фракцій і

визначенні електронної структури і структурних параметрів вугілля; при вивченні в окремих фракціях спіклого і слабкоспіклого вугілля структурних груп методом ІЧ-спектроскопії використовувалося як спікливе вугілля, так і вугілля з низькою стадією метаморфізму, склад і властивості яких подано в таблиці 2.1.

Таблиця 2.3

Властивості вугілля і густинних фракцій вугілля марки К «Київської»

№ п/п	Густина фракції, г/см ³	Вміст, %	Показники технічного аналізу, %			
			A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	W ^a
1	Початкові		8,5	1,76	23,5	1,7
2	<1,25	0,70	0,7	0,78	26,9	1,7
3	1,25-1,26	1,72	0,9	0,89	25,2	1,8
4	1,26-1,27	11,10	1,7	1,03	24,5	1,7
5	1,27-1,28	30,04	2,8	1,29	22,6	1,8
6	1,28-1,3	20,10	6,3	1,93	21,5	2,0

При вивченні особливостей перетворення густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля під час їх нагрівання і визначення хімічного складу золи слабкоспіклого вугілля як предмета дослідження, використовувалося слабкоспікливе вугілля марки ДГ, розділене за густинними фракціями, властивості яких подано в таблиці 2.4.

При визначенні можливості використання окремих фракцій слабкоспіклого вугілля в шихті для коксування використовували вугільні суміші, властивості окремих компонентів подано в таблиці 2.5, а склад вугільних шихт – у таблиці 2.6.

Таблиця 2.4

Властивості і петрографія густинних фракцій слабкоспікливого вугілля марки ДГ «Павлоградської ЦЗФ»

№ п/п	Густина фракції, г/см ³	Технічний аналіз, %				Петрографія	
		A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	W ^a	R ₀	ΣСК
1	<1,25	2,6	1,23	48,8	1,7	0,51	66,6
2	1,25-1,26	1,8	1,25	46,5	1,8	0,52	70,5
3	1,26-1,27	2,2	1,27	46,1	1,5	0,54	71,3
4	1,27-1,28	2,0	1,29	43,5	1,9	0,56	70,1
5	1,28-1,3	2,6	1,35	42,4	1,8	0,58	70,1
6	>1,3	20,8	5,25	42,2	1,8	0,61	55,8

При визначенні можливості використання окремих фракцій слабкоспікливого вугілля в шихті для коксування використовували вугільні суміші, властивості окремих компонентів подано в таблиці 2.5, а склад вугільних шихт – у таблиці 2.6.

Таблиця 2.5

Властивості компонентів вугільних шихт

№ п/п	марка	Технічний аналіз, %				Петрографія	
		A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	W ^a	R ₀	ΣСК
1	фр. ДГ	2,1	1,27	45,4	2,0	0,62	71,4
2	Г	7,7	2,17	37,9	2,1	0,84	82,0
3	Ж	8,2	1,52	30,8	2,4	1,1	88,9
4	К	8,5	1,78	23,5	2,0	1,24	88,1
5	ПС	8,4	0,67	17,8	2,3	1,37	77,0

Склад вугільних шихт

№ п/п	Марка	Вміст, %
1	фр. ДГ	10
2	Г	37
3	Ж	27
4	К	22
5	ПС	4

При визначенні оптимального складу коксованих сумішей з густинною фракцією слабкоспікливого вугілля марки ДГ для отримання коксу заданих властивостей використовувалися вугільні шихти, подані в таблицях 2.5 і 2.6.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. У цьому дослідженні методичною основою є широке використання математико-статистичного, математичного та комп'ютерного апарату, який було застосовано з використанням сучасних уявлень стосовно вугілля, окремих компонентів і вугільних шихт.

2. Для визначення молекулярної і надмолекулярної структури вугілля було використано метод атомно-силової мікроскопії, який дозволив визначити зміну мікро- і макроструктури густинних фракцій добrespікливого і слабкospікливого вугілля.

3. При визначенні оптимальних складів вугільних шихт було використано метод багатокритеріальної оптимізації, що дозволив визначити оптимальну зону вмісту домішки густинної фракції слабкospікливого вугілля з найкращими показниками параметрів оптимізації.

4. Розроблено склад вугільної шихти для отримання металургійного коксу, що захищений патентом України № 85624.

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ МЕТОДІВ РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ

Положення, висвітлені в попередніх розділах, доводять, що для ефективного використання кам'яного вугілля, а також розширення сировинної бази коксування необхідно розробляти методи, що дозволяють цілеспрямовано регулювати його властивості.

Наявні методи щодо розширення сировинної бази коксування в сучасних умовах, є малоефективними або економічно недоцільними, а також потребують чималих капіталовкладень. Проте у наш час набуває популярності група методів, націлена на регулювання властивостей спіктивного вугілля шляхом спрямованого впливу на природу вугілля. Тут варто зазначити, що ці методи мають лише теоретичний характер і потребують детального вивчення структури і властивостей сировинної бази коксування.

Отже, група методів, що ґрунтується на цілеспрямованому впливі на природу вугілля шляхом перерозподілу компонентного складу, тобто на спрямованому регулюванні властивостей, є найбільш перспективною. Ця група характеризується тим, що розширення сировинної бази коксування відбувається через залучення до складу вугільної шихти вугілля, використовуюваного в енергетиці. Тут необхідно зазначити, що використання енергетичного вугілля під час виробництва металургійного коксу без зміни його технологічних властивостей призводить до зниження якості отриманого вуглецевого відновника. Тому для використання зазначеного методу необхідне детальне вивчення можливості зміни властивостей низькометаморфізованого вугілля, а також структури і властивостей спіктивного вугілля.

Найбільш простим методом, що дозволяє змінювати властивості як спіктивного, так і слабкоспіктивного вугілля є глибоке збагачення. Тому спочатку в роботі вивчалася можливість зміни властивостей вугілля шляхом глибокого збагачення.

3.1 Зміна властивостей вугілля шляхом глибокого збагачення

У цьому розділі висвітлено вивчення можливості зміни властивостей спіктивного вугілля шляхом глибокого збагачення у важких середовищах з густиною розчину $1,3 \text{ г/см}^3$ [222]:

- марка ДГ Павлоградської ЦЗФ;
- марка Г Краснолиманської ЦЗФ;
- марка Ж Узловської ЦЗФ;
- марка К Київської ЦЗФ;
- марка ПС Калінінської ЦЗФ.

Спочатку зміна властивостей вугілля до і після збагачення визначалася за допомогою показників технічного аналізу. Результати здійсненого дослідження подано в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Результати технічного аналізу

№ п/п	Марка вугілля	Показники технічного аналізу, %					
		Зольність (A^d)		Вміст сірки (St^d)		Вихід летких (V^{daf})	
		До збагачення	Після збагачення	До збагачення	Після збагачення	До збагачення	Після збагачення
1	ДГ	8,4	4,8	2,78	1,31	43,7	46,1
2	Г	7,7	3,7	2,17	1,2	37,9	40,4
3	Ж	8,2	2,9	1,52	1,19	30,8	31,2
4	К	8,5	4,1	1,78	1,2	23,5	23,7
5	ПС	8,4	4,5	0,67	0,66	17,8	17,1

Після опрацювання результатів здійсненого дослідження були отримані гістограми, що подано на рисунках 3.1 – 3.3.

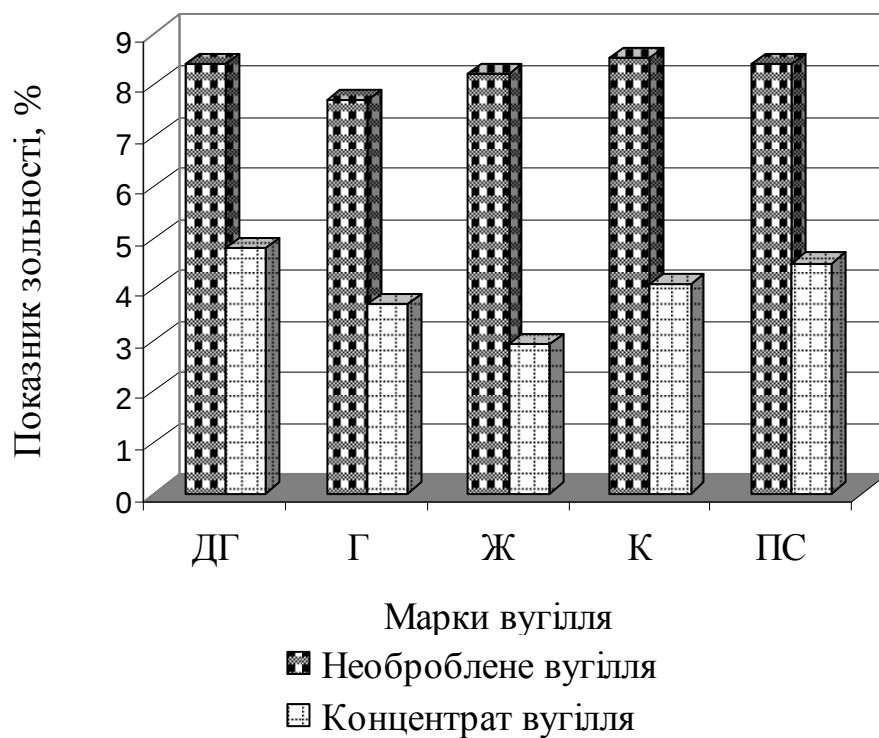


Рисунок 3.1 Вплив глибокого збагачення на показник зольності вугілля

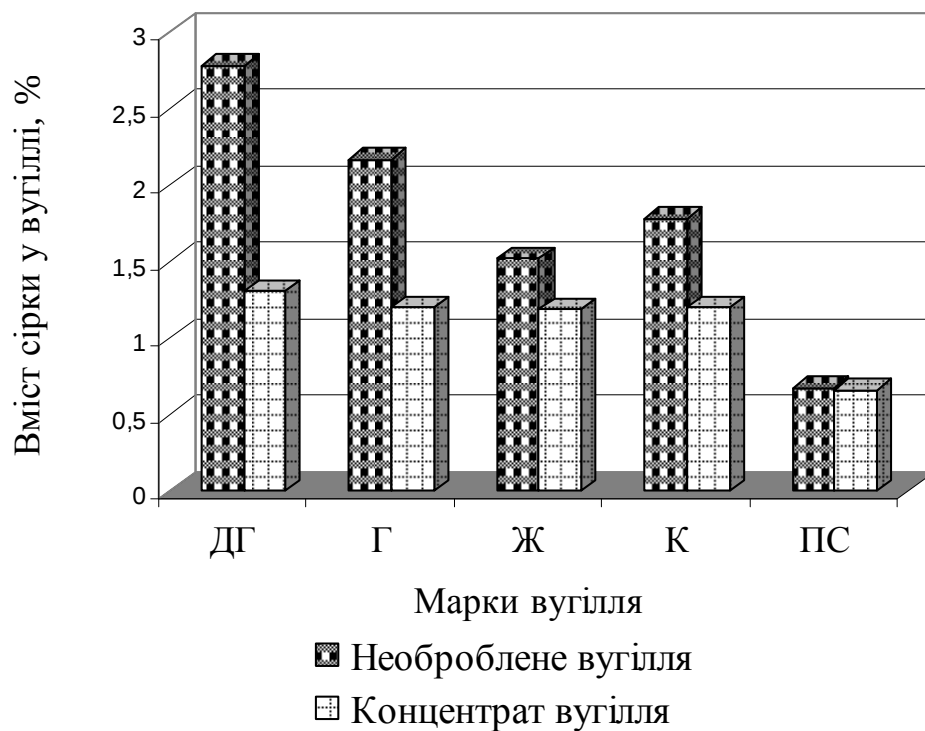


Рисунок 3.2 Вплив глибокого збагачення на вміст сірки у вугіллі

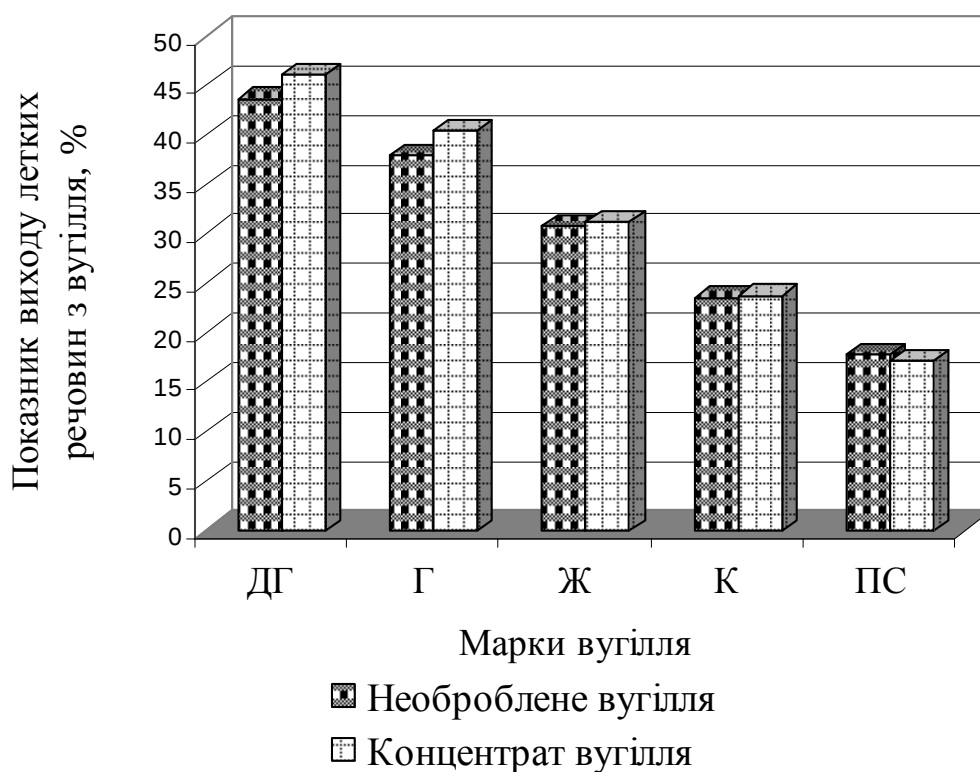


Рисунок 3.3 Вплив глибокого збагачення на показник виходу летких речовин з вугілля

Результати здійсненого дослідження впливу глибокого збагачення на показники технічного аналізу доводять, що, як і передбачалося, під час збагачення вугілля показник зольності у концентратів істотно відрізняється від початкових. Така зміна пов'язана з тим, що під час глибокого збагачення відбувається додаткове очищення органічної маси вугілля від мінеральних домішок.

Показник вмісту сірки у вугіллі при глибокому збагаченні останнього також знижується, як і передбачалося, оскільки основний вміст сірки знаходиться в мінеральній частині у вигляді піритної сірки. Отже, такі показники, як зольність і вміст сірки у вугіллі, при глибокому збагаченні, є взаємопов'язаними і зниження одного показника (зольності) незмінно призводить до зниження вмісту сірки у вугіллі.

Зміна показника виходу летких речовин з вугілля на суху беззольну масу при глибокому збагаченні неоднакова для вугілля різної стадії метаморфізму. Як видно з гістограми, поданої на рисунку 3.3, глибоке

збагачення впливає на показник виходу летких речовин лише молодого вугілля. Зміни зазначеного показника у більш зрілого вугілля – в межах похибки. Отримані дані можуть свідчити про те, що молоде вугілля містить у своїй структурі більш широкий спектр органічних сполук різної густини, а більш зріле – має більш упорядковану й однорідну структуру.

Подальші дослідження з вивчення можливості зміни властивостей спіктивного вугілля шляхом глибокого збагачення здійснені за допомогою петрографічних методів дослідження. Під час зазначених досліджень визначався показник відбиття вітриніту (рис. 3.4), а також мацеральний склад, що подано в таблиці 3.2.

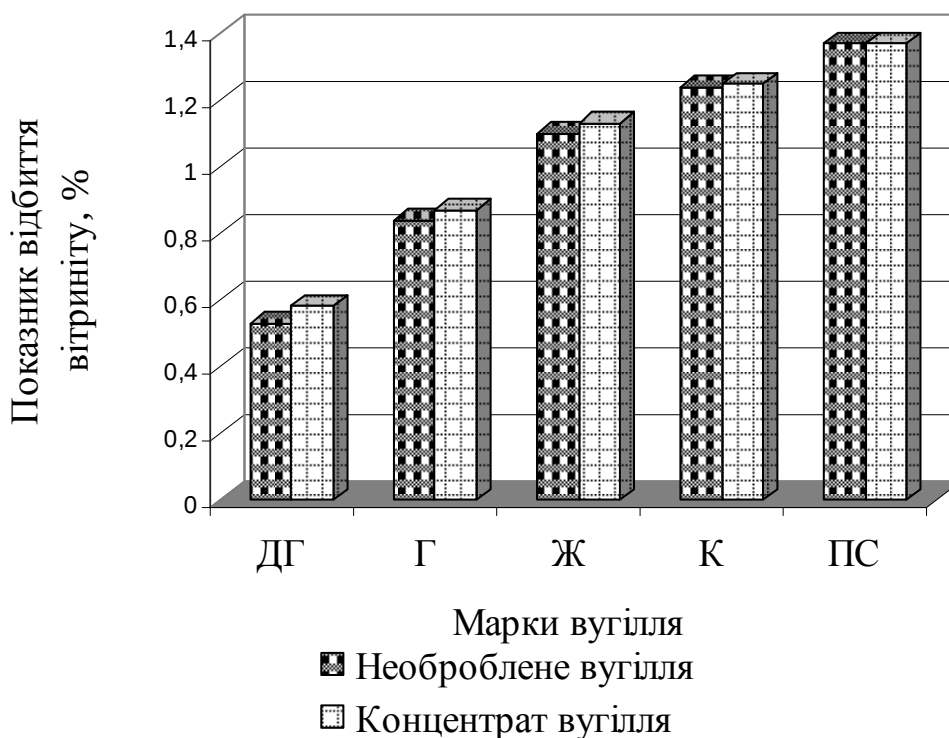


Рисунок 3.4 Вплив глибокого збагачення на показник відбиття вітриніту

Здійснені дослідження впливу глибокого збагачення на показник відбиття вітриніту показали ідентичний результат з попередніми даними, зокрема зміна показника виходу летких речовин. Отримані дані також

свідчать про різномірну структуру молодого вугілля і більш впорядковану – для більш зрілого.

Таблиця 3.2

Результати петрографічного дослідження

№ п/п	Марка вугілля	Петрографічний склад, %					
		Вітриніт (Vt)		Ліптиніт (L)		Інертиніт (I)	
		До збагачення	Після збагачення	До збагачення	Після збагачення	До збагачення	Після збагачення
1	ДГ	52,6	61,1	16,2	15,6	31,2	23,3
2	Г	78,1	79,9	3,9	5,0	18,0	15,1
3	Ж	87,1	89,3	1,8	2,9	11,1	7,8
4	К	87,4	89,1	0,7	1,8	11,9	9,1
5	ПС	76,7	80,8	0,5	0,8	22,8	18,4

Зміна петрографічного складу при глибокому збагаченні проб вугілля показує, що вплив зазначеного чинника не однаковий для різних марок вугілля. Глибоке збагачення істотно впливає на вміст вітриніту низькометаморфізованого вугілля (марка ДГ). При зазначеному впливі відбувається значне збільшення зазначеного параметра з 52,6 до 61,1%, що може свідчити про різномірну структуру молодого вугілля, до складу якого входить досить великий спектр різноманітних поліциклічних і полісполучених органічних сполук.

Вміст ліптиніту у вугіллі зазначених марок після збагачення змінюється однотипно. Глибоке збагачення впливає на більш зріле вугілля і сприяє незначному збільшенню зазначеного параметра. Проте вплив таким способом на низькометаморфізоване вугілля призводить до зниження показника вмісту ліптиніту з 16,2 до 15,6%. Зазначені зміни є несуттєвими – у межах похибки.

Петрографічні дослідження вмісту інертиніту показують, що глибоке збагачення досліджуваних проб вугілля призводить до зниження зазначеного параметра. Найбільше зниження спостерігається в низькометаморфізованого вугілля.

Для детального вивчення даних петрографічного дослідження проб вугілля за отриманими результатами було розраховано показник суми спікливих компонентів (Σ СК), що подано на діаграмі (рисунк 3.5).

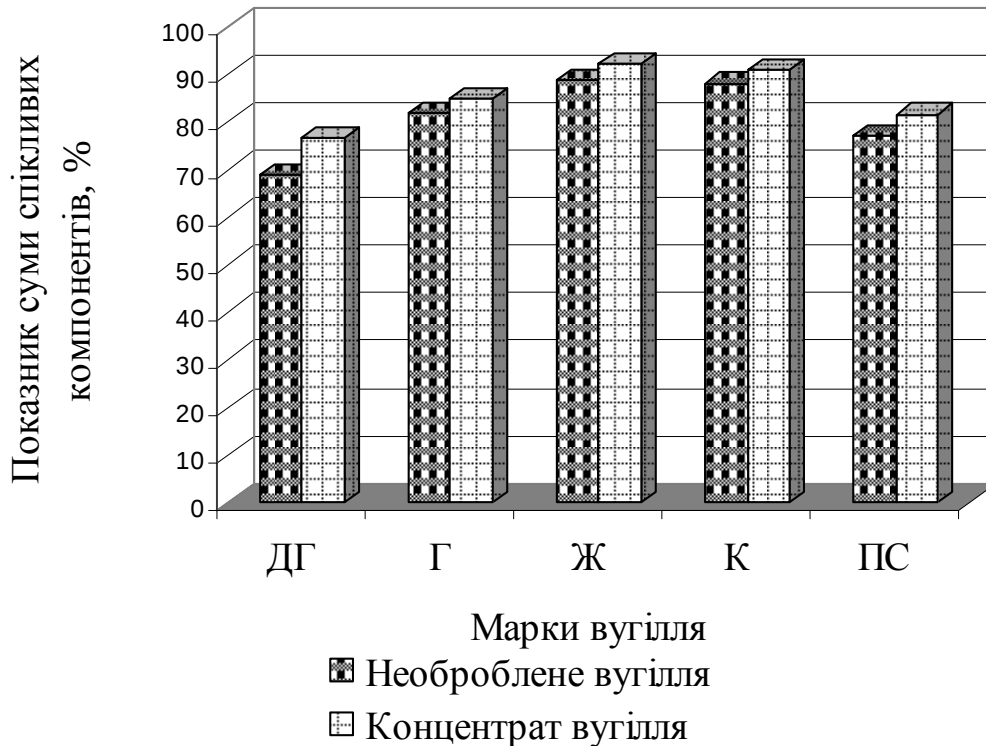


Рисунок 3.5 Вплив глибокого збагачення на показник суми спікливих компонентів

Результат розрахунку суми спікливих компонентів показує, що цей показник, як і передбачалося, має найбільше значення у вугілля марки Ж, а найменші результати має низькометаморфізоване вугілля марки ДГ, а також достатньо зріле вугілля марки ПС.

Глибоке збагачення досліджуваних марок вугілля призводить до поліпшення цього показника. Проте отримані зміни мають різну інтенсивність. Так до найбільшої зміни суми спікливих компонентів глибоке збагачення призводить у низькометаморфізованого вугілля. Цей показник змінюється з 68,8 до 76,7%, що становить 7,9%. У решти вугілля зміни спостерігаються в межах 4%, що свідчить про незначний вплив глибокого збагачення на структуру і властивості добреспікливого вугілля. Зміни у

низькометаморфізованого вугілля додатково демонструють його нестабільну структуру.

Отже, результати здійснених досліджень доводять, що глибоке збагачення як спосіб зміни властивостей спіктивного вугілля є недостатньо ефективним, оскільки лише незначною мірою змінює властивості низькометаморфізованого вугілля. Тому зазначений метод є малоефективним і неприйнятним для регулювання властивостей кам'яного вугілля.

3.2 Зміна властивостей вугілля шляхом виділення окремих фракцій, відмінних за густиною [221-225]

Дослідження з вивчення можливості зміни властивостей вугілля шляхом поділу на фракції за густиною проводилися з використанням як слабкоспіктивного вугілля, так і добреспіктивного. Під час зазначеного дослідження здійснювався поділ на фракції досліджуваних проб вугілля у важких середовищах з використанням ZnCl_2 .

Для поділу за густиною були виготовлені водні розчини хлористого цинку з густиною, г/см^3 : 1,25; 1,26; 1,27; 1,28; 1,3. Отже, були отримані масові і процентні виходи фракцій вугілля за густиною, г/см^3 : <1,25; 1,25-1,26; 1,26-1,27; 1,27-1,28; 1,28-1,3; >1,3.

Результати здійсненого дослідження подано в таблиці 3.3.

Отримані результати поділу вугілля за густиною доводять, що вміст марок, що входять до складу спіктивного вугілля, розподіляється неоднаково.

Так, наприклад, найбільший вміст 39,2% менш метаморфізованого вугілля марки ДГ припадає на фракцію з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$, а найбільш зрілого вугілля марки ПС у кількості 35,6 % і 47,7 % спостерігається у фракції з густиною 1,28-1,3 і $>1,3 \text{ г/см}^3$ відповідно. Також результати здійсненого дослідження доводять, що зі збільшенням ступеня зрілості спіктивного вугілля відбувається зміщення максимального вмісту від легких до більш важких фракцій.

Таблиця 3.3

Розподіл за густинними фракціями спікливого вугілля різних марок

Густина фракції, г/см ³	Вміст фракцій марок вугілля, %				
	ДГ	Г	Ж	К	ПС
<1,25	39,2	3,4	5,0	0,7	0,1
1,25-1,26	9,6	17,7	21,7	1,7	1,1
1,26-1,27	9,3	31,6	20,3	11,1	0,9
1,27-1,28	7,3	20,1	26,3	30,0	14,6
1,28-1,3	6,2	9,4	9,1	20,1	35,6
>1,3	28,4	17,7	17,6	36,4	47,7

Отже, можна припустити, що максимальна концентрація речовин, що входять до складу спікливого вугілля, змінюється залежно від ступеня метаморфізму.

Подальші дослідження з вивчення можливості зміни властивостей вугілля шляхом поділу на фракції за густиною проводилися за допомогою вивчення отриманих фракцій з вугілля за показниками технічного аналізу.

Після оброблення результатів технічного аналізу були зафіксовані зміни отриманих даних залежно від приналежності до однієї з фракцій вугілля.

Розподіл вмісту сірки у пробах вугілля за фракціями подано на рисунку 3.6.

Результати, подані на гістограмі рисунка 3.6, висвітлюють зниження вмісту сірки в пробах густинних фракцій з відносно низькою густиною. Проте варто зазначити, що отримані дані мають неоднакову інтенсивність зміни у пробах вугілля різної стадії метаморфізму.

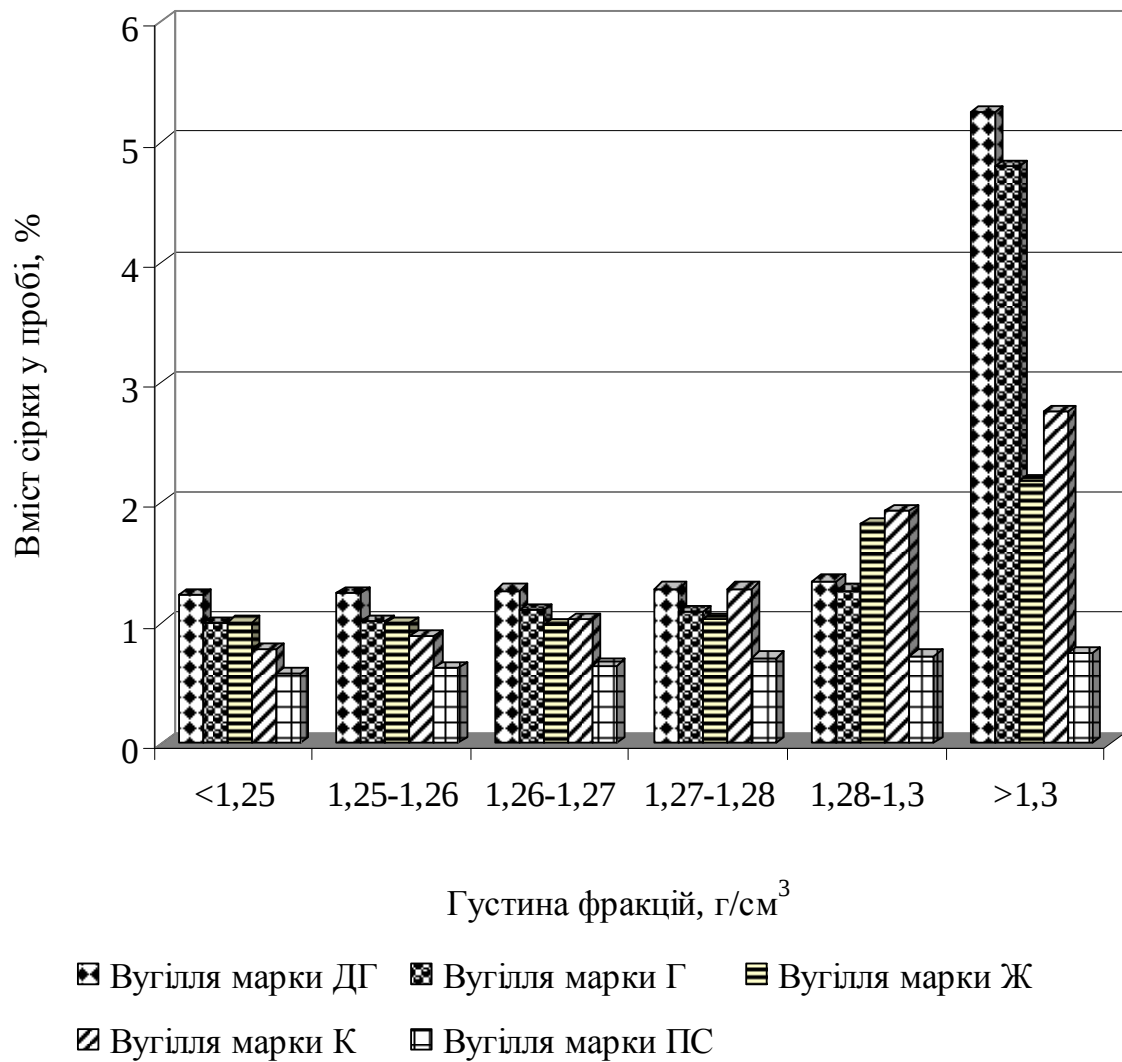


Рисунок 3.6 Зміна показника вмісту сірки у пробах вугілля різної густини

Так поділ за густинними фракціями низькометаморфізованого вугілля призводить до зниження вмісту сірки у фракціях від 1,25 до 1,3 г/см³ досліджуваних проб, також зі збільшенням ступеня метаморфізму інтенсивність зміни вмісту сірки в досліджуваних пробах знижується. Зазначені зміни, вочевидь, пов'язані з тим, що сірка у вугіллі зі зміною ступеня метаморфізму міститься у мацералах, які мають високу густину, тому змінити її вміст у вугіллі, що має високу стадію метаморфізму, є складним завданням.

Отже, необхідні подальші дослідження для з'ясування отриманих результатів.

Зміну показника виходу летких речовин з проб вугілля подано на рисунку 3.7.

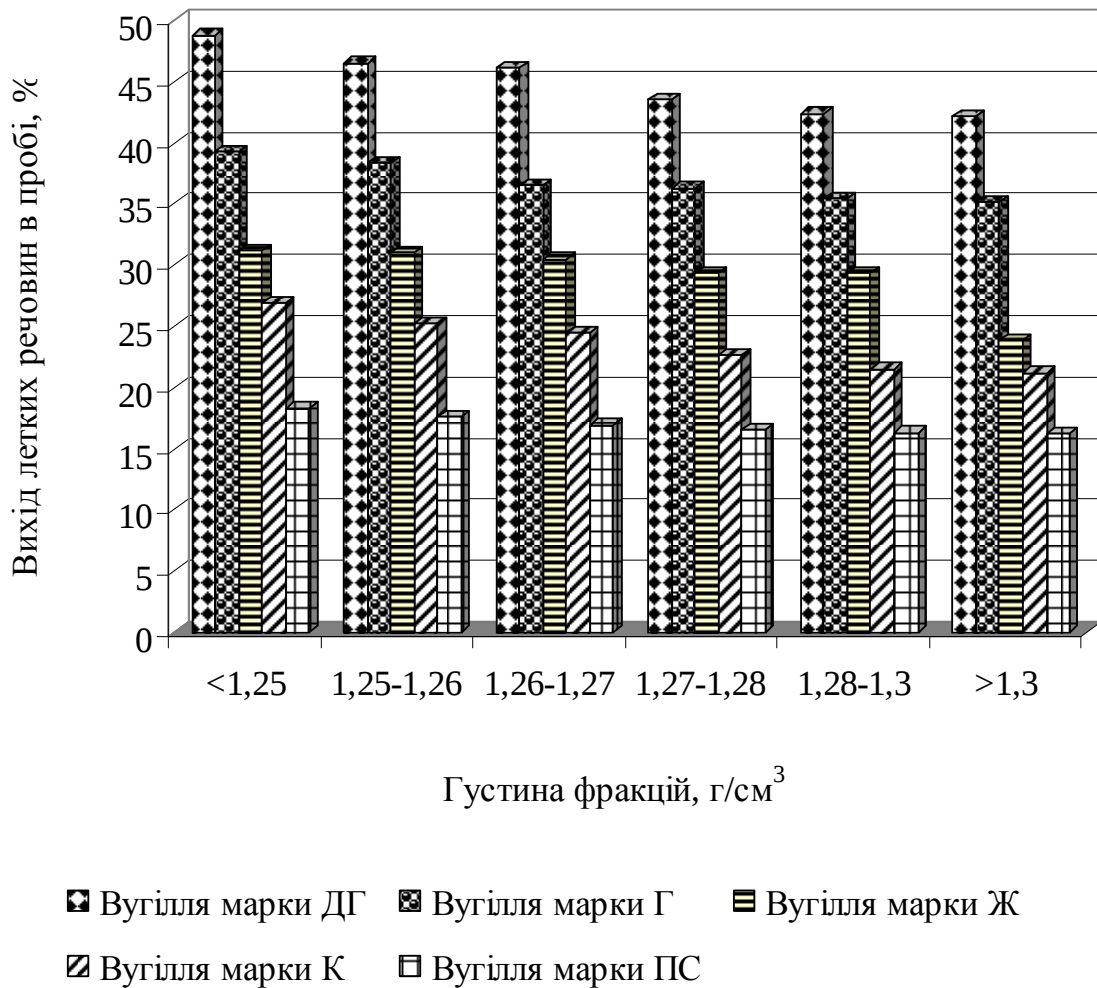


Рисунок 3.7 Зміна показника виходу летких речовин у пробах вугілля різної густини

Зазначені результати дослідження зміни виходу летких речовин з проб вугілля різної стадії метаморфізму, які були поділені за густиною, доводять, що зазначений показник змінюється також неоднаково для досліджуваного вугілля. Найбільша зміна зазначеного показника спостерігається у вугілля марки ДГ, а найменша – у вугілля марки ПС. Отримані результати підтверджують загальновідомі знання про те, що зі зміною стадії метаморфізму відбувається впорядкування структури вугілля. Також здійснені дослідження доводять, що чим молодше вугілля, тим його

структура менш стабільна і у своєму складі може містити більший спектр органічних сполук відносно вугілля, що має вищу стадію метаморфізму.

Отже, отримані результати дослідження дозволяють зробити припущення, що для управління властивостями вугілля необхідно використовувати останнє саме з низькою стадією метаморфізму. Як показують результати дослідження фракцій різних проб, низькометаморфізоване слабкоспікливе вугілля може містити у своєму складі вуглеводні або компоненти, що відповідно до своїх властивостей, можуть містити в більшій кількості добреспікливе вугілля. Однак, для підтвердження висунутої гіпотези необхідні подальші додаткові дослідження, що дозволять підтвердити або спростувати зазначене вище.

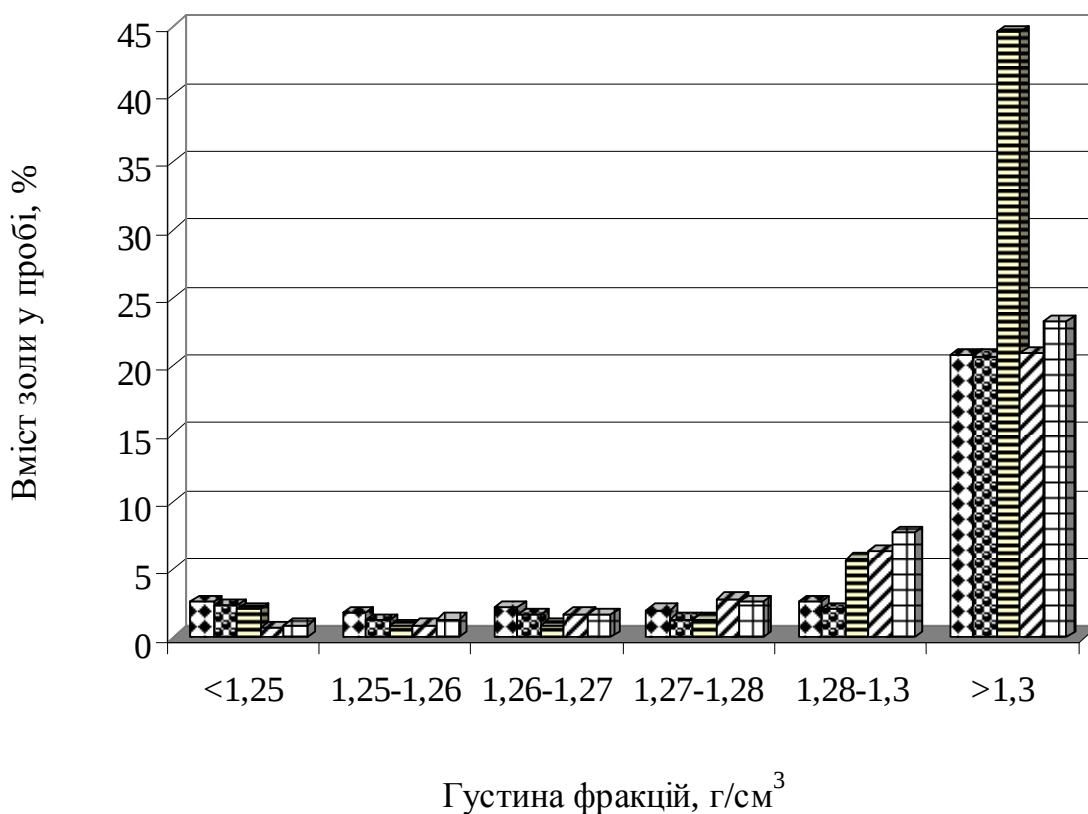
Зважаючи, що на розподіл за густинними фракціями як органічних сполук, так і мінеральних включень, велике значення матимуть саме мінеральні включення то для вивчення проб вугілля розділених за фракціями необхідно враховувати вміст золи в досліджуваних пробах, оскільки цей показник фіксує розподіл мінеральних компонентів в досліджуваних пробах.

Розподіл вмісту золи у пробах вугілля за фракціями подано на рисунку 3.8.

Проведені дослідження з вивчення зміни вмісту золи в пробах вугілля різної густини, які подано на рисунку 3.8 доводять, що, як і передбачалося, найбільший вміст золи, а відповідно і мінеральних речовин, є саме у фракції, що має щільність $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Розподіл розглянутого показника в інших фракціях ($1,25\text{--}1,3 \text{ г/см}^3$) досліджуваних проб вугілля неоднаковий для досліджуваних зразків. Так, наприклад, вміст золи у пробах вугілля марки ДГ змінюється в межах від 1,8 до 2,6%, а у вугілля марки К – від 0,7 до 6,3%.

Отже, мінеральні речовини у вугіллі з високою стадією метаморфізму рівномірно розподілені в органічній масі.



▣ Вугілля марки ДГ ▣ Вугілля марки Г ▣ Вугілля марки Ж
 ▣ Вугілля марки К ▣ Вугілля марки ПС

Рисунок 3.8 Зміна показника вмісту золи у пробах вугілля різної густини

З урахуванням отриманих результатів дослідження вмісту золи в густинних пробах вугілля, відмінних за густиною, необхідно розглянути вміст окремих фракцій, позбавлених мінеральних речовин, тобто вихід чистої органічної маси густинних фракцій вугілля.

Оскільки мінеральні речовини, розподілені в масиві органічних сполук, викривляють результат через неможливість їхнього розподілу, було прийнято рішення, що при інтерпретації отриманих фракцій не враховувати найважчу фракцію, тобто фракцію з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Результати проведених розрахунків з розподілу органічної маси за фракціями для вугілля марки ДГ подано на рисунку 3.9.

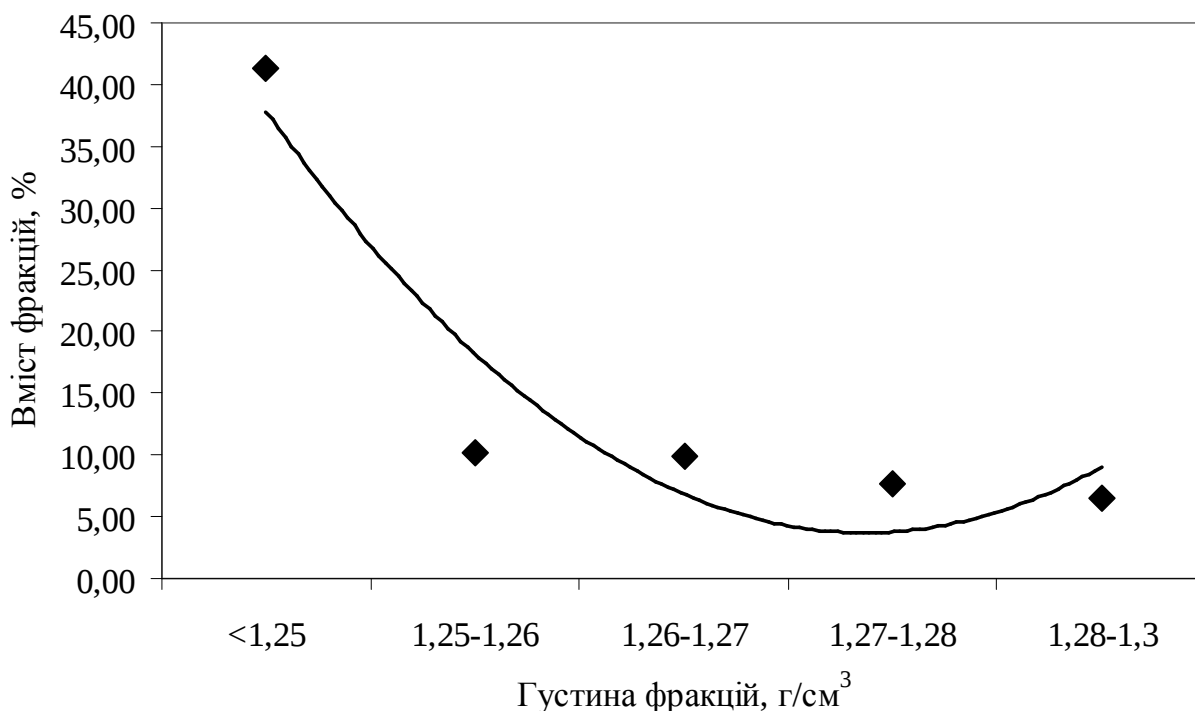


Рисунок 3.9 Розподіл за густинними фракціями вугілля марки ДГ при поділі

Представлені на рисунку 3.9 результати дослідження показують, що найбільший вміст (41,33%) органічних речовин сконцентровано у фракції, що відповідає густині $<1,25 \text{ г/см}^3$. Збільшення густини органічних сполук призводить до зниження їх концентрації. З густиною $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$ – до значного зниження вмісту – на 31,12%, що становить 10,2%. Подальше підвищення густини призводить до незначної, монотонної зміни концентрації сполук, що входять до складу вугілля марки ДГ.

Отже, отримані результати показують, що вугілля марки ДГ містить в основному речовини, що мають низьку густину.

Зважаючи на загальновідомий факт, що молекулярна маса речовин і дійсна густина речовини є взаємопов'язаними показниками, можна дійти висновку, що у вугіллі марки ДГ в основному містяться речовини з низькою молекулярною масою.

Однак необхідно враховувати те, що вугілля марки ДГ, згідно з проведенням дослідженням, містить більше 50% речовин, що мають більш розвинену структуру і більш складну ізомерію органічних сполук.

Результати проведених розрахунків з розподілу органічної маси за фракціями для вугілля марки Г подано на рисунку 3.10.

Представлені результати розрахунків з розподілу органічної маси за фракціями для вугілля марки Г мають іншу поліноміальну криву розподілу органічних сполук за густинними фракціями, ніж вугілля марки ДГ.

Як показують результати, вугілля марки Г має у своєму складі речовини з найбільшою концентрацією (32,73%), що має густину 1,26-1,27 г/см³. Також у складі зазначеного вугілля є і низькі концентрації речовин, які відповідають густині <1,25 і 1,28-1,3 г/см³, що містяться в кількості 3,54 і 9,69% відповідно. На відміну від вугілля марки ДГ, у вугілля марки Г є проміжні концентрації, які відповідають густині 1,25-1,26 і 1,27-1,28 г/см³, що містяться в кількості 18,42 і 20,85% відповідно.

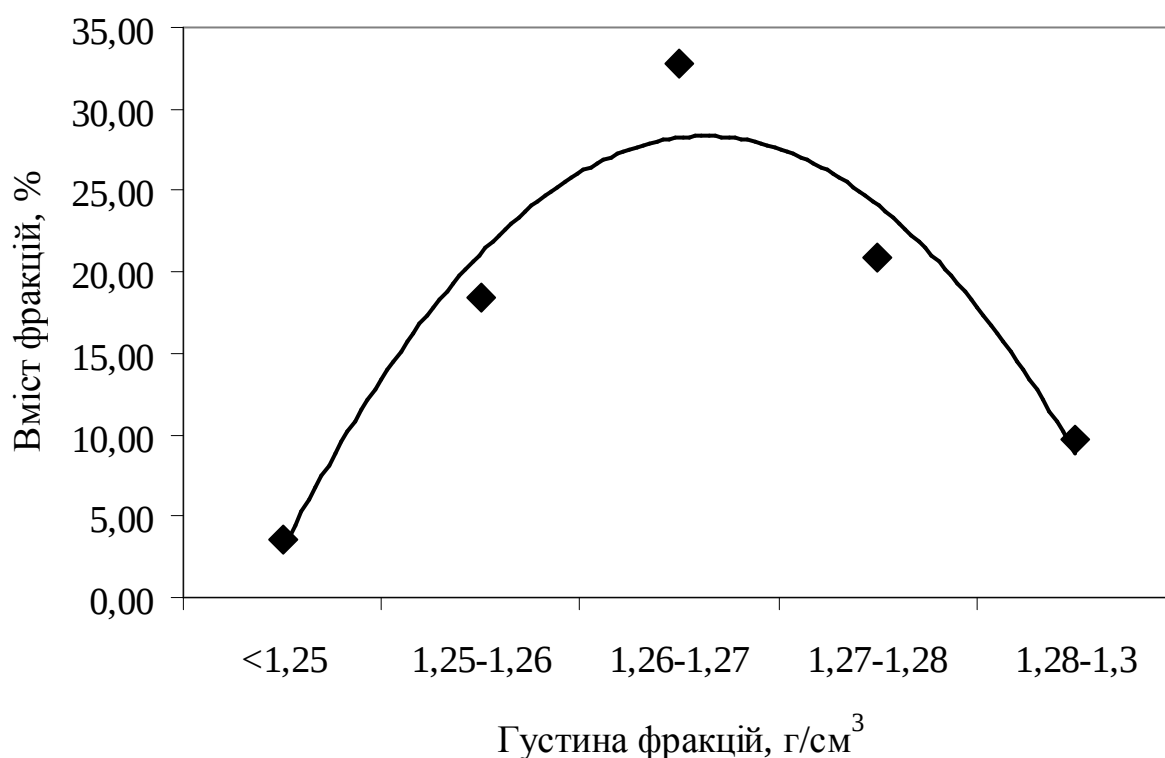


Рисунок 3.10 Розподіл за густинними фракціями вугілля марки Г при поділі

Ці зміни щодо розподілу вугілля марки ДГ свідчать про те, що вугілля марки Г у своєму складі містить органічні сполуки, що мають середню молекулярну масу.

Проте досліджуване вугілля ще має у своєму складі речовини з низькою молекулярною масою, але в ньому вже з'являються органічні речовини, що мають більш складну ізомерію і, отже, речовини, що мають підвищену густину, що підтверджує зміну властивостей вугілля в ряді метаморфізму.

Результати розрахунків з розподілу органічної маси за фракціями для вугілля марки Ж подано на рисунку 3.11.

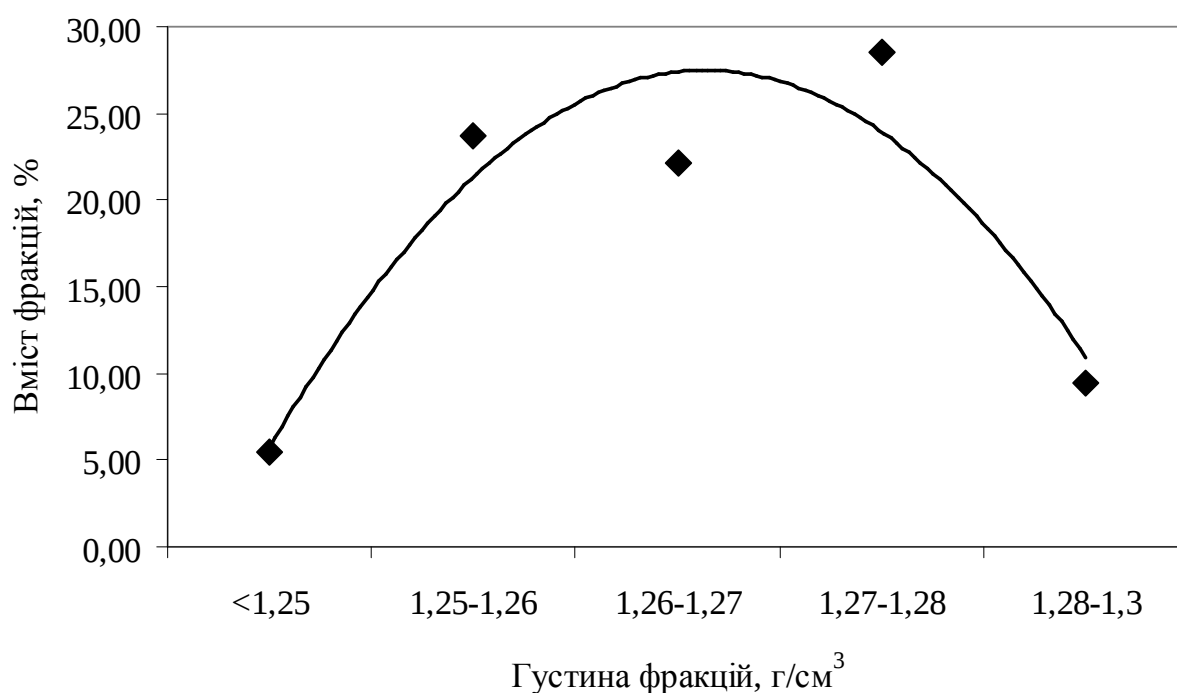


Рисунок 3.11 Розподіл за густинними фракціями вугілля марки Ж при поділі

Розподіл органічної маси за густинними фракціями вугілля марки Ж при поділі показує, що це вугілля розподіляється неоднаково за фракціями і має відмінності від попередніх розподілів вугілля. Зазначене вугілля розподіляється за фракціями середньої густини, тобто від 1,25 до 1,28 г/см³. Максимальна концентрація (28,56%) у цього вугілля зміщена до густини

1,27-1,28 г/см³. Тут варто зазначити, що густинні фракції 1,25-1,26 і 1,26-1,27 г/см³ також мають достатньо високу концентрацію 23,69 і 22,16% відповідно. При цьому вміст найбільш легкої і важкої досліджуваних фракцій цього вугілля, як і у вугілля марки Г, залишається на низькому рівні і становить для фракції <1,25 г/см³ – 5,41%, а для густинної фракції 1,28-1,3 г/см³ – 9,48%.

Отже, отримані результати розподілу органічної маси вугілля марки Ж свідчать про те, що це вугілля містить у своїй масі органічні сполуки переважно середньої молекулярної маси. Тому можна припустити, що органічні сполуки, що знаходяться в проміжних досліджуваних фракціях відповідають за такі властивості, як спікливість і вихід пластичної маси, необхідної для змочування поверхні неспікливих компонентів і їхнього запікання у своєму обсязі під час нагрівання без доступу повітря.

Результати розрахунків з розподілу органічної маси за фракціями для вугілля марки К подано на рисунку 3.12.

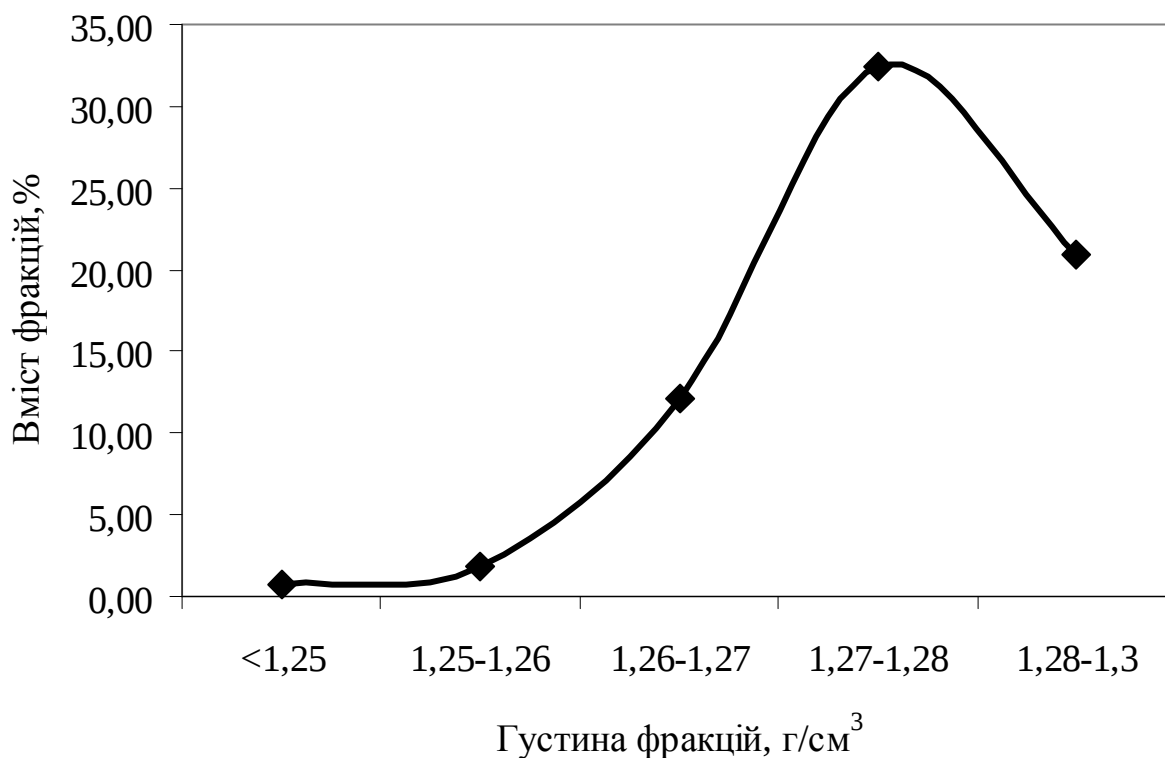


Рисунок 3.12 Розподіл за густинними фракціями вугілля марки К при поділі

Отримані дані розподілу за густинними фракціями органічної маси вугілля марки К мають поліноміальну залежність, як і попередні дослідження з розподілу органічної маси вугілля, поділ яких подано вище.

Проте зазначена залежність має помітний пік з густиною фракції 1,27-1,28 г/см³. У досліджуваному вугіллі практично відсутня (0,77%) фракція, що має густину <1,25 г/см³, а також незначний вміст (1,89%) фракції, що має густину 1,25-1,26 г/см³.

Необхідно зазначити, що досліджуване вугілля марки К у своєму складі ще достатньо містить (12,11%) фракції з густиною 1,26-1,27 г/см³. Проте, на відміну від попереднього вугілля, збільшився (до 20,91%) вміст фракції 1,28-1,3 г/см³.

Отже, отримані результати щодо розподілу органічної маси вугілля марки К свідчать про те, що у складі зазначеного вугілля містяться органічні речовини, що вже мають достатньо високу молекулярну масу, проте також ще містять вуглеводні, які можуть забезпечувати здатність досліджуваної марки виділяти достатню кількість рідкорухомої нелеткої маси під час нагрівання без доступу повітря, що дозволяє йому спікатися й утворювати достатньо міцний твердий вуглецевий залишок.

Результати розрахунків з розподілу органічної маси за фракціями для вугілля марки ПС подано на рисунку 3.13.

Органічні речовини входять до складу вугілля марки ПС, як і передбачалося, розподіляються за густинними фракціями ідентично до попереднього вугілля, тобто за поліноміальною залежністю, але максимальна концентрація (38,29%) зосереджена в густинній фракції 1,28-1,3 г/см³, при цьому вміст більш легких фракцій (до 1,26-1,27 г/см³) знаходиться практично на нульовому рівні.

Вміст органічних сполук з густиною 1,27-1,28 г/см³ має проміжний результат, а саме 16,6%.

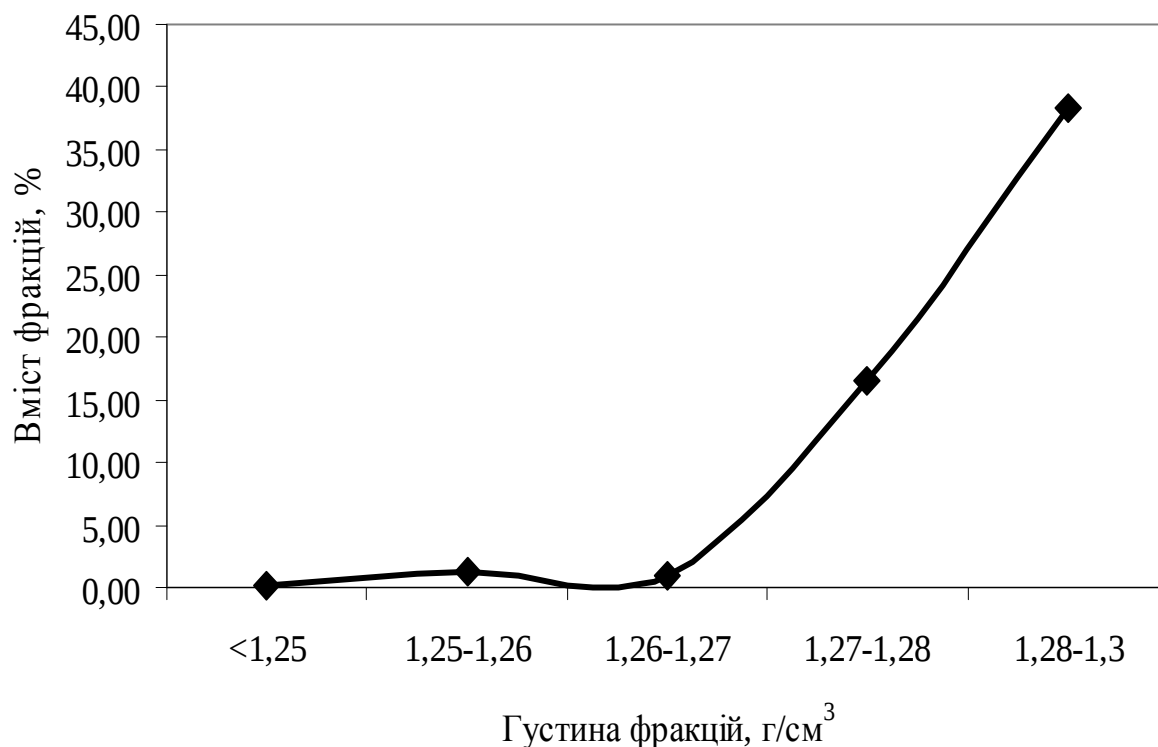


Рисунок 3.13 Розподіл за густинними фракціями вугілля марки ПС при поділі

Отримані результати з розподілу органічних сполук, що входять до складу досліджуваного вугілля марки ПС показують, що це вугілля містить більшою мірою речовини з високим ступенем поліконденсації відносно вугілля з меншою стадією метаморфізму. Проте варто враховувати і той факт, що незважаючи на практичну відсутність органічних макромолекул, які мають низьку густину, досліджуване вугілля містить високомолекулярні сполуки з середньою структурою, що дозволяють, хоч і незначною мірою, але переходити в пластичний стан при впливові температур без доступу повітря.

Отже, на підставі проведених досліджень з визначення виходу чистої органічної маси з густинних фракцій вугілля різних стадій метаморфізму можна констатувати, що максимальний вміст органічних речовин, при певній густині, характеризує марочну приналежність. Після розрахунку середньої густини вугілля різної стадії метаморфізму, була отримана залежність, що подано на рисунку 3.14.

Здійснений розрахунок показує, що середня густина органічних речовин, що входять до складу вугілля змінюється практично лінійно з порогом для вугілля марок Г і Ж, проте, як було зазначено вище, вугілля марки Ж, на відміну від вугілля марки Г, містить у своєму складі більшу кількість органічних речовин з густиною в межах 1,27-1,28 г/см³, що і характеризує це вугілля.

Однак, як було зазначено вище, навіть низькометаморфізоване вугілля містить у своєму складі речовини, що визначають марку добреспікливого вугілля.

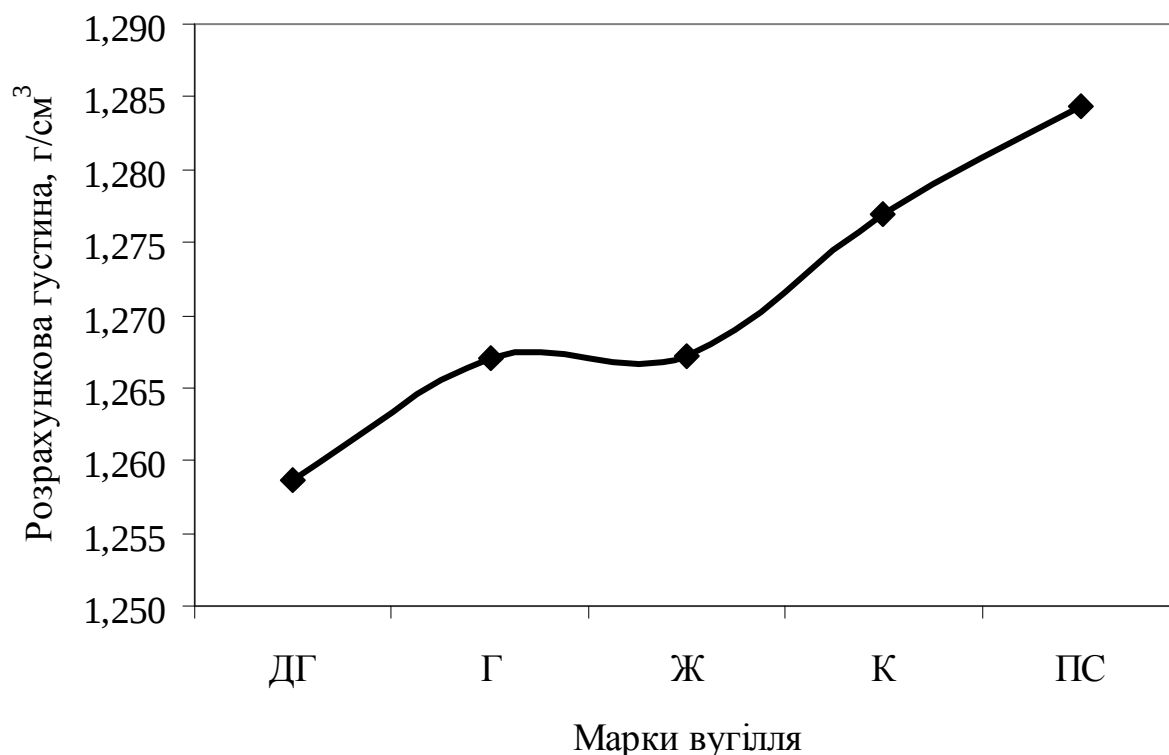


Рисунок 3.14 Середня густина вугілля різної стадії метаморфізму

Отже, якщо прийняти, що середня густина органічних речовин кам'яного вугілля визначає їх марочну приналежність, а також властивості вугілля, то можна припустити, що штучно розподіливши густинні фракції слабкоспікливого низькометаморфізованого вугілля відповідно до поділу за густиною добреспікливого вугілля, можна отримати ідентичні властивості.

На підставі отриманих даних, було запропоновано провести дослідження зміни властивостей слабкоспіклого вугілля [226]. Для цього дослідження використовували вугілля марки ДГ, у якого попередньо і штучно змінили вміст фракцій відповідно до розподілу густинних фракцій спіклого вугілля марки К.

Після чого провели дослідження спікливої здатності за методом Рога для отриманого модифікованого вугілля ДГМ, вугілля марки ДГ і вугілля марки К. Результати цього дослідження подано на рисунку 3.15.

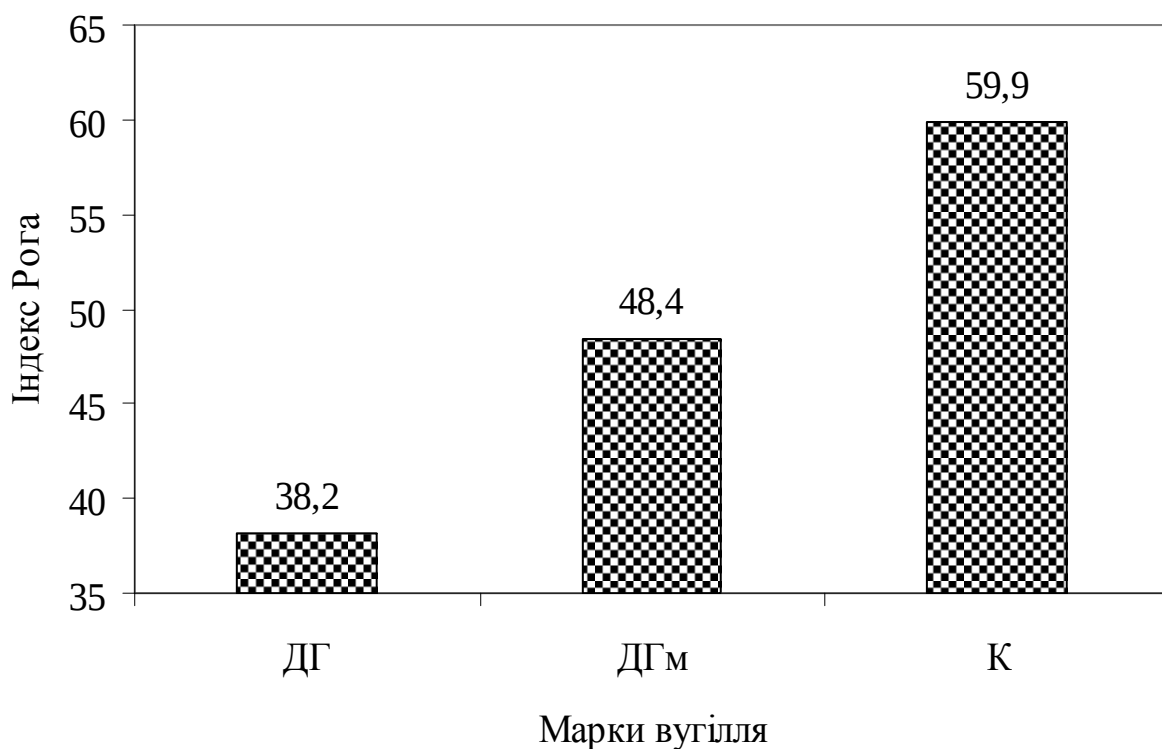


Рисунок 3.15 Зміна спікливої здатності вугілля
за методом Рога

Отримані результати проведеного дослідження показали, що зміна розподілу фракцій вугілля марки ДГ, як і вугілля марки К, призвело до поліпшення спікливої здатності, за методом Рога, слабкоспіклого низькометаморфізованого вугілля практично на 10%. Не повне повторення

результатів свідчить лише про домішки, що наявні у фракціях використовуваного вугілля.

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що метод поділу вугілля за вузькими фракціями, відмінними за густиною, є найбільш ефективним відносно попереднього, оскільки дозволяє виділяти окремі компоненти, а, отже, і змінювати властивості кам'яного вугілля. Тут варто зазначити, що метод поділу за фракціями дозволяє також диференціювати досліджуване вугілля в ряді метаморфізму і, як зазначалося, вугілля різної стадії метаморфізму розподіляється, маючи максимальну концентрацію з певною густиною.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Такі показники, як зольність і вміст сірки у вугіллі є, при глибокому збагаченні, взаємопов'язаними і зниження одного показника (зольності) незмінно призводить до зниження вмісту сірки у вугіллі, оскільки основний вміст сірки знаходиться в мінеральній частині у вигляді піритної сірки.

2. Вихід летких речовин з вугілля на суху беззольну масу при глибокому збагаченні неоднаковий для вугілля різної стадії метаморфізму. Глибоке збагачення впливає на показник виходу летких речовин лише молодого вугілля. Зміни зазначеного показника у більш зрілого вугілля – у межах похибки. Отримані дані свідчать про те, що молоде вугілля містить у своїй структурі більш широкий спектр органічних сполук різної густини, а більш зріле має більш упорядковану і однорідну структуру.

3. Глибоке збагачення істотно впливає на вміст вітриніту низькометаморфізованого вугілля (марка ДГ). При зазначеному впливі відбувається значне збільшення зазначеного параметра з 52,6 до 61,1%, що може свідчити про різноманітну структуру молодого вугілля, до складу якого входить достатньо великий спектр різноманітних поліциклічних і полісполучених органічних сполук.

4. До найбільшої зміни суми спікливих компонентів глибоке збагачення призводить у низькометаморфізованого вугілля. Цей показник змінюється з 68,8 до 76,7%, що становить 7,9%. У решти вугілля спостерігаються зміни в межах 4%, що свідчить про незначний вплив глибокого збагачення на структуру і властивості добреспікливого вугілля.

5. Глибоке збагачення як спосіб зміни властивостей спікливого вугілля є недостатньо ефективним, оскільки дозволяє лише незначною мірою змінювати властивості низькометаморфізованого вугілля. Отже, зазначений метод є малоефективним і неприйнятним для регулювання властивостей кам'яного вугілля.

6. Отримані результати підтверджують відомості про те, що зі зміною стадії метаморфізму відбувається впорядкування структури вугілля. Також проведені дослідження показують, що чим молодше вугілля, тим його структура менш стабільна і у своєму складі може містити більший спектр органічних сполук відносно вугілля з вищою стадією метаморфізму.

7. При визначенні виходу чистої органічної маси з густинних фракцій вугілля різних стадій метаморфізму встановлено, що максимальний вміст органічних речовин з певною густиною характеризує марочну приналежність.

8. Середня густина органічних речовин, що входять до складу вугілля, змінюється практично лінійно з порогом для вугілля марок Г і Ж, проте вугілля марки Ж, на відміну від вугілля марки Г, містить у своєму складі більшу кількість органічних речовин з густиною в межах $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$, що й характеризує це вугілля.

9. Зміна розподілу фракцій вугілля марки ДГ подібна до вугілля марки К, сприяє поліпшенню спікливої здатності слабкоспікливого низькометаморфізованого вугілля за методом Рога практично на 10%. Неповне повторення результатів свідчить лише про домішки у фракціях використовуваного вугілля.

10. Метод поділу вугілля за вузькими фракціями, відмінними за густиною, є найбільш ефективним, оскільки дозволяє виділяти окремі компоненти, а, отже, і змінювати властивості кам'яного вугілля.

РОЗДІЛ 4

ВИВЧЕННЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЇ І НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ ОКРЕМИХ ФРАКЦІЙ ВУГІЛЛЯ, ВІДМІННИХ ЗА ГУСТИНОЮ

Встановлені вище закономірності розподілу органічних речовин у різних марках вугілля, а також зміни, які зазнають окремі густинні фракції, дозволили визначити найбільш ефективний спосіб, що дозволяє регулювати властивості використовуваного вугілля.

Проте здійснений вище експеримент стосовно зміни спікливої здатності низькометаморфізованого слабкоспікливого вугілля за методом Рога, хоч і показав покращення властивостей модифікованого вугілля, але проведені маніпуляції не дозволили повторити результат спікливої здатності добреспікливого вугілля.

У попередньому розділі було висловлено припущення щодо перешкоджання різних домішок, які і викривили результати проведеного дослідження.

Отже, для ефективної модифікації властивостей вугілля, а, відповідно, і управління якістю отримуваного коксу, необхідно провести дослідження, що демонструватимуть зміни макромолекулярної і надмолекулярної будови, до яких призводить поділ за густинними фракціями.

Серед методів, що дозволяють визначити макромолекулярну і надмолекулярну будову отримуваних густинних фракцій, у цьому розділі було обрано і застосовано петрографічний метод дослідження, а також здійснено аналіз поверхні сколів вугілля методом атомно-силової мікроскопії.

Зазначені методи допоможуть охарактеризувати стадію метаморфізму і розподіл мацералів отримуваних фракцій, а також висвітлять уявлення про

макромолекулярну і надмолекулярну будову отриманих густинних фракцій досліджуваного вугілля.

4.1 Аналіз надмолекулярної структури окремих фракцій вугілля, відмінних за густиною [227]

Як зазначалося багатьма вченими і в межах здійснених досліджень, вугілля є речовиною, що містить велику різноманітність як органічних, мінеральних, так і органо-мінеральних сполук, а також має досить складну будову. Зазначену будову вугілля ускладнює і багаторівнева гетерогенність [228].

Органічні речовини, що входять до складу вугілля, характеризуються одночасним існуванням різноманітних конденсованих ароматичних і аліфатичних структур, що у свою чергу можуть формувати пакетні утворення – кристаліт вугілля [228]. Отже, конденсовані ароматичні системи, розташовуючись в одній площині і утворюючи пакетні (кристалітні) утворення, можуть також утворювати аліфатичні ланцюги. Зазначені асоціати є початковими елементами надмолекулярних структур вугілля, що має певні параметри кристалітів.

Також необхідно зазначити, що вугільна речовина має розвинену систему як відкритих, так і закритих пор, а також різноманітних тріщин, що мають різні розміри, форми та особливості [229].

В роботі [230] було встановлено зв'язок між механічним руйнуванням, тобто диспергуванням вугілля і реактивною здатністю речовини вугілля, а також пов'язаним із зазначеним фактором – типом поверхні сколу. Авторами роботи вказується, що при цьому утворюються різноманітні вугільні наноагрегати, які мають складно-сферичну поверхню.

Отже, вивчення поверхні сколів вугілля різних марок, поділених за густинними фракціями, дозволить визначити надмолекулярну будову досліджуваних зразків.

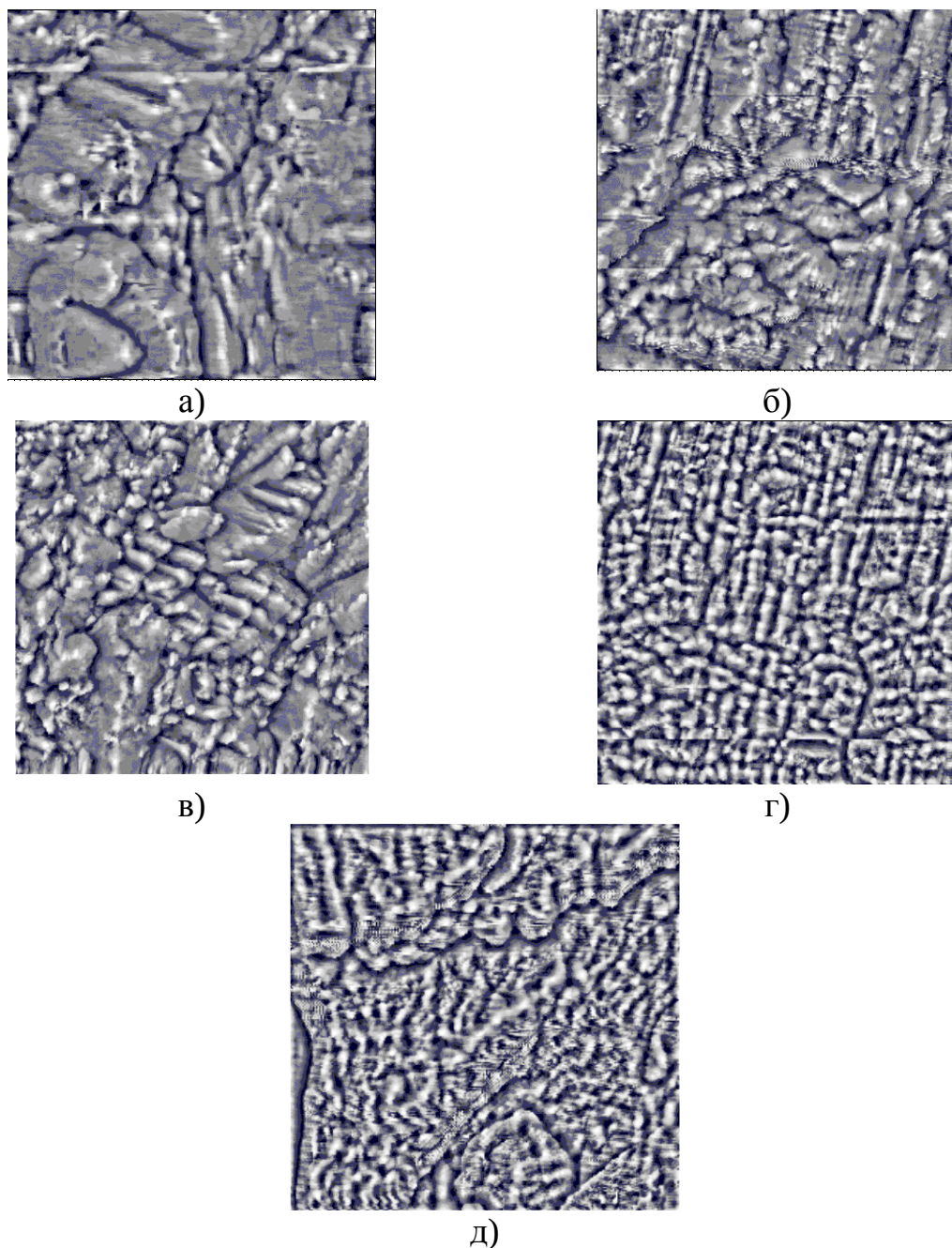
Для зазначеного дослідження було використано вугілля марки ДГ (Павлоградської ЦЗФ) і К (Київської ЦЗФ), яке попередньо подрібнювалося і розділялося за густинними фракціями г/см^3 : $<1,25$; $1,25-1,26$; $1,26-1,27$; $1,27-1,28$; $1,28-1,3$. У цьому дослідженні фракція $>1,3 \text{ г/см}^3$ не використовувалася, оскільки мінеральні компоненти, що містяться в цій фракції у великій кількості, викривляють отримувані поверхні сколу досліджуваних проб вугілля.

Дослідження поверхні сколу проводили за допомогою атомно-силової мікроскопії. В основі методу атомно-силової мікроскопії – силові взаємодії між голкою і зразком у вигляді сил відштовхування, пропорційних розподілу сумарної густини електронних станів.

В результаті були отримані як плоскі поверхні сколів досліджуваних проб, так і тривимірні топографічні зображення поверхні вугілля з лінійним розміром $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ і нанометровою розмірністю.

Отримані поверхні сколу густинних фракцій вугілля марки ДГ подано на рисунку 4.1.

З поданих знімків мікроструктури поверхні сколів густинних фракцій досліджуваного вугілля видно, що зміна густини фракцій призводить до суттєвої зміни характеру поверхні сколу зразків. Так поверхня сколу досліджуваної проби вугілля марки ДГ з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$ містить надмолекулярні утворення досить великих розмірів і наноагрегати, що утворилися під час руйнування, мають складну кулеподібну форму. Утворення розташовані в зразку хаотично і неструктуровано. Отже, поверхня зазначеного сколу не має певного впорядкованого характеру і є аморфною, а речовини органічні й органо-мінеральні, що містяться в досліджуваній пробі, розташовані хаотично, тобто розрізнені.



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 4.1 Поверхня сколу густинних фракцій вугілля марки ДГ

Збільшення густини досліджуваних зразків до $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$ призвело до появи на поверхні сколу розрізнених як великих, так і більш дрібних наноструктурних «кристалічних» утворень. «Кристалічні» утворення в зазначеній густині досліджуваних проб починають набувати не кулеподібної,

як у зразка з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$, а більш витягнутої форми. Розподіл утворених наноструктурних речовин в окремих частинах отриманого зображення починає перебудовуватися з хаотичного в більш структурований. Тобто можна дійти висновку, що зміна густини речовини досліджуваного вугілля призводить до впорядкування та самоорганізації сполук, що входять до масиву вугілля, а також надмолекулярної структури різного характеру.

Поверхня сколу фракції досліджуваного вугілля з густиною $1,26\text{--}1,27 \text{ г/см}^3$ набуває більш структурованого характеру. У цій фракції наноструктурні «кристалічні» речовини, які можна спостерігати на поверхні в результаті руйнування масиву, мають більш витягнуту форму, а розміри «кристалічних» утворень змінюються від середніх до дрібніших. Розподіл надмолекулярних утворень у зазначеному зразку, як і їхня форма, змінився на відміну від попередніх проб. Так на поданому зображенні можна спостерігати на окремих ділянках як ексцентричну шаруватість, так і плоскопаралельну.

Топографія поверхні зразка слабкоспікливого вугілля з густиною $1,27\text{--}1,28 \text{ г/см}^3$ відрізняється від попередніх проб. Надмолекулярні утворення в цій пробі мають ниткоподібні форми. Зазначені наноструктурні речовини мають практично однакову форму в усьому об'ємі, а речовини, що мають кулеподібний вигляд, у цій пробі відсутні. Розподіл утворень має подобу плоскопаралельних шарів.

Зміни густини зразка низькометаморфізованого вугілля до $1,28\text{--}1,3 \text{ г/см}^3$ також призвели до перетворення надмолекулярних утворень на поверхні сколу. Так, на відміну від попередньої проби, на поверхні сколу з'явилася більш впорядкована «дендридоподібна» подоба структури. Окремі утворення мають витягнуту форму, також з'явилися утворення, що мають нанорозміри. Самі утворення розподілені в об'ємі компактно з рівномірним покриттям площі сколу і, вочевидь, мають більш високу густину.

Отже, результати дослідження поверхні сколу низькометаморфізованого слабкоспікливого вугілля марки ДГ доводять, що

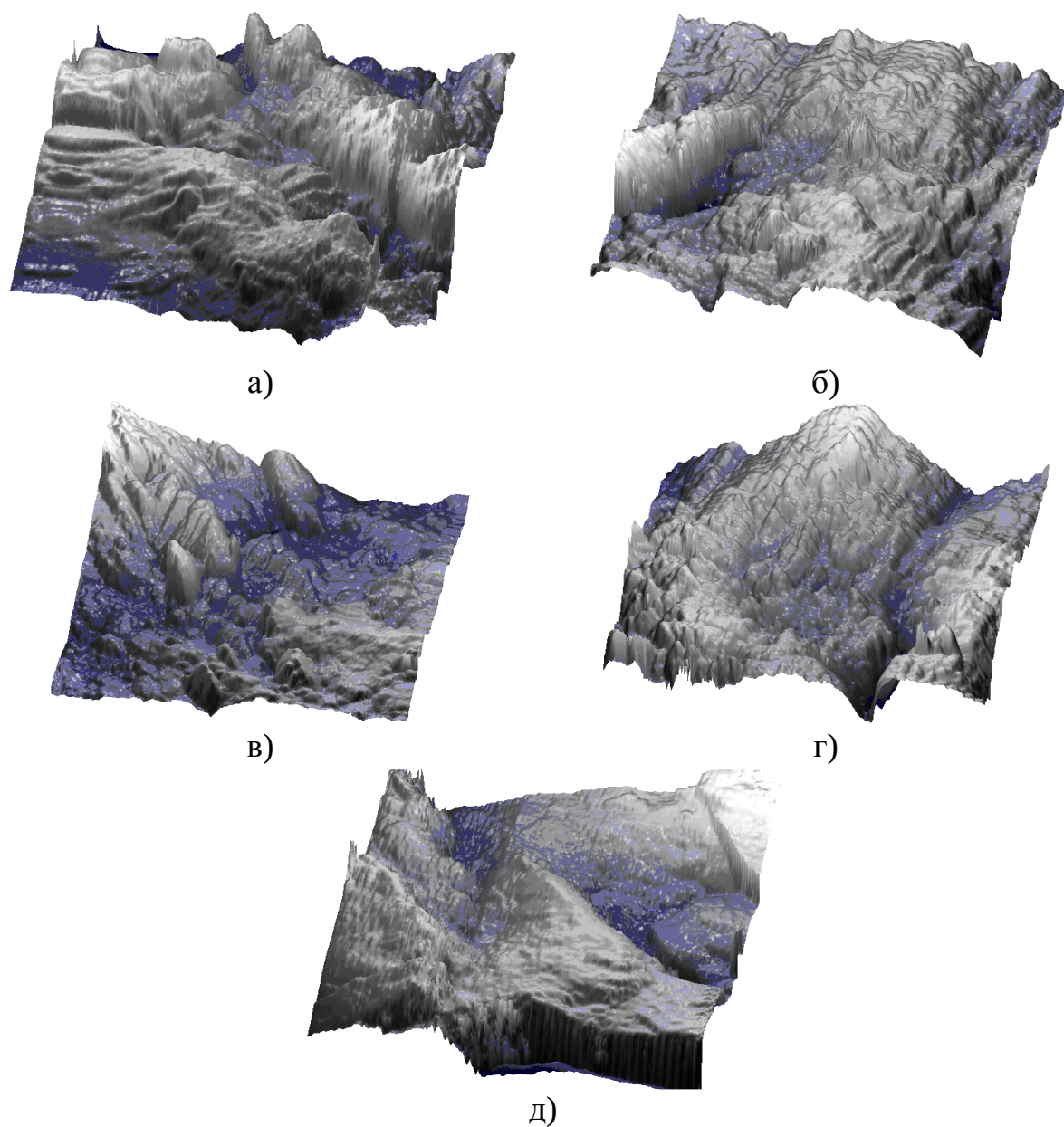
зміна густини зразків призводить до трансформації надмолекулярних утворень, а також до перебудови їх розподілу. Надмолекулярні утворення змінюють свій об'єм і форму, перетворюючись з кулеподібної на витягнуту ниткоподібну. Розподіл утворених надмолекулярних наноструктурних утворень змінюється з підвищенням густини досліджуваних зразків від хаотичного розподілу до появи «дендридоподібної» структури.

Отже, на підставі здійсненого дослідження поверхні сколу зразків вугілля марки ДГ, відмінних за густиною, а також сучасних уявлень про надмолекулярну будову вугілля [216] можна припустити, що зміна густини зразків призводить до виникнення на їхній поверхні наноструктурних речовин, які формують окремі блоки сполучень, а останні – полісполучені аліфатичні надмолекулярні утворення з трансформацією в полісполучені «дендридоподібні» системи.

Подальше вивчення надмолекулярної будови густинних фракцій вугілля марки ДГ проводилося за допомогою аналізу тривимірного топографічного зображення поверхні сколу.

Топографічні тривимірні зображення поверхні сколу фракцій вугілля марки ДГ, відмінних за густиною подано на рисунку 4.2.

На підставі результатів дослідження з візуальної діагностики викопного вугілля [231] було прийнято рішення, що при інтерпретації тривимірних топографічних зображень необхідно враховувати такі властивості досліджуваного вугілля, як твердість, крихкість, а також тріщинуватість і окремість. Зазначені властивості будуть відображатися як наслідок на поверхні сколів зразків вугілля у вигляді тріщин, викривлень поверхні різного типу (шаруватість, голчасті, горбисті або пласкі утворення). Отже, за допомогою тривимірних зображень поверхні сколу була проведена оцінка механічних властивостей досліджуваного вугілля.



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 4.2 Тривимірні топографічні зображення поверхні сколу густинних фракцій вугілля марки ДГ

Подані тривимірні топографічні зображення поверхні сколу густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля марки ДГ доводять, що поверхня досліджуваних проб змінюється зі зміною їх густини.

Фракція вугілля з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$ має на своїй поверхні досить велику кількість утворених вершин округлої форми, заглибини мають пологий характер, тут також необхідно зазначити, що цей зразок має слабо виражену шаруватість.

На наступному зображенні зразка з густиною $1,25\text{-}1,26 \text{ г/см}^3$ можна спостерігати на окремих ділянках його поверхні чітко окреслену шарувату структуру, а також зміну вигляду і висоти вершин, утворених у результаті сколу.

Зразок з густиною $1,26\text{-}1,27 \text{ г/см}^3$ має поверхню сколу більш рівномірну відносно попередніх проб, однак на зображенні його поверхні можна спостерігати початок вершини, що має куполоподібну форму, при цьому шаруватість зазначеного зразка в цьому випадку має більш виражений характер.

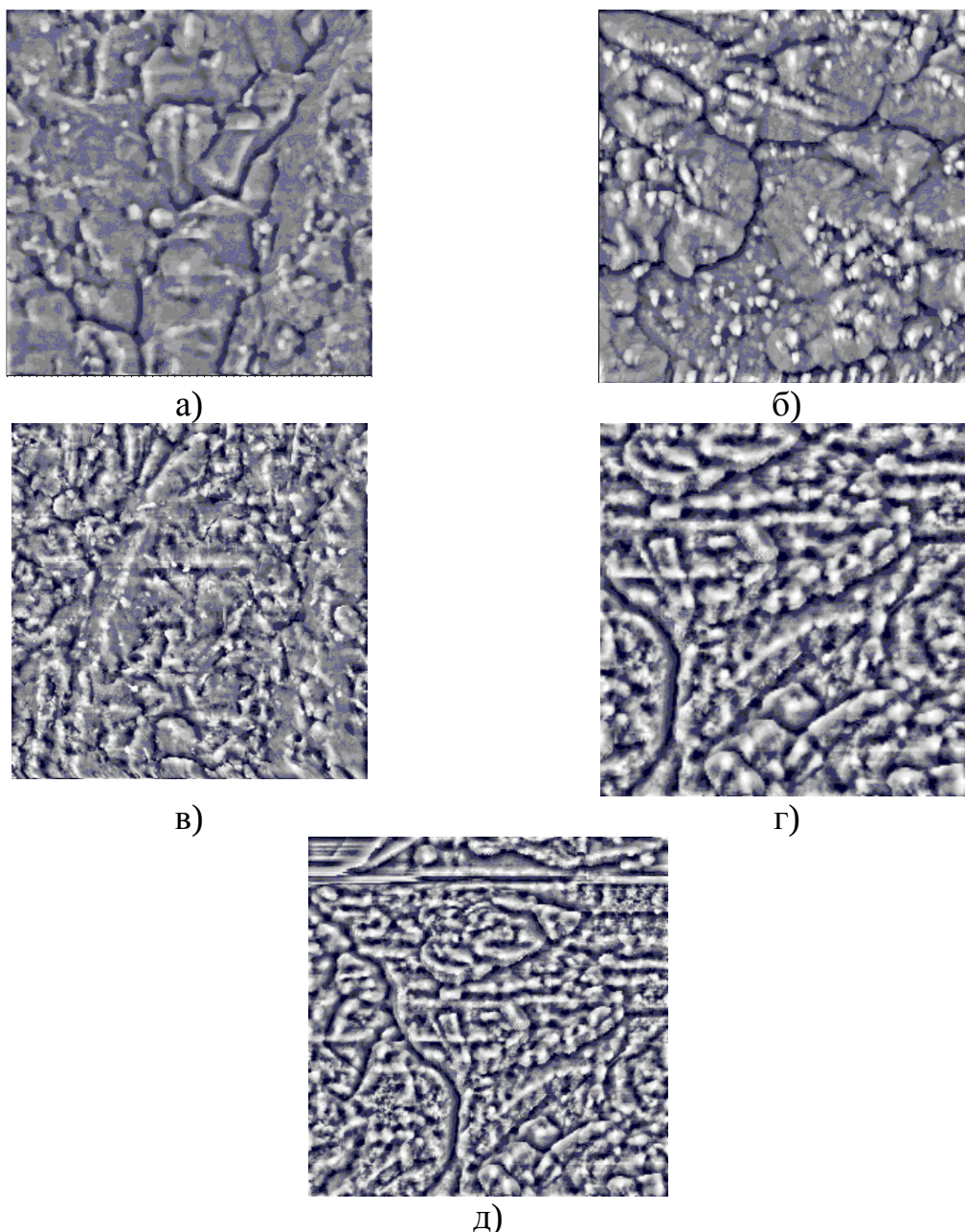
На топографічному тривимірному зображенні поверхні сколу густинної фракції вугілля марки ДГ з густиною $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$ можна спостерігати чітко окреслену вершину куполоподібної форми, однак розміри шарів, що утворилися в результаті сколу поверхні, мають менші розміри ніж у попередніх зразках.

Отримане тривимірне зображення поверхні сколу фракції вугілля з густиною $1,28\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$ також фіксує зміну характеру поверхні сколу. На зображенні зазначеного зразка можна спостерігати розвинену систему дрібних шарів і зміну вершин. Тут також утворюються рівні ділянки.

Отже, отримані топографічні тривимірні зображення поверхні сколу густинних фракцій досліджуваного низькометаморфізованого вугілля марки ДГ показують, що зміна густини призводить до зміни таких показників, як твердість і крихкість. Характер зміни поверхні досліджуваних зразків свідчить про те, що з підвищенням густини збільшується як крихкість, так і твердість, а, відповідно, змінюються властивості і будова надмолекулярних утворень, що входять до складу проб вугілля.

Для зіставлення отриманих результатів, а також для аналізу даних і вивчення поверхні сколів вугілля зі зміною стадії метаморфізму останніх, було проведено дослідження з вивчення поверхні сколів вугілля середньої стадії метаморфізму, а саме вугілля марки К.

Зображення поверхні сколу густинних фракцій вугілля марки К подано на рисунку 4.3.



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 4.3 Поверхня сколу густинних фракцій вугілля марки К

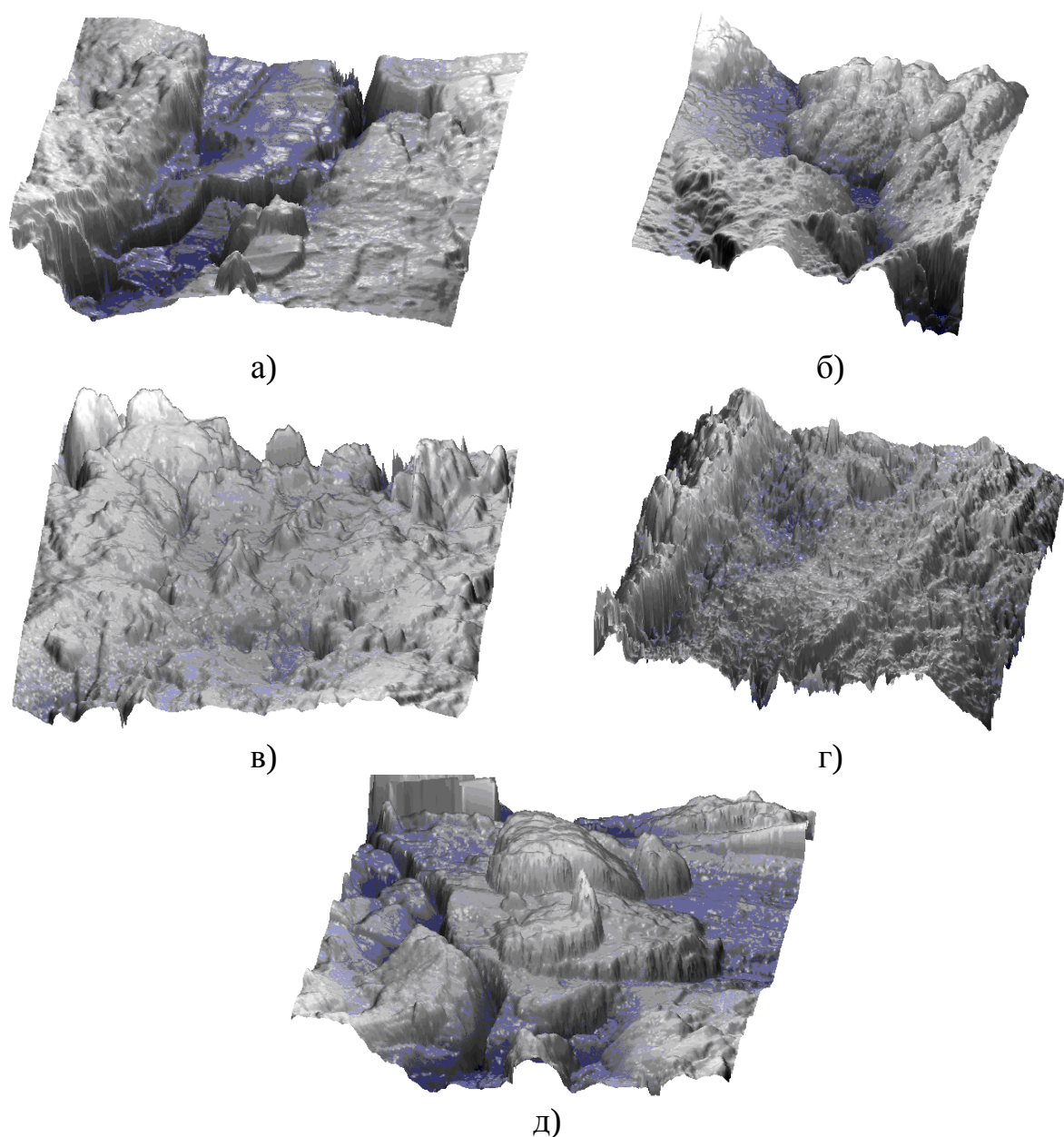
Подані зображення поверхні сколу густинних фракцій вугілля середньої стадії метаморфізму (вугілля марки К) мають характер змін спільний з низькометаморфізованим вугіллям (вугілля марки ДГ). Однак динаміка зміни надмолекулярних утворень і їхній розподіл на поверхні дещо відрізняються. Однією з відмінностей, які можна спостерігати на отриманих зображеннях, є густинна фракція $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$ вугілля марки К, що на своїй поверхні додатково має досить велику кількість складних шароподібних надмолекулярних утворень, також простежується певна подоба шарів, проте цей розподіл утворень ще має хаотичний характер.

Відмінності простежуються і в наступних пробах. З густиною фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$ на знімку практично повністю відсутні шароподібні утворення, а розподіл наноструктурних утворень має певний вигляд упорядкованості. Проте варто враховувати, що й у низькометаморфізованого вугілля спостерігається певна подоба структури.

У наступних знімках поверхні сколу вугілля марки К, тобто в пробах з густиною $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$ і $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$, суттєвих відмінностей від низькометаморфізованого не спостерігається. На поверхні також видно певне структурування ниткоподібних надмолекулярних утворень з «дендридоподібною» структурою їх розташування.

Топографічні тривимірні зображення поверхні сколу густинних фракцій вугілля марки К подано на рисунку 4.4.

Отримані топографічні зображення поверхні сколу фракцій вугілля марки К, відмінних за густиною, показують, що тривимірні зображення мають відмінну ознаку від зображень дослідження поверхні густинних фракцій вугілля марки ДГ. На зображенні рисунку 4.4 можна спостерігати більш розвинений рельєф поверхні сколу.



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 4.4 Тривимірні топографічні зображення поверхні сколу густинних фракцій вугілля марки К

Аналізуючи зразки досліджуваного вугілля з різною густиною, можна зазначити, що на поверхні з густиною проб $1,26-1,27$, $1,27-1,28$, $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$ з'являються гострі вершини, а також у зразку $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$ можна спостерігати утворення плато, тобто плоских поверхонь сколу. Однак

зазначені утворення на поверхні густинних фракцій вугілля марки К також свідчать про те, що речовини змінюють свої властивості зі зміною густини досліджуваної фракції.

Отже, підвищення густини фракцій досліджуваного вугілля призводить до збільшення таких показників, як твердість і крихкість.

На підставі аналізу і зіставлення поверхонь сколу густинних фракцій досліджуваного вугілля марок ДГ і К можна дійти висновку, що надмолекулярна структура, зі зміною густини, змінюється практично ідентично в обох марках. У обох марках вугілля зі зміною густини можна спостерігати на поверхні виникнення надмолекулярних наноструктурних утворень, розподіл шарів яких має структурований «дендридоподібний» вигляд. Такі механічні властивості, як твердість і крихкість також збільшуються.

Для отримання додаткової інформації про структуру надмолекулярних утворень, що виникли на поверхні досліджуваних густинних фракцій проб вугілля марок ДГ і К, було застосовано теорію фракталів [232, 233].

Використовуючи теорію фракталів, було розраховано фрактальну розмірність d_f ієрархічної структури поверхні для двовимірних зображень структури надмолекулярних утворень на поверхні сколів досліджуваних проб вугілля. Фрактальну розмірність визначали, використовуючи метод «Box Counting» [212]. Для розрахунку фрактальної розмірності було використано програму «AnalysisFS» [234].

За результатами розрахунку фрактальної розмірності надмолекулярних утворень на поверхні сколів досліджуваних густинних фракцій вугілля марок ДГ і К, була побудована гістограма, що подано на рисунку 4.5.

З огляду на те, що фрактальна розмірність поверхні досліджуваних наноструктурних речовин знаходиться в прямій залежності від складності вимірюваних утворень, можна припустити, що збільшення зазначеного показника буде вказувати на більш розвинену структуру надмолекулярних утворень.

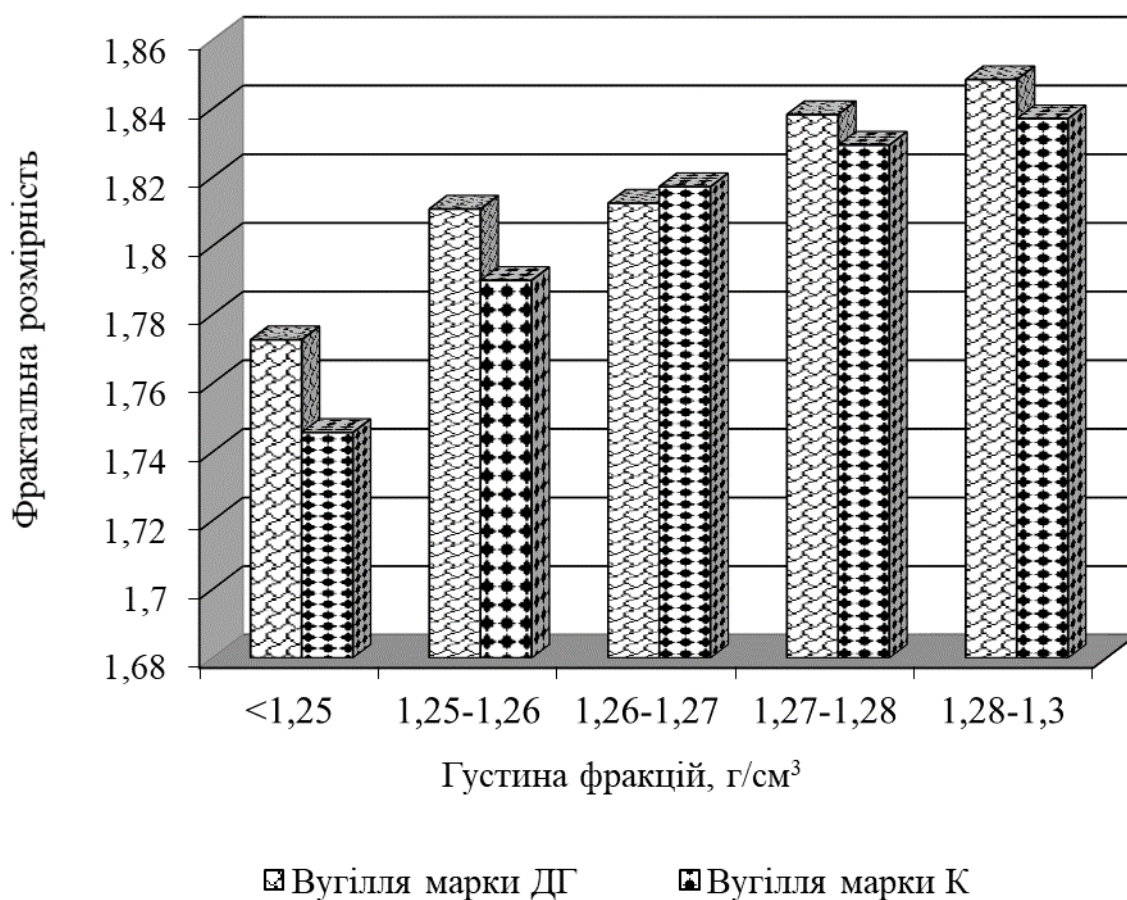


Рисунок 4.5 Результати розрахунку фрактальної розмірності поверхні сколу вугілля марок ДГ і К

Отримані результати розрахунку фрактальної розмірності показують, що збільшення густини зразків як низькометаморфізованого вугілля, так і з середньою стадією метаморфізму, призводить до збільшення показника. Отже, зміна густини досліджуваних проб призводить до організації та рекомбінації наноструктурних утворень з формуванням більш розвиненої конфігурації утворених надмолекулярних сполук.

З поданої гістограми (рис. 4.5) видно, що ступінь складності надмолекулярних утворень низькометаморфізованого вугілля трохи вищий, ніж у вугілля із середньою стадією метаморфізму.

Цей факт простежується практично в усіх фракціях досліджуваних проб за винятком фракції з густиною $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$, після якої зразки за показником фрактальної розмірності відрізняються несуттєво.

Зазначена відмінність може бути пов'язана з наявністю в макромолекулах низькометаморфізованого вугілля різного роду бокових функціональних груп, що ускладнює структуру сформованих надмолекулярних утворень.

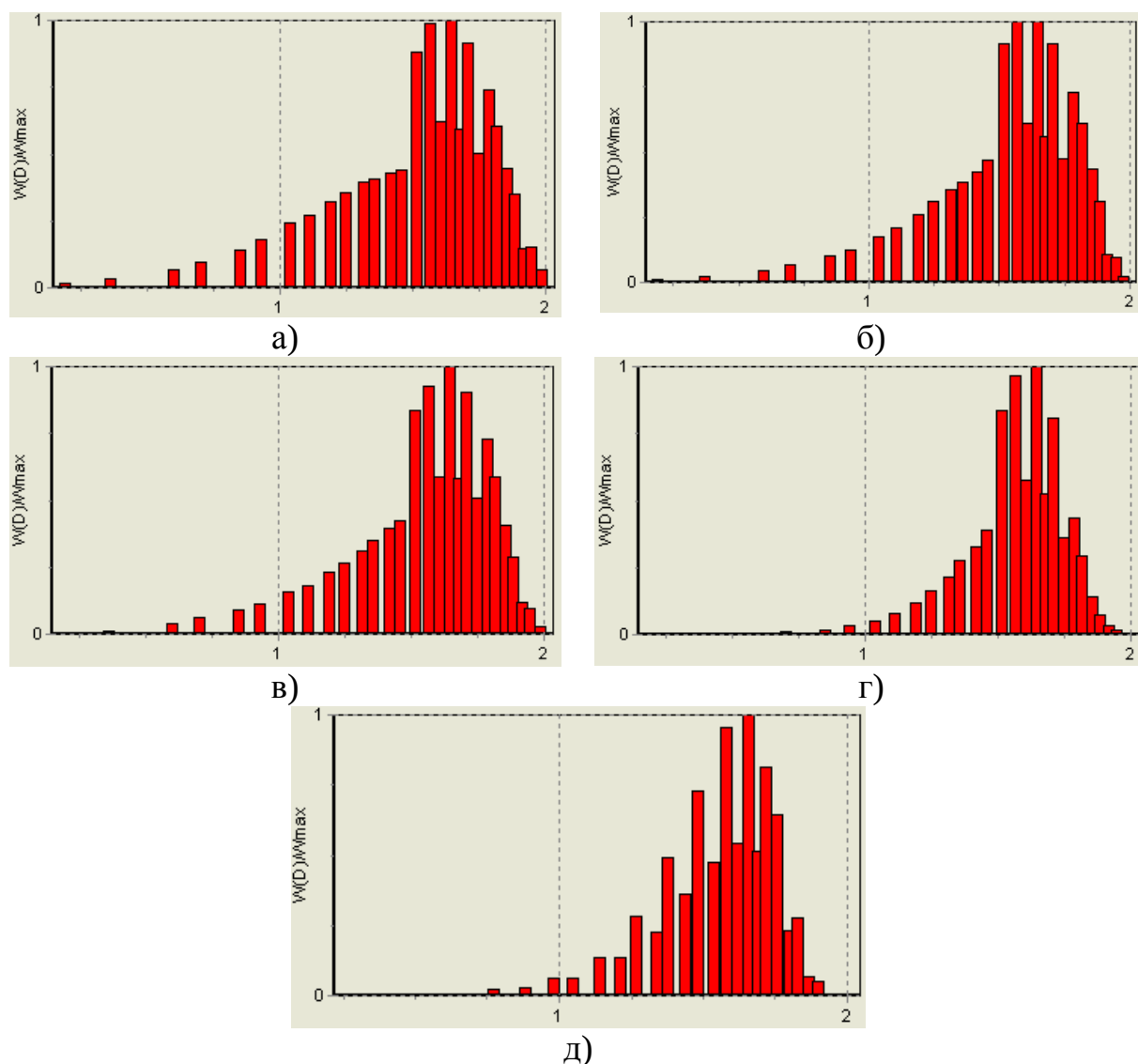
Отримані результати розрахунку фрактальної розмірності за методом «Box Counting» дають уявлення про середню частку надмолекулярних утворень. Однак, як видно із зображень, поданих на рисунках 4.1 і 4.3, на поверхні сколу вугілля наявні надмолекулярні утворення, відмінні навіть у межах однієї проби.

Отже, для повного аналізу отриманих поверхонь сколу досліджуваних густинних фракцій було проведено розрахунок фрактальних розподілів з порогом бінаризації 0,4 за допомогою методу «ковзного вікна» [212], для розрахунку також була використана програма «AnalysisFS».

Зазначений метод дозволяє визначати фрактальну розмірність у межах вікна. Вікно рухається зображенням, попиксельно розраховуючи фрактальну розмірність, тобто цей метод дозволяє визначити мультимодальність. Це свідчить про відповідність кластеру зображення, що має близькі значення локальних розмірностей, які відносяться до моди цього розподілу.

За результатами розрахунків були побудовані фрактальні сигнатури, для густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля марки ДГ (рис. 4.6), а також для вугілля середньої стадії метаморфізму – марки К (рис. 4.7).

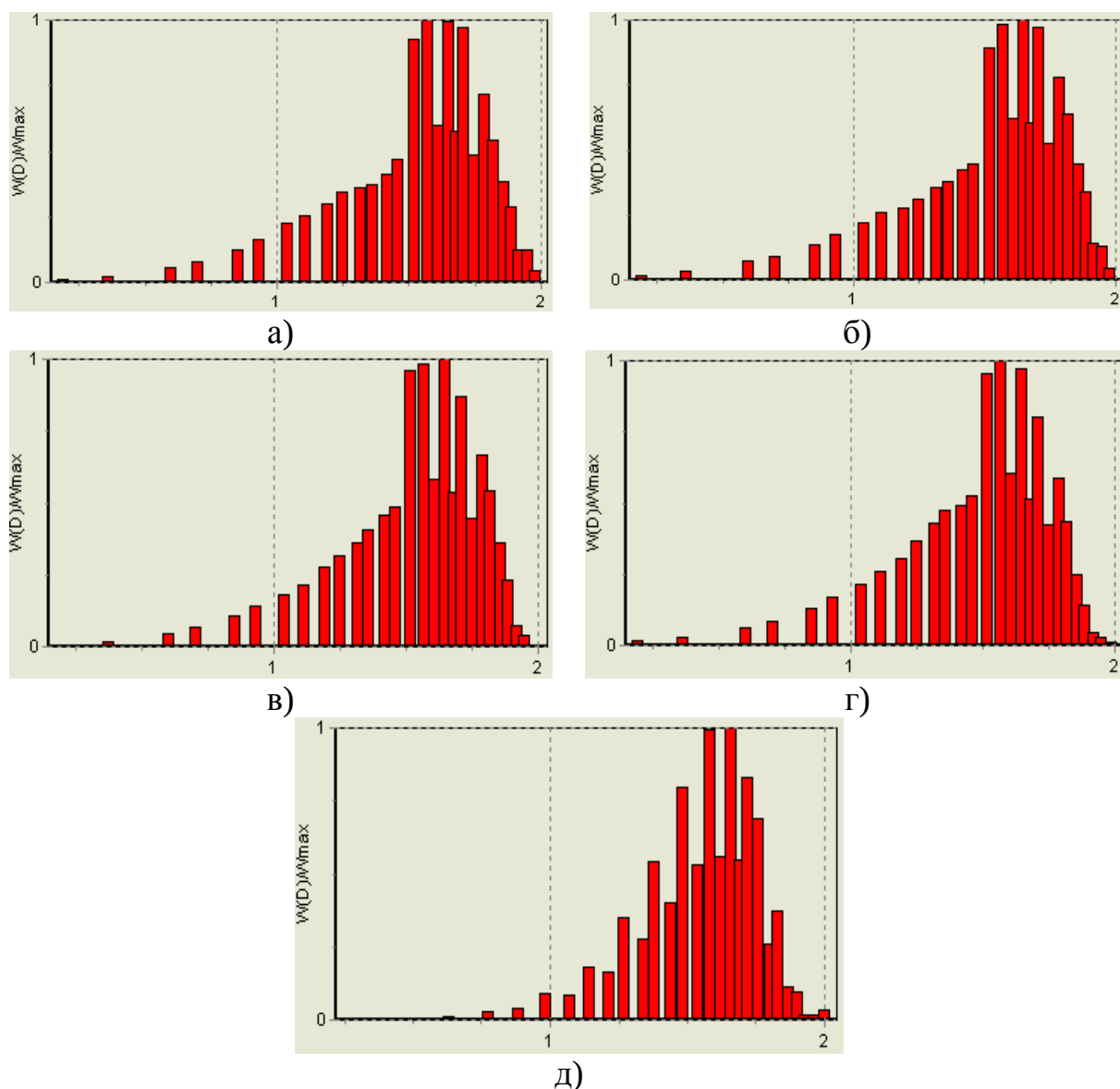
Зважаючи на те, що зазначений метод дозволяє визначити фрактальні розмірності наявних на поверхні надмолекулярних утворень, можна оцінити розподіл зазначених речовин у масиві досліджуваних проб вугілля.



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 4.6 Фрактальні сигнатури, побудовані для поверхонь сколу густих фракцій вугілля марки ДГ

Фрактальні сигнатури, подані на рисунках 4.6 і 4.7 показують, що досліджувані поверхні сколу вугілля мають мультимодальний характер, тобто в масиві досліджуваних проб наявні утворення, що мають різну ступінь складності структури.



а – густина фракції $< 1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 4.7 Фрактальні сигнатури, побудовані для поверхонь сколу густинних фракцій вугілля марки К

Фрактальні сигнатури, подані на рисунках 4.6 і 4.7 показують, що досліджувані поверхні сколу вугілля мають мультимодальний характер, тобто в масиві досліджуваних проб наявні утворення, що мають різну ступінь складності структури.

Проаналізувавши характер зміни отриманих гістограм фрактальних сигнатур досліджуваних проб вугілля, відмінних за густиною, можна визначити певну подібність розподілів фрактальних розмірностей.

Суттєві відмінності, зафіксовані в результатах здійсненого дослідження, стосуються лише фракції з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$, що пов'язано з наявністю в низькометаморфізованому вугіллі речовин, які мають менш розвинену структуру.

Отже, на підставі проведених досліджень з вивчення надмолекулярної структури можна визначити, що густинні фракції вугілля з низькою стадією метаморфізму, мають схожу будову з густинними фракціями вугілля середньої стадії метаморфізму. Однак для отримання повної інформації для уявлення про будову вугілля необхідно провести дослідження з вивчення зміни мацерального складу густинних фракцій.

4.2 Визначення петрографічного складу окремих фракцій вугілля, відмінних за густиною [235, 236]

Дослідження з вивчення поверхні сколів як низькометаморфізованого вугілля, так і вугілля, що має середню стадію метаморфізму показали, що поділ за густинними фракціями проб призводить до зміни форм надмолекулярних утворень.

Отже, подальші дослідження з вивчення можливості управління властивостями вугілля були спрямовані на вивчення надмолекулярного складу проб вугілля, розділеного за густинними фракціями. Дослідження проводилися за допомогою петрографічного аналізу. Петрографічні характеристики включали в себе як оцінку мацерального складу, так і показник відбиття вітриніту.

Дослідження проводилися з вугіллям, розділеним за густинними фракціям, властивості яких висвітлено в підрозділі 3.2.

Результати петрографічного дослідження були усереднені й отримані зображення, що відображають зміну вмісту окремих мацералів вугільних фракцій, відмінних за густиною.

Зміну вмісту вітриніту в досліджуваних пробах подано на рисунку 4.8.

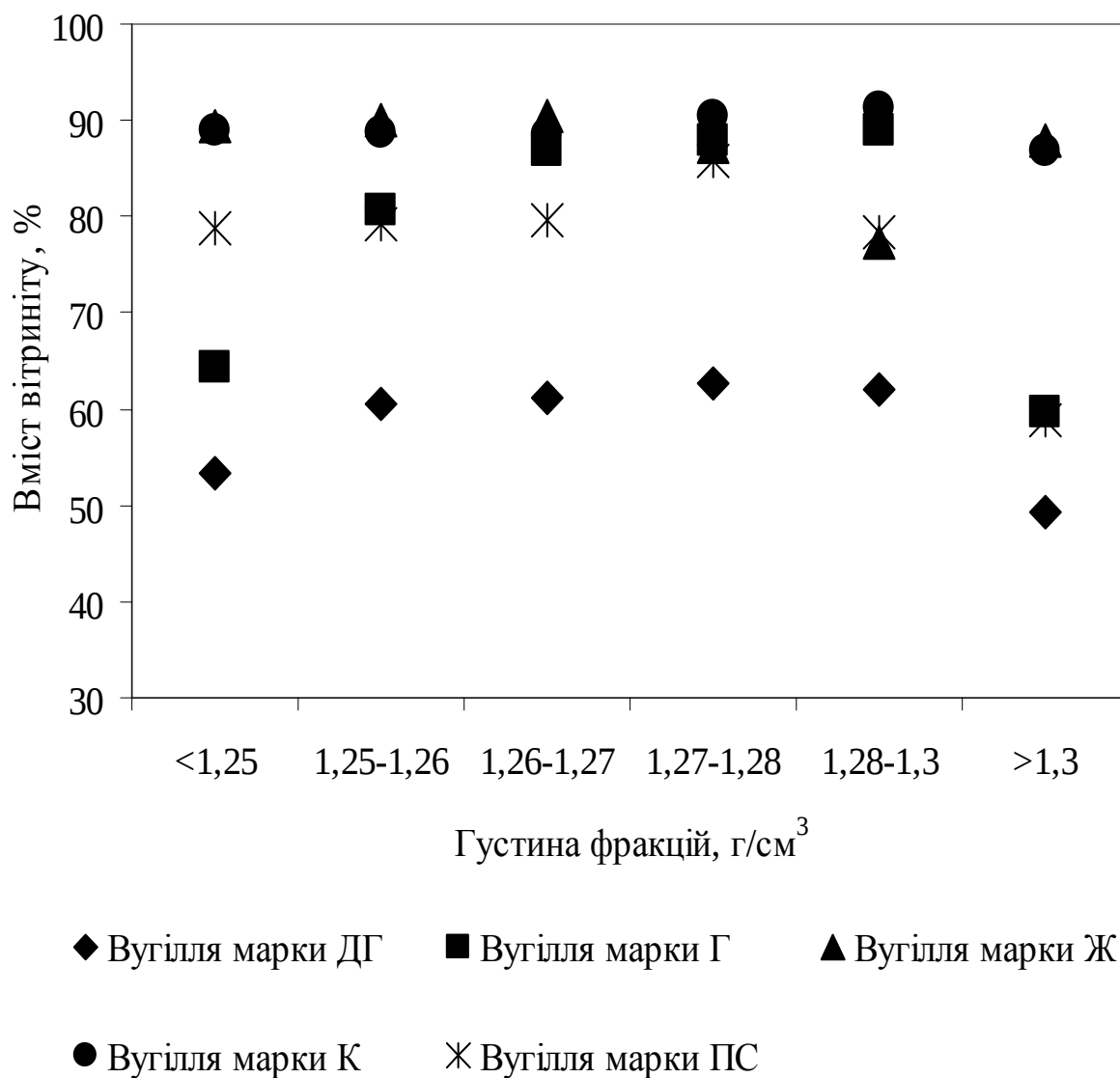


Рисунок 4.8 Зміни вмісту вітриніту в окремих фракціях спікливого вугілля

Представлені результати зміни вмісту вітриніту показують, що зазначений показник змінюється у вугілля різних стадій метаморфізму, а також залежить від густини досліджуваних фракцій.

Найменший вміст зазначеного мацерала з густиною вугільних фракцій має вугілля марки ДГ, а найбільший – вугілля середньої стадії метаморфізму – марок Ж і К.

Підвищення густини до 1,26-1,3 г/см³ досліджуваних проб призводить до того, що вміст вітриніту збільшується у вугіллі з низькою стадією метаморфізму і вміст зазначеного мацерала практично знаходиться на рівні вугілля середньої стадії метаморфізму.

Вміст вітриніту в густинних фракціях вугілля більш високої стадії метаморфізму (вугілля марки ПС) змінюється з низькою інтенсивністю.

З густиною вугільних фракцій $>1,3$ г/см³ вміст вітриніту практично в усіх марок вугілля знижується.

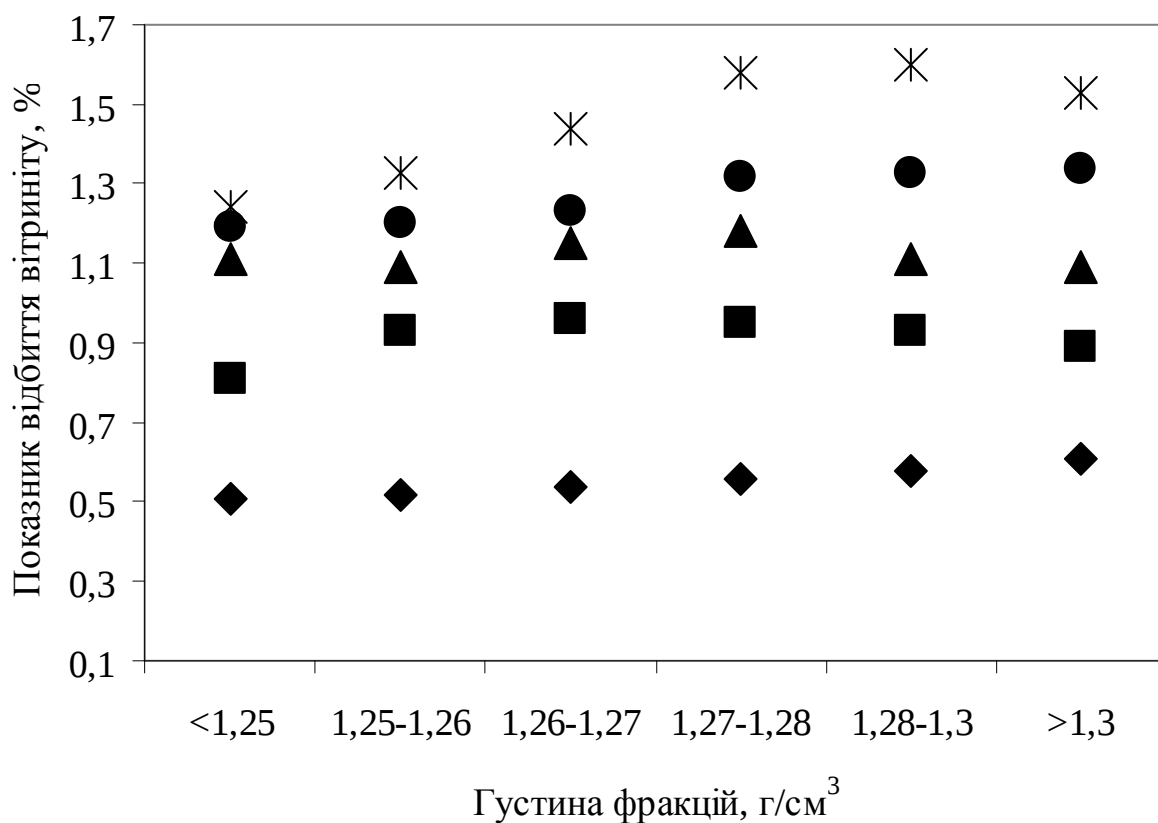
Зазначені особливості зміни вмісту мацералів групи вітриніту в досліджуваних густинних фракціях вугілля різних стадій метаморфізму доводять, що вугілля з низькою стадією метаморфізму складається з різноманітних вуглеводнів, які мають як низьку густину, так і досить високу. Проте розподіл вмісту вітриніту в низькометаморфізованому вугіллі марки ДГ не має такого ж характеру, як у вугілля марки Г.

Зазначений факт свідчить про наявність у складі мацералів групи вітриніту цього вугілля вуглеводнів більш розрізненої структури, що не дозволило підвищити вміст їх при поділі.

Підвищення стадії метаморфізму змінює інтенсивність впливу густини вугільних фракцій на показник вмісту вітриніту, що свідчить про однорідність вуглеводнів, що містяться в цих мацералах, які мають більш досконалу структуру.

Для перевірки зазначених припущень було проведено дослідження з визначення показника відбиття вітриніту (R_0), тобто вивчалася його ступінь зрілості.

Результати проведеного дослідження подано на рисунку 4.9.



◆ Вугілля марки ДГ ■ Вугілля марки Г ▲ Вугілля марки Ж
 ● Вугілля марки К ✱ Вугілля марки ПС

Рисунок 4.9 Зміни показника відбиття вітриніту

Показник відбиття вітриніту свідчить, що підвищення густини вугільних фракцій призводить до збільшення зазначеного показника.

Отже, це дослідження доводить, що у вугіллі різних стадій метаморфізму містяться речовини, що входять до складу компонентів групи вітриніту, які мають різний ступінь зрілості, а також, що при поділі вугілля за густиною можна виділяти з вугілля різні компоненти, відмінні за своєю природою.

Оскільки до складу вугілля входять також мацерали групи ліптиніту, які, як і вітриніт, здатні утворювати досить великий вміст рідкорухомих продуктів при термічній деструкції, подальші дослідження з вивчення

петрографічних характеристик були спрямовані на вивчення вмісту ліптиніту в окремих фракціях вугілля, відмінних за густиною. Результати проведеного дослідження подано на рисунку 4.10.

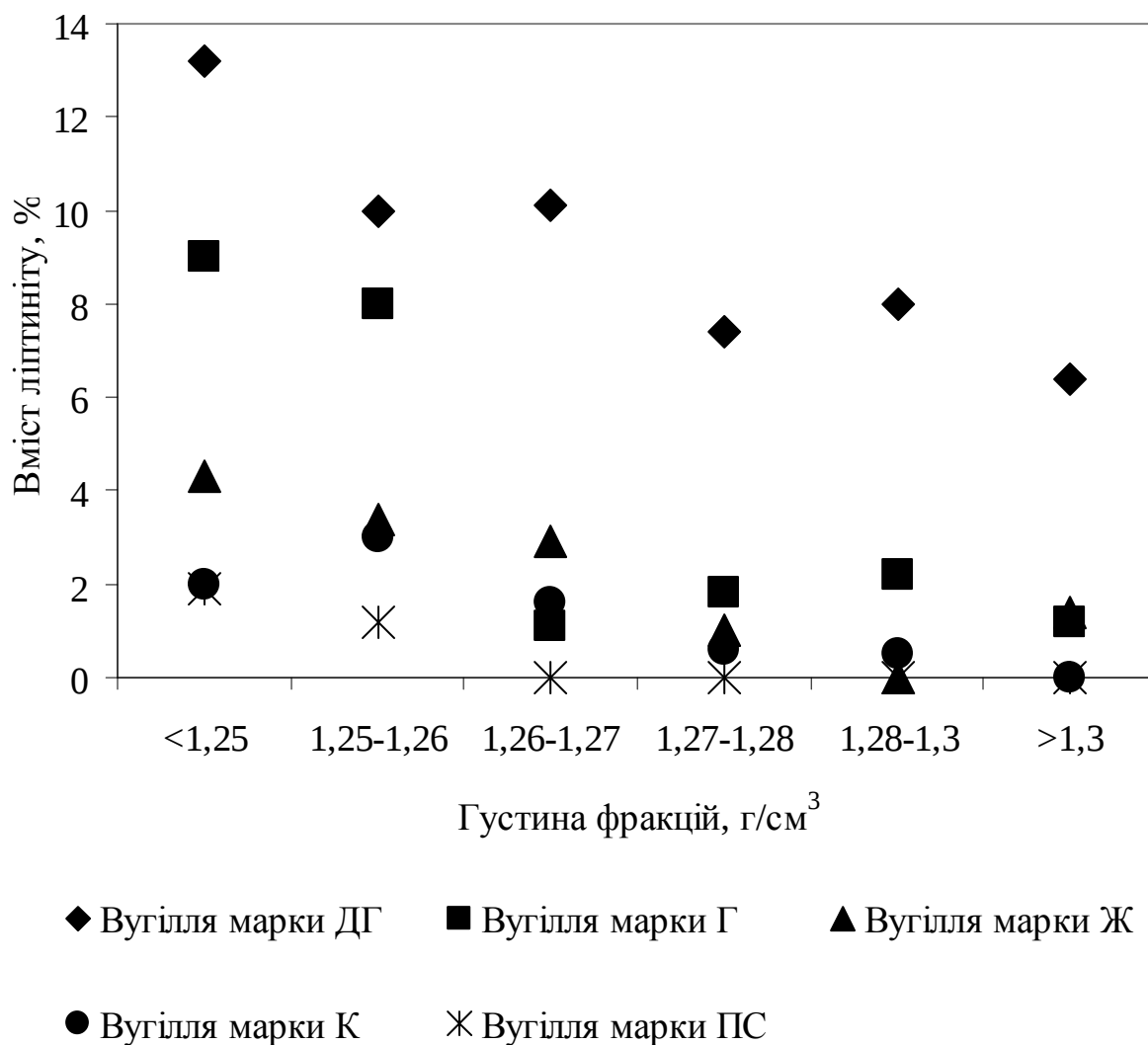


Рисунок 4.10 Зміни вмісту ліптиніту в окремих фракціях спікливого вугілля

З результатів проведеного дослідження видно, що вугілля різних стадій метаморфізму в найбільш легкій фракції (<1,25 г/см³) містить мацерали групи ліптиніту зі зменшенням їх стадії. При збільшенні густини вугільних густинних фракцій вміст мацералів групи ліптиніту знижується, а у вугілля більш високої стадії метаморфізму з високою густиною фракцій зазначені мацерали зникають.

Отже, на підставі проведеного дослідження можна визначити, що мацерали групи ліптиніту мають низьку густину і, відповідно, вуглеводні, з яких складається зазначена група, мають менш упорядковану як молекулярну, так і надмолекулярну структуру.

Проведені дослідження з вивчення вмісту мацералів груп вітриніту і ліптиніту показали неоднозначні результати. Отже, для оцінки технологічних властивостей отримуваних фракцій вугілля, відмінних за густиною, був розрахований показник суми спікливих компонентів (Σ СК) зазначених проб.

Результати проведеного розрахунку суми спікливих компонентів вугільних фракцій, відмінних за густиною, подано на рисунку 4.11.

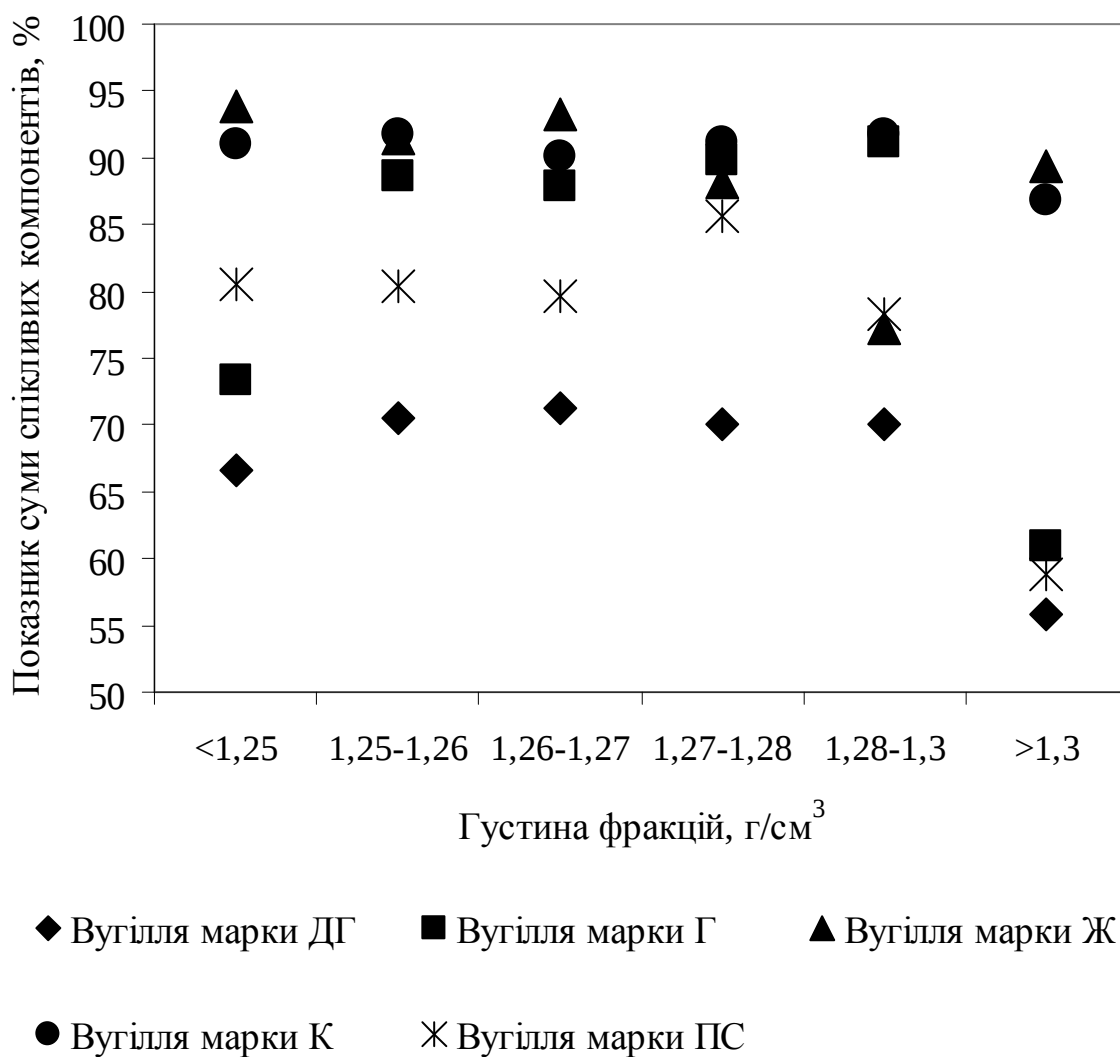


Рисунок 4.11 Зміни показника суми спікливих компонентів в окремих фракціях спікливого вугілля

Отримані дані проведеного розрахунку показують, що зміна густини вугільних фракцій впливає на показник суми спікливих компонентів. З густиною фракцій $<1,25 \text{ г/см}^3$ показник суми спікливих компонентів дозволяє диференціювати досліджувані показники за спікливістю.

Проте підвищення густини проб досліджуваного вугілля призводить до певного дисбалансу отриманих результатів.

Так вугілля марки Г з густиною $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$ практично прирівнюється за показником суми спікливих компонентів до вугілля середньої стадії метаморфізму. Тут необхідно зазначити, що низькометаморфізоване вугілля марки ДГ також покращує свої властивості за вказаним показником.

Низькі показники вмісту суми спікливих компонентів для фракції з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$ практично всього вугілля зумовлені низьким вмістом мацералів груп як вітриніту, так і ліптиніту.

Подальші дослідження з вивчення зміни мацерального складу досліджуваних густинних фракцій вугілля різних стадій метаморфізму, проводилися шляхом визначення вмісту мацералів групи інертиніту в зазначених фракціях.

Результати проведеного дослідження подано на рисунку 4.12.

З поданих результатів зміни вмісту мацералів групи інертиніту можна побачити, що найбільший вміст їх спостерігається у низькометаморфізованого вугілля. Однак це твердження стосується лише проб з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$.

Підвищення густини досліджуваних проб вугілля призводить до того, що розподіл густинних фракцій змінюється, тобто відбувається перерозподіл мацералів у загальному об'ємі речовини вугілля.

Різні значення вмісту інертиніту в пробах свідчать про те, що вугілля різних стадій метаморфізму містить макромолекули різної структури і властивостей.

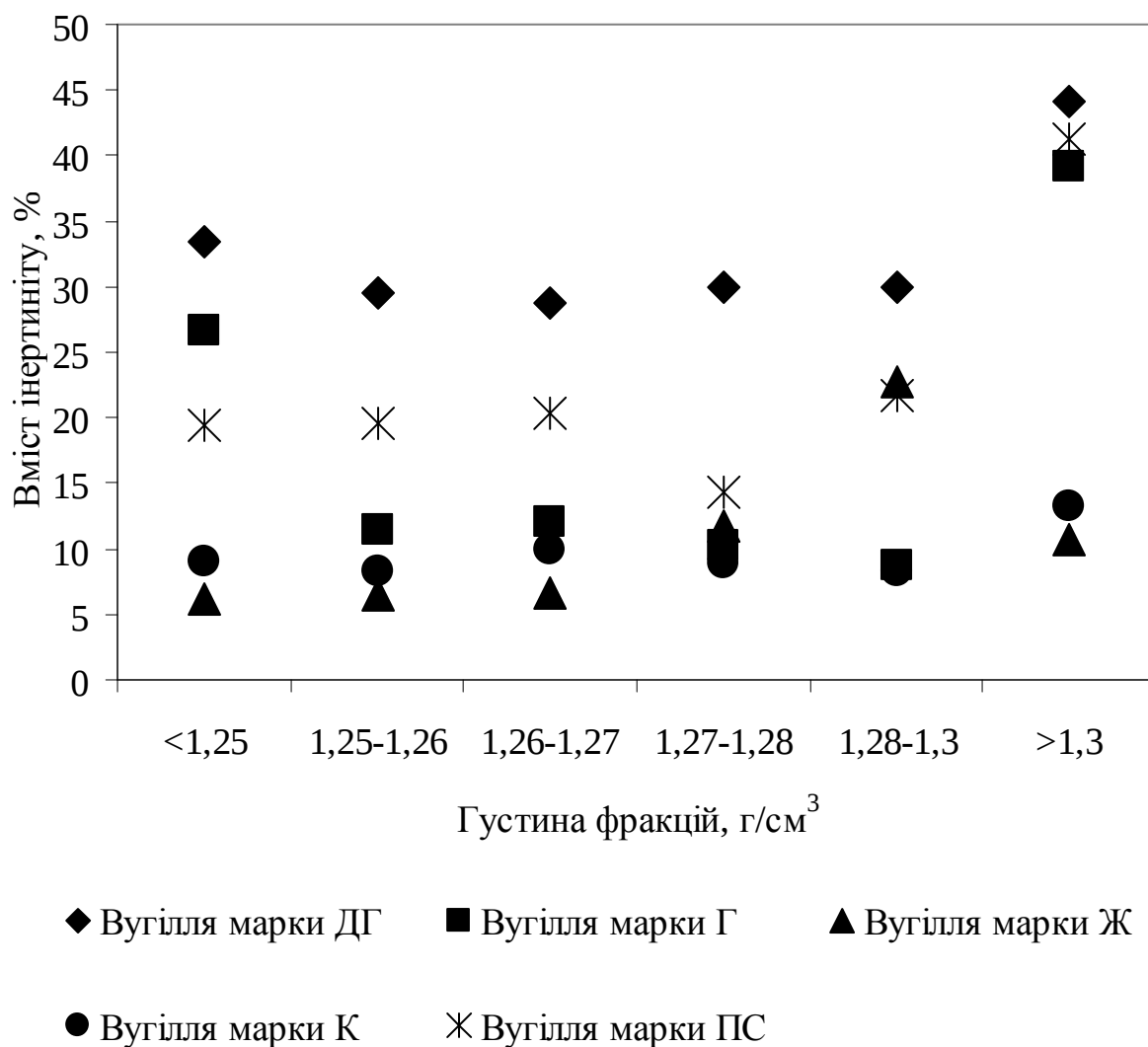


Рисунок 4.12 Зміни вмісту інертиніту в окремих фракціях спікливого вугілля

З поданих результатів зміни вмісту мацералів групи інертиніту можна побачити, що найбільший вміст їх спостерігається у низькометаморфізованого вугілля. Однак це твердження стосується лише проб з густиною $<1,25$ г/см³.

Підвищення густини досліджуваних проб вугілля призводить до того, що розподіл густинних фракцій змінюється, тобто відбувається перерозподіл мацералів у загальному об'ємі речовини вугілля.

Різні значення вмісту інертиніту в пробах свідчать про те, що вугілля різних стадій метаморфізму містить макромолекули різної структури і властивостей.

Отже, проведені дослідження з вивчення мацералів вугілля різних стадій метаморфізму, розділених за густинними фракціями, показали, що вугілля містить у своєму складі групи мацералів, які можуть відрізнятися своїми властивостями і будовою, що підтверджується показниками відбиття вітриніту, а також сумою спікливих компонентів. Однак зміна густини фракцій досліджуваного вугілля призводить до перерозподілу груп мацералів.

На підставі проведених досліджень, можна припустити, що розподіл за густиною досліджуваних груп мацералів буде залежати від властивостей речовин, що входять до складу, тобто зміна густини фракцій досліджуваного вугілля призводить до перерозподілу вмісту в пробах груп мацералів. Тому можна припустити, що густина груп мацералів досліджуваного вугілля залежить від вмісту їх при певній густині проби.

Зважаючи на зазначене вище, можна дійти висновку, що уклавши систему рівнянь (4.1), необхідно розрахувати густину груп мацералів для кожного досліджуваного вугілля.

Для розрахунку густини мацералів було використано фракції вугілля 1,25-1,26 г/см³, 1,26-1,27 г/см³, а також 1,27-1,28 г/см³ за умов, що густина фракції буде дорівнювати середньому значенню густини досліджуваної проби вугілля, тобто було прийнято густину 1,255, 1,265 і 1,275 г/см³ відповідно

Розрахунок густини мацералів проводився окремо для кожної марки досліджуваного вугілля, при цьому враховувалася концентрація і розподіл мацералів у густинних фракціях досліджуваного вугілля.

Також в розрахунках було прийнято припущення, що розподіл мацералів досліджуваних груп є адитивним показником, і їх вміст буде

залежати від густини досліджуваних проб вугілля а, отже, від їх властивостей.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{P_{Vt} * C_{1(Vt)} + P_L * C_{1(L)} + P_I * C_{1(I)}}{100} = P_{f_1} \\ \frac{P_{Vt} * C_{2(Vt)} + P_L * C_{2(L)} + P_I * C_{2(I)}}{100} = P_{f_2} \\ \frac{P_{Vt} * C_{3(Vt)} + P_L * C_{3(L)} + P_I * C_{3(I)}}{100} = P_{f_3} \end{array} \right. \quad (4.1)$$

Де:

P_{Vt}, P_L, P_I – густина групи мацералів вітриніту, ліптиніту й інертиніту відповідно досліджуваного вугілля;

$C_{1(Vt)}, C_{1(L)}, C_{1(I)}$ – концентрація групи мацералів вітриніту, ліптиніту й інертиніту відповідно з умовною густиною проби вугілля 1,255 г/см³;

$C_{2(Vt)}, C_{2(L)}, C_{2(I)}$ – концентрація групи мацералів вітриніту, ліптиніту й інертиніту відповідно з умовною густиною проби вугілля 1,265 г/см³;

$C_{3(Vt)}, C_{3(L)}, C_{3(I)}$ – концентрація групи мацералів вітриніту, ліптиніту й інертиніту відповідно з умовною густиною проби вугілля 1,275 г/см³;

$P_{f_1}, P_{f_2}, P_{f_3}$ – умовна густина досліджуваної проби вугілля 1,255, 1,265 і 1,275 г/см³ відповідно.

Результати розрахунку густини мацералів групи вітриніту, а також її зміну в ряді метаморфізму подано на рисунку 4.13.

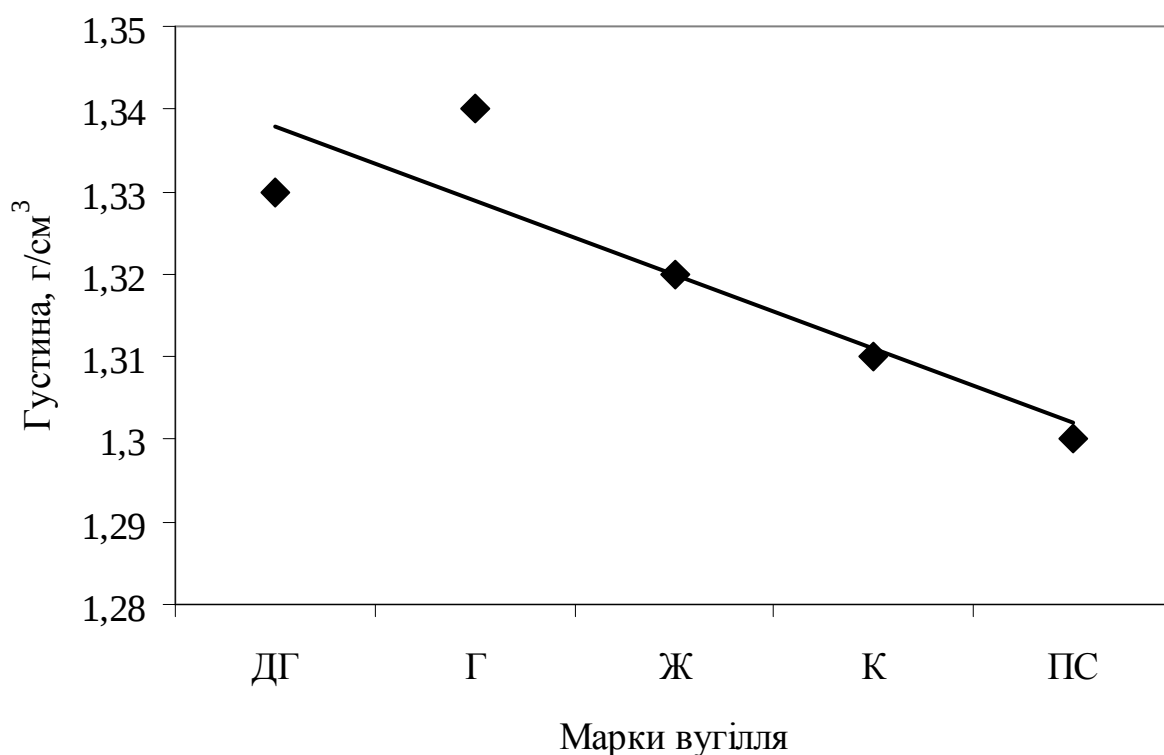


Рисунок 4.13 Зміна густини вітриніту в ряді метаморфізму

Після апроксимації результатів розрахунку, було визначено лінійну залежність. Отримані дані щодо зміни густини мацералів групи вітриніту в ряді метаморфізму показують, що густина зазначеного компонента зі збільшенням ступеня метаморфізму практично не змінюється. Зазначений характер зміни густини вітриніту свідчить про наявність у досліджуваному мацералі подібних органічних сполук.

Для оцінки здійсненої апроксимації даних, а також прогнозу зміни густини мацералів групи вітриніту в ряді метаморфізму було отримано рівняння регресії 4.2, що показує низьку інтенсивність його зміни.

$$P_{Vt} = -0,009 * x + 1,347 \quad (4.2)$$

При цьому коефіцієнт детермінації складає:

$$R^2 = 0,81 \quad (4.3)$$

Результати розрахунку густини мацералів групи ліптиніту, а також її зміну в ряді метаморфізму подано на рисунку 4.14.

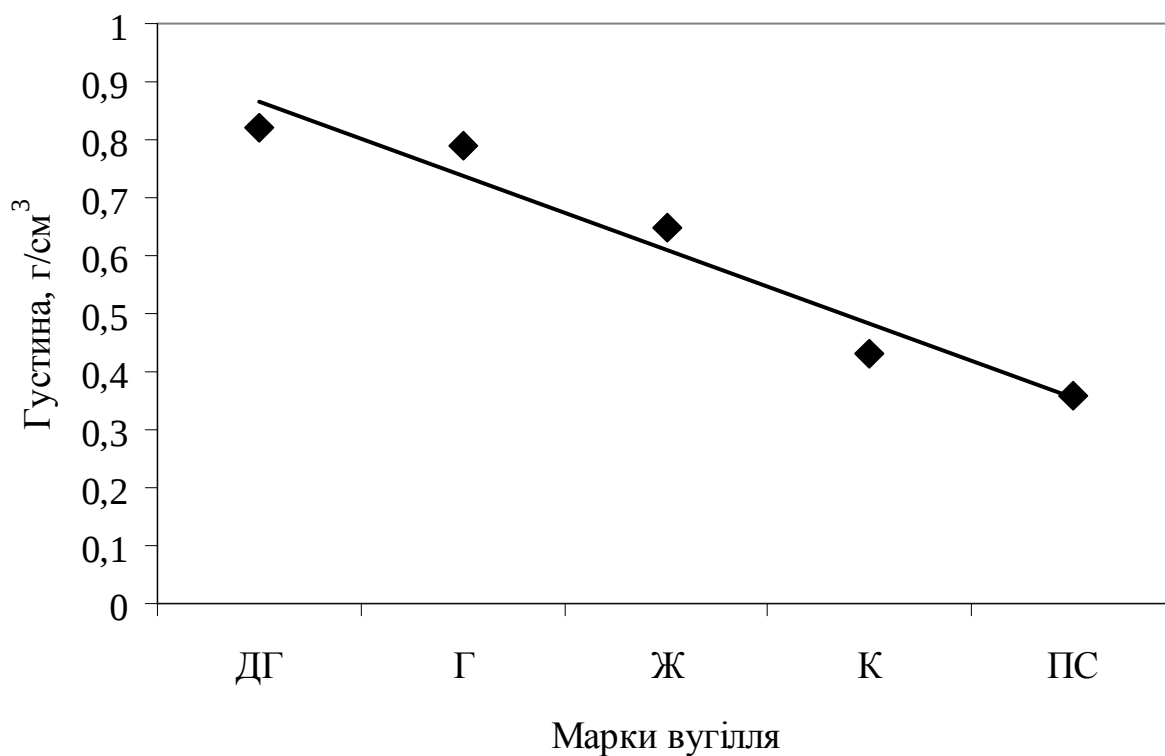


Рисунок 4.14 Зміна густини ліптиніту в ряді метаморфізму

Густина ліптиніту при збільшенні ступеня метаморфізму зменшується, що свідчить про більш розвинену ізомерію органічних сполук більшою мірою аліфатичних макромолекулярних утворень.

Інтенсивність зміни густини мацералів групи ліптиніту в ряді метаморфізму збільшується, про що свідчить рівняння (4.4) отримане в результаті апроксимації отриманих даних.

$$P_L = -0,128 * x + 0,994 \quad (4.4)$$

При цьому коефіцієнт детермінації складає:

$$R^2 = 0,9471 \quad (4.5)$$

Результати розрахунку густини мацералів групи інертиніту, а також її зміну в ряді метаморфізму подано на рисунку 4.15.

Зазначені результати зміни густини мацералів групи інертиніту в ряді метаморфізму свідчать, що з підвищенням ступеня зрілості досліджуваного вугілля відбувається збільшення розрахованого показника.

При цьому густина інертиніту зростає від 0,39 г/см³ для вугілля марки ДГ до 1,3 г/см³ для вугілля марки ПС.

Після апроксимації результатів розрахунку розподілу густини мацералів групи інертиніту, було отримано лінійну залежність.

Вказану залежність можна представити у вигляді рівняння:

$$P_I = 0,19 * x + 0,26 \quad (4.6)$$

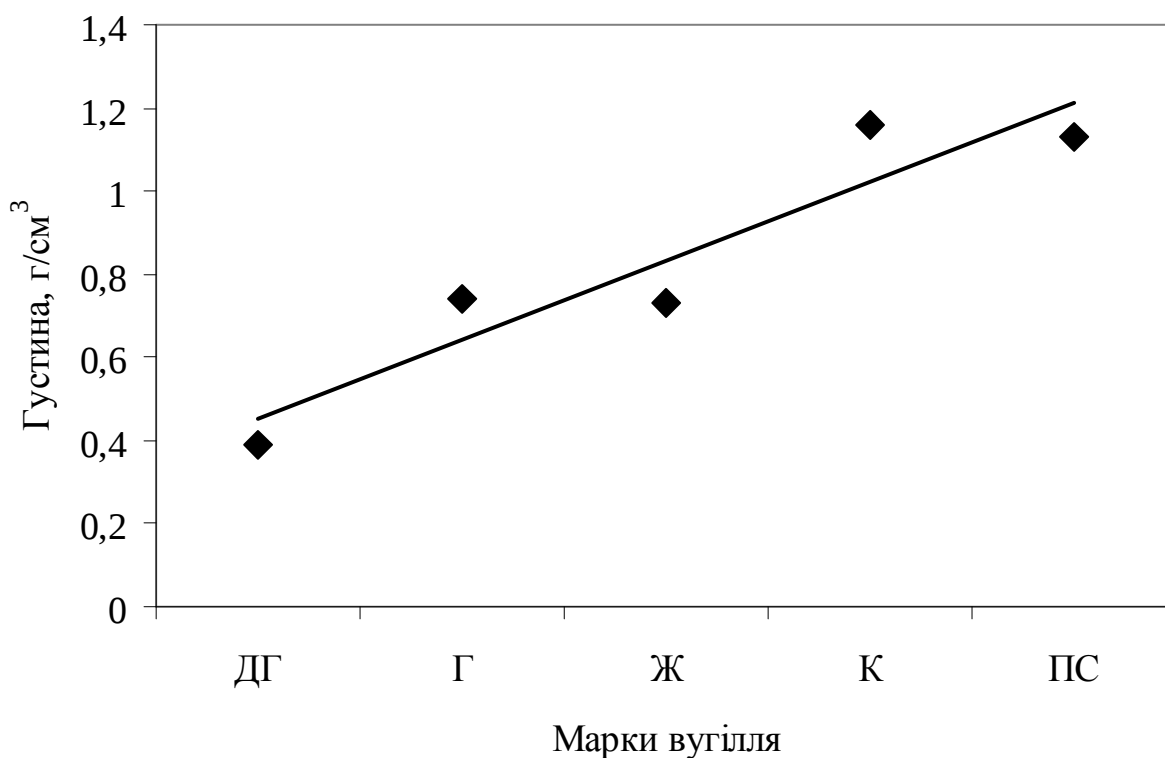


Рисунок 4.15 Зміна густини інертиніту в ряді метаморфізму

При цьому коефіцієнт детермінації складає:

$$R^2 = 0,8792 \quad (4.7)$$

За отриманими даними щодо визначення густини мацералів вугілля з різною стадією метаморфізму, можна визначити, що всі макрокомпоненти змінюють свою густину з підвищенням ступеня зрілості вугілля.

Отже, органічні речовини, що входять до складу макрокомпонентів вугілля, мають різну ступінь поліконденсації.

Однак, як видно з отриманих залежностей, зміни густини мацералів, залежно від ступеня зрілості вугілля, мають різну інтенсивність.

Враховуючи те, що при диференціюванні отриманих рівнянь розподілу густини мацералів вугілля в ряді метаморфізму, можна схарактеризувати інтенсивність зміни густини макрокомпонентів вугілля, що має різну ступінь

зрілості. Отже, шляхом диференціювання рівняння 4.2, 4.4 і 4.6 були отримані інтенсивності зміни густини мацералів у ряді метаморфізму.

Результати розрахунку інтенсивності розподілу густини мацералів вугілля в ряді метаморфізму подано на гістограмі (рис. 4.16).

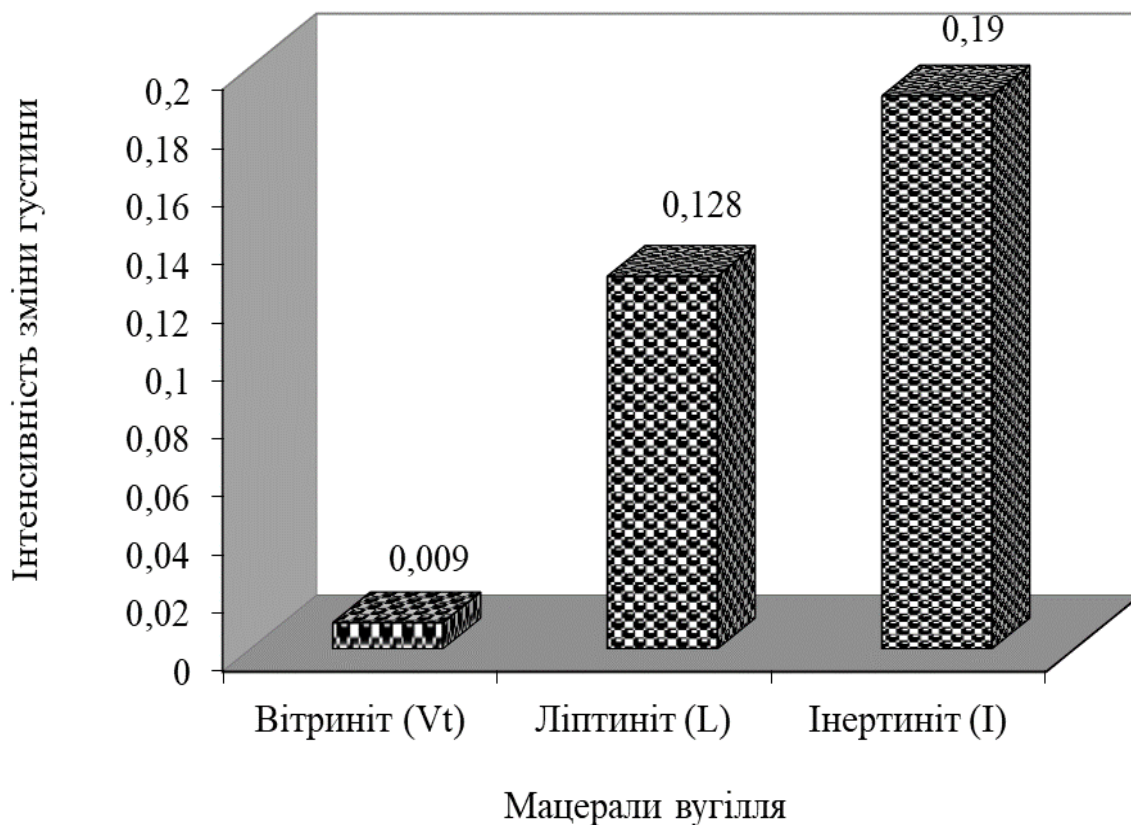


Рисунок 4.16 Інтенсивність зміни густини мацералів вугілля в ряді метаморфізму

З результатів видно, що інтенсивність зміни густини мацералів вугілля різного ступеня зрілості має різні показники. Найменшу інтенсивність мають мацерали групи вітриніту, а найбільшу – мацерали групи інертиніту.

Отже, збільшення стадії метаморфізму вугілля призводить до того, що відбувається суттєва зміна макромолекулярної структури мацералів групи інертиніту, тобто відбувається розвиток системи сполучених зв'язків, а також простежується збільшення вмісту ароматичних конденсованих сполук. При цьому структура мацералів групи вітриніту практично не змінюється.

Отже, на підставі результатів досліджень, спрямованих на вивчення макромолекулярної і надмалекулярної структури окремих фракцій вугілля, відрізняються за густиною, можна визначити, що поділ вугілля за густинними фракціями призводить до зміни їх структури. Необхідно зазначити, що до складу вугілля різних стадій метаморфізму можуть входити органічні сполуки, що мають ідентичні структури, а, відповідно, і ідентичні властивості.

На підставі проведених досліджень можна визначити, що поділ вугілля за густинними фракціями дозволяє змінювати як макромалекулярну, так і надмалекулярну структуру, однак для ефективного регулювання властивостями вугілля необхідно додатково вивчити хімічну будову речовин, що входять до складу окремих фракцій спіктивного вугілля.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Результати дослідження поверхні сколу низькометаморфізованого слабкоспінливого вугілля марки ДГ показують, що зміна густини зразків призводить до трансформації надмолекулярних утворень, а також до перебудови їх розподілу. Надмолекулярні утворення змінюють свій об'єм і форму, змінюючись з кулеподібної на витягнуту ниткоподібну. Розподіл утворених надмолекулярних наноструктурних утворень змінюється з підвищенням густини досліджуваних зразків від хаотичного розподілу до появи «дендридоподібної» структури.

2. Зміна густини зразків низькометаморфізованого вугілля призводить до появи на їх поверхні наноструктурних речовин, які формують певні блоки сполучень, а останні у свою чергу – полісполучені аліфатичні надмолекулярні утворення з трансформацією в полісполучені «дендридоподібні» системи.

3. Отримані топографічні тривимірні зображення поверхні сколу густинних фракцій досліджуваного низькометаморфізованого вугілля марки ДГ показують, що зміна густини призводить до зміни таких показників, як твердість і крихкість. Характер зміни поверхні досліджуваних зразків дозволяє стверджувати, що з підвищенням густини збільшується як крихкість, так і твердість, а, відповідно, змінюються властивості і будова надмолекулярних утворень, що входять до складу проб вугілля.

4. Зображення поверхні сколу густинних фракцій вугілля середньої стадії метаморфізму (вугілля марки К) має характер змін спільний з низькометаморфізованим вугіллям (вугілля марки ДГ). Проте динаміка зміни надмолекулярних утворень і їх розподіл на поверхні дещо відрізняються. Однією з відмінностей, які можна спостерігати на отриманих зображеннях, є те, що густинна фракція $1,25\text{--}1,26\text{ г/см}^3$ вугілля марки К на своїй поверхні ще має в досить великій кількості складні шароподібні надмолекулярні

утворення, також простежується певна подоба шарів, проте цей розподіл утворень ще має хаотичний характер.

5. Надмолекулярна структура зі зміною густини змінюється практично ідентично у вугілля марок ДГ і К. У обох марок при зміні густини можна спостерігати на поверхні виникнення надмолекулярних наноструктурних утворень, розподіл шарів яких має структурований «дендридоподібний» вигляд. Також простежується збільшення таких механічних властивостей, як твердість і крихкість.

6. Отримані результати розрахунку фрактальної розмірності показують, що збільшення густини зразків як низькометаморфізованого вугілля, так і з середньою стадією метаморфізму, призводить до збільшення показника. Отже, зміна густини досліджуваних проб призводить до організації та рекомбінації наноструктурних утворень з формуванням більш розвиненої конфігурації утворених надмолекулярних сполук.

7. Отримані фрактальні сигнатури досліджуваних проб вугілля, відмінних за густиною, показують певну подібність розподілів фрактальних розмірностей. Суттєві відмінності, виявлені в даних результатів здійсненого дослідження, має лише фракція з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$, що пов'язано з наявністю в низькометаморфізованому вугіллі речовин з менш розвиненою структурою.

8. Густинні фракції вугілля, що мають низьку стадію метаморфізму мають подібну будову з густинними фракціями вугілля середньої стадії метаморфізму. Однак, для отримання повної інформації для уявлень про будову вугілля необхідно провести дослідження з вивчення зміни мацерального складу густинних фракцій.

9. Особливості зміни вмісту мацералів групи вітриніту в досліджуваних густинних фракціях вугілля різних стадій метаморфізму показують, що вугілля з низькою стадією метаморфізму складається з різноманітних вуглеводнів, що мають як низьку густину, так і досить високу. Однак розподіл вмісту вітриніту в низькометаморфізованому вугіллі марки ДГ не

має такого ж характеру, як і у вугіллі марки Г, зазначений факт свідчить про наявність у складі мацералів групи вітриніту цього вугілля вуглеводнів з більш розрізненою структурою, що не дозволило підвищити вміст їх при поділі.

10. Показник відбиття вітриніту показує, що підвищення густини вугільних фракцій призводить до збільшення зазначеного показника. Отже, це дослідження доводить, що у вугілля різних стадій метаморфізму містяться речовини, що входять до складу компонентів групи вітриніту з різним ступенем зрілості, а також, що при поділі вугілля за густиною можна виділяти з вугілля різні компоненти, відмінні за своєю природою.

11. Здійснені дослідження з вивчення мацералів вугілля, різних стадій метаморфізму, розділених за густинними фракціями, показали, що вугілля містить у своєму складі групи мацералів, які можуть відрізнятися за своїми властивостями і будовою, що підтверджується показниками відбиття вітриніту, а також сумою спікливих компонентів. Однак зміна густини фракцій досліджуваного вугілля призводить до перерозподілу груп мацералів.

12. При визначенні густини мацералів вугілля, що мають різну стадію метаморфізму, можна зазначити, що всі макрокомпоненти змінюють свою густину з підвищенням ступеня зрілості вугілля. Отже, органічні речовини, що входять до складу макрокомпонентів вугілля мають різний ступінь поліконденсації. Однак, як видно з отриманих залежностей зміни густини мацералів, залежно від ступеня зрілості вугілля має різну інтенсивність.

13. Інтенсивність зміни густини мацералів вугілля різного ступеня зрілості має різні показники. Найменшу інтенсивність мають мацерали групи вітриніту, а найбільшу – мацерали групи інертиніту.

14. Поділ вугілля за густинними фракціями призводить до зміни їх структури. Варто зазначити, що до складу вугілля різних стадій метаморфізму можуть входити органічні сполуки з ідентичною структурою, а, відповідно, і ідентичними властивостями.

РОЗДІЛ 5

ВИВЧЕННЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ОКРЕМИХ ФРАКЦІЙ СПІКЛИВОГО ВУГІЛЛЯ

З огляду на те, що викопне вугілля належить до непоновлюваних джерел енергії, то його переробка повинна передбачати максимальне використання його потенціалу.

Дослідження з вивчення впливу на молекулярну і надмолекулярну структури вугілля, розділеного за густинними фракціями показали, що цей вплив призводить до зміни структури вугілля різних стадій метаморфізму. Також було встановлено можливість цілеспрямованого регулювання властивостями.

Однак попередні дослідження не дозволили повною мірою схарактеризувати зміни, до яких призводить виділення окремих фракцій вугілля, що в свою чергу дозволить дбайливо використовувати природний потенціал вугілля різних стадій метаморфізму. Отже, подальші дослідження були спрямовані на вивчення хімічної структури і структурних фрагментів вугільних густинних фракцій. Зазначені дослідження дозволять визначити характер змін, до яких призводить поділ вугілля за вузькими густинними фракціями, а також встановити можливість використання отримуваних «синтетичних» продуктів у різних галузях народного господарства з цілеспрямованим регулюванням властивостями вугілля.

Отже, для ефективного використання, а також регулювання властивостями вугілля необхідно провести дослідження з вивчення хімічної будови окремих фракцій спіклого вугілля. Ці дослідження дозволять визначити перерозподіл хімічних елементів і зміни структурних параметрів в окремих густинних фракціях вугілля, а також з'ясувати зміну їхніх структурних груп.

5.1 Вивчення електронної структури і структурних параметрів вугілля [237, 238]

При проведенні досліджень з вивчення електронної структури, а також структурних параметрів було використано спікливе вугілля, а також вугільні густинні фракції, що були використані в попередніх розділах.

Як метод, за допомогою якого проводилося дослідження, було використано елементний аналіз, оскільки зазначений метод є одним з основних стосовно визначення структури і дозволяє оцінити вміст вуглецю (C), водню (H), кисню (O), сірки (S), а також азоту (N). Це підтверджується тим, що з перелічених елементів складаються органічні речовини, що входять до складу вугілля, а зміна їхнього вмісту призводить до зміни молекулярної речовини вугілля.

Першочергово під час зазначеного дослідження проводилося вивчення вмісту окремих елементів органічної маси вугілля, що дозволило опосередковано оцінити її структуру, а також визначити ступінь вуглефікації досліджуваних окремих густинних фракцій.

Отримані результати, для оцінки отриманих даних елементного аналізу, було перераховано на суху беззольну масу. Зазначені дані дозволять розглянути перерозподіл елементів органічної маси досліджуваних густинних фракцій вугілля різної стадії метаморфізму без урахування чинників збурення, таких як вміст золи і вологість досліджуваних проб.

Результати розрахунку були оброблені й отримані графічні залежності вмісту окремих елементів, перерахованих на суху беззольну масу.

Розподіл вмісту азоту в густинних фракціях вугілля різних стадій метаморфізму подано на рисунку 5.1.

З поданих даних видно, що розподіл вмісту азоту в густинних фракціях вугілля має хаотичний неструктурований характер. Найбільше значення за вмістом розглянутого гетероатома має фракція вугілля марки К з густиною 1,26-1,27 г/см³, зокрема вміст азоту склав 1,865%. Найменший показник у

вугілля марки ДГ з густиною 1,25-1,26 г/см³ з результатом 1,831%. Отже, оскільки розподіл вмісту азоту за густинними фракціями вугілля – у межах похибки і не залежить від густини, то можна припустити, що вказаний елемент знаходиться всередині поліциклічних органічних сполук і рівномірно розподіляється в органічній масі вугілля.

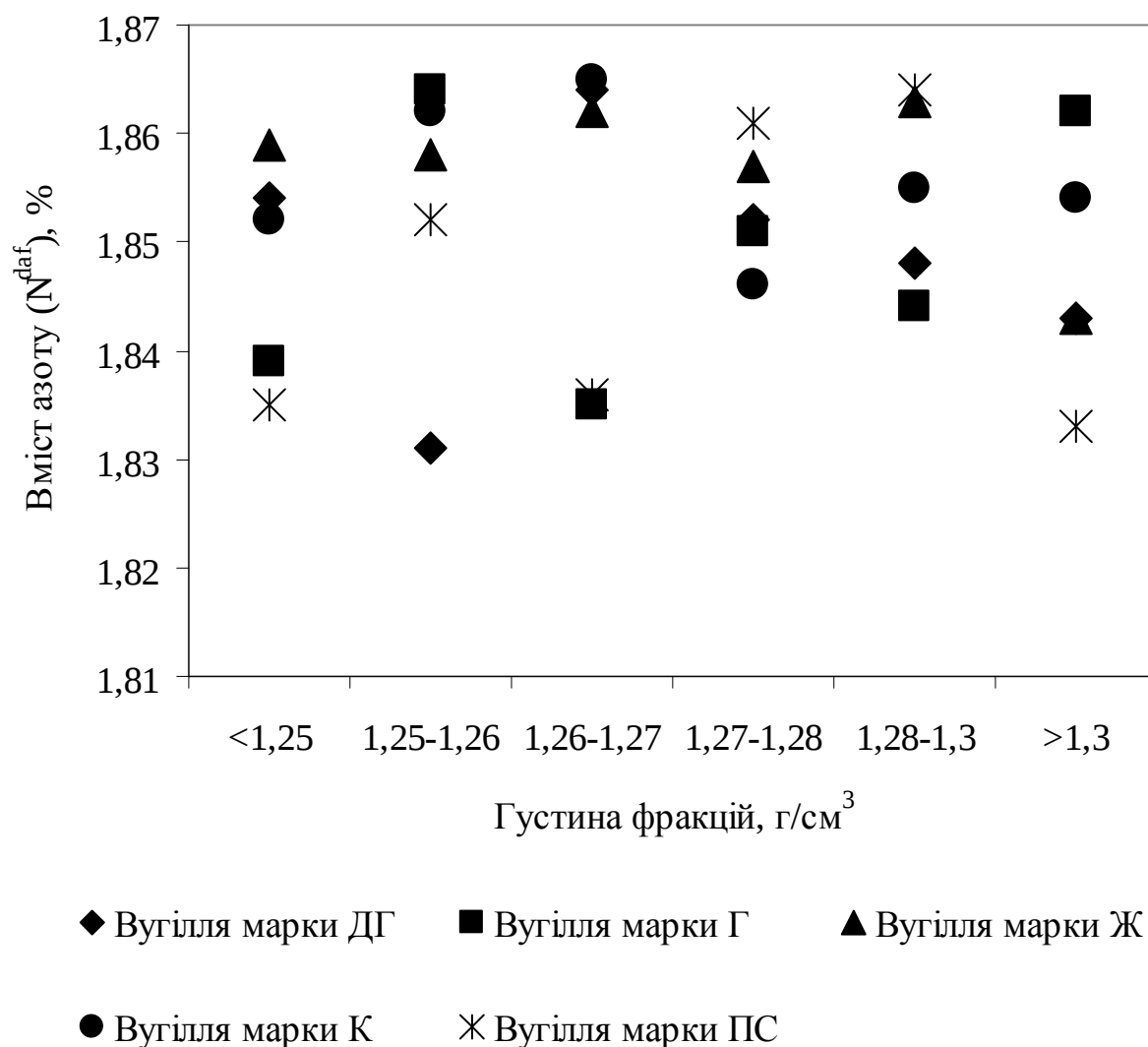


Рисунок 5.1 Розподіл вмісту азоту в густинних фракціях вугілля

На рисунку 5.2 подано результати, що відображають розподіл вмісту сірки в густинних фракціях органічної маси вугілля, відмінного за ступенем вуглефікації.

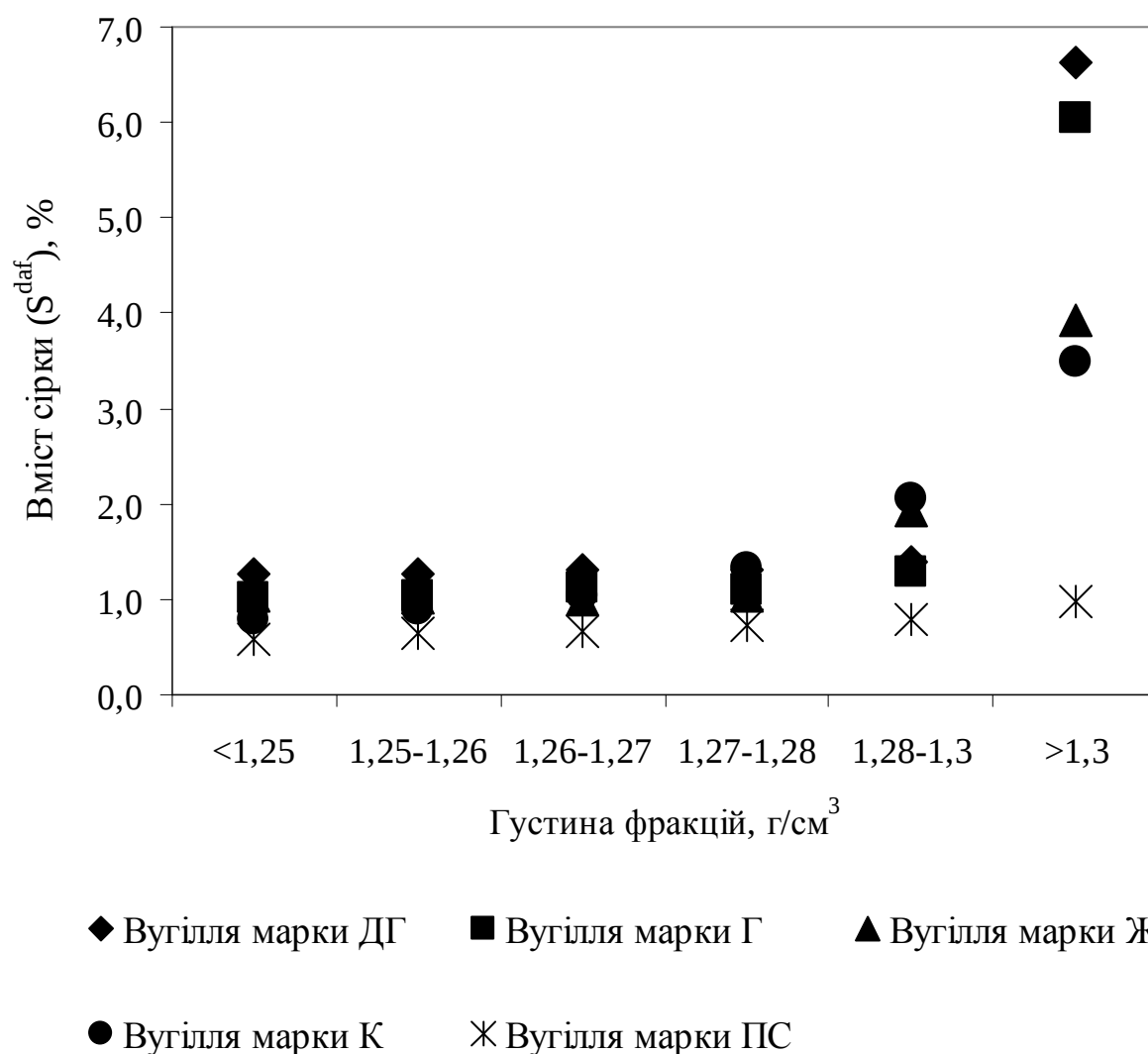


Рисунок 5.2 Розподіл вмісту сірки в густинних фракціях вугілля

З отриманих даних видно, що вміст сірки в органічній масі вугілля, відмінного за густиною, розподіляється неоднаково для кожної марки. Фракції вугілля, що мають густину від $<1,25 \text{ г/см}^3$ до фракції з густиною $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$ містять розглянутий гетероатом у кількості від 0,585 до 1,3%. Збільшення густини досліджуваних фракцій призводить до різкого збільшення вмісту сірки в органічній масі вугілля. Найбільший вміст можна спостерігати у низькометаморфізованого вугілля – 6,629%, а найменший – у

вугілля, що має досить високий ступінь вуглефікації, вугілля марки ПС – 0,978%.

Отже, зазначений розподіл показує, що, можливо, сірка в основній своїй масі в молодому вугіллі міститься в більш важких фракціях, які характеризуються розвиненою ароматичною полісполученою структурою.

Також необхідно зазначити, що зі збільшенням стадії метаморфізму розподіл вмісту сірки в густинних фракціях має менш виражений характер. Зазначений факт свідчить про те, що зі збільшенням метаморфізму вугілля атоми сірки містяться всередині макромолекул вугілля, що не дозволяє відокремити її шляхом механічного поділу.

Розподіл вмісту кисню в густинних фракціях органічної маси вугілля подано на рисунку 5.3.

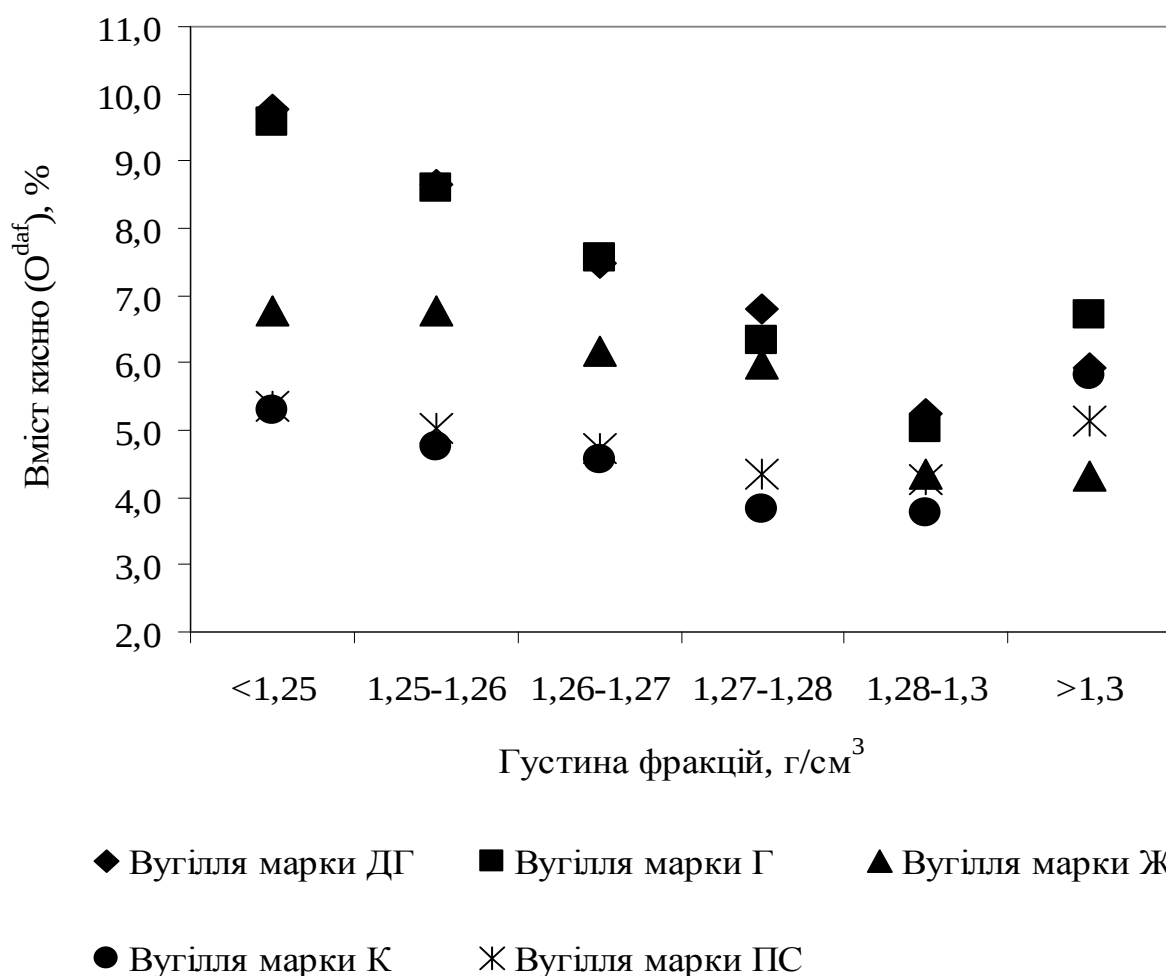


Рисунок 5.3 Розподіл вмісту кисню в густинних фракціях вугілля

Зміна вмісту атомів кисню в органічній масі густинних фракцій вугілля показує, що вказаний гетероатом розподіляється неоднаково для вугілля з різною стадією метаморфізму. Зміна вмісту атомів кисню відбувається практично ідентично у вугілля з низькою стадією метаморфізму (вугілля марок ДГ і Г), а також у вугілля з вищою стадією (вугілля марок К і ПС), при цьому вугілля марки Ж містить досліджуваний гетероатом у кількості, що відрізняється від зазначених груп.

Низькометаморфізоване вугілля має найбільший вміст атомів кисню в органічній масі $\sim 9,6\%$ з густиною проб $<1,25 \text{ г/см}^3$. Збільшення густини зразків призводить до того, що в складі органічної маси вугілля відбувається рівномірне зниження вмісту атомів кисню. Зазначений ефект можна спостерігати у проб з густиною до $1,28\text{--}1,3 \text{ г/см}^3$, де вміст знижується до $\sim 5,1\%$.

Вугілля середньої стадії метаморфізму, як і низькометаморфізоване, має найбільший вміст атомів кисню з густиною проб $<1,25 \text{ г/см}^3$, проте кількість трохи нижча, а саме $\sim 5,3\%$. Підвищення густини досліджуваних зразків також призводить до зниження вмісту атомів кисню в пробах (з густиною $1,28\text{--}1,3 \text{ г/см}^3$ становить $\sim 4\%$), при цьому інтенсивність зміни нижча ніж у низькометаморфізованого вугілля.

Марка Ж, при цьому, практично не змінює вміст кисню.

На підставі отриманих результатів з розподілу вмісту атомів кисню органічної вугільної маси в густинних фракціях вугілля можна зазначити, що зміна густини фракцій вугілля призводить до перерозподілу досліджуваного гетероатома лише у вугілля низької стадії метаморфізму. Вугілля з середньою стадією під час зміни густини не має чітко окресленого розподілу за густинними фракціями, що свідчить про щільне упакування атомів кисню в їх макромолекулах.

Зміну вмісту атомів водню в густинних фракціях вугілля подано на рисунку 5.4.

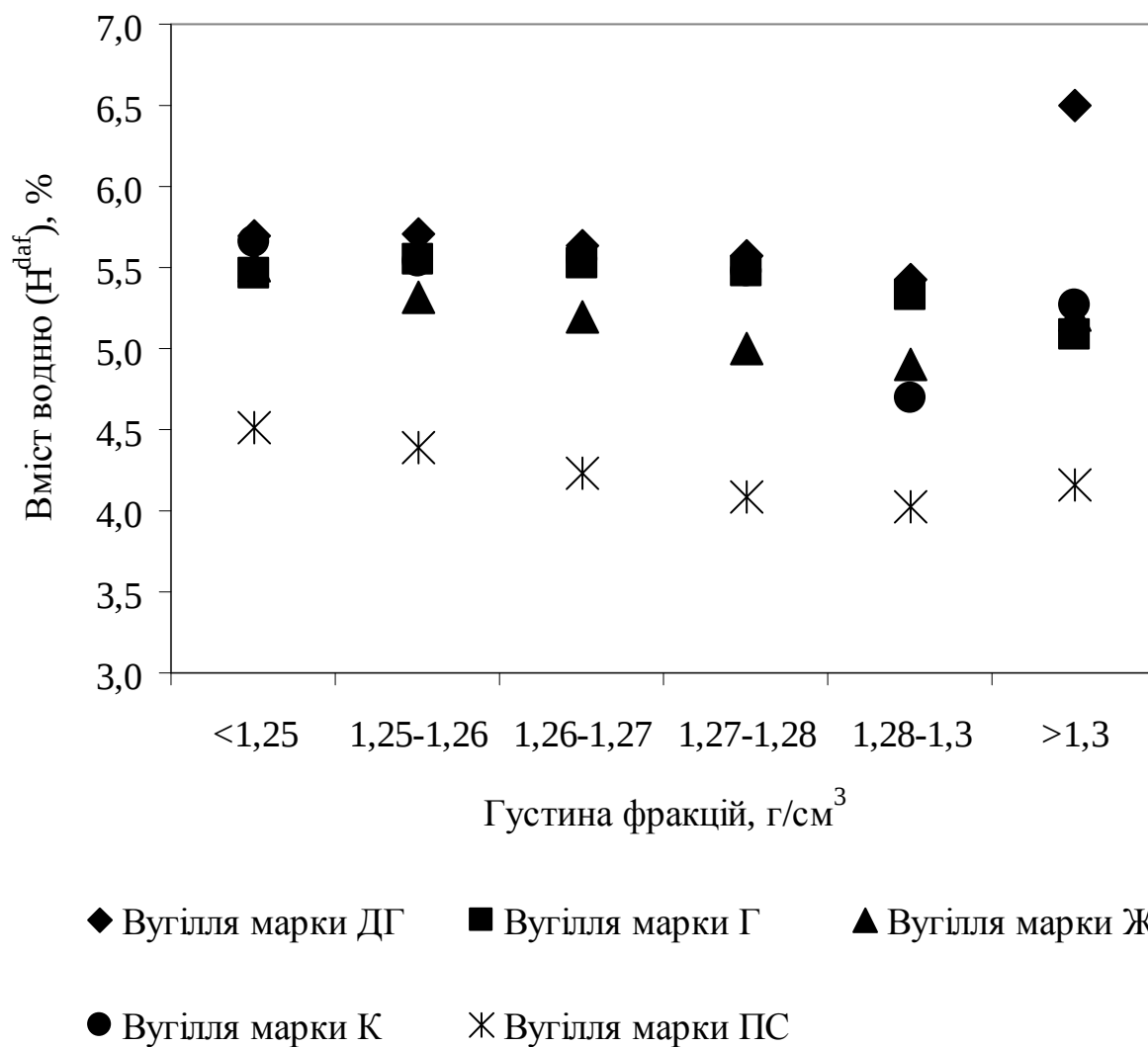


Рисунок 5.4 Розподіл вмісту водню в густинних фракціях вугілля

Розподіл вмісту атомів водню за густинними фракціям вугілля має дещо інший характер ніж розподіл вмісту гетероатомів. Вміст атомів водню у фракції з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$ змінюється від 5,4% для вугілля марки ДГ до 4,5% для вугілля марки ПС. Підвищення густини фракцій досліджуваних проб вугілля призводить до незначного зниження вмісту розглянутого атома. Отже, атоми водню містяться у своєрідних «материнських» частинах макромолекули вугілля.

Подальші дослідження з вивчення елементного складу органічної маси вугілля проводилися шляхом визначення вмісту атомів вуглецю, а також розподілу його за густинними фракціями вугілля різної стадії метаморфізму.

Результати дослідження подано на рисунку 5.5.

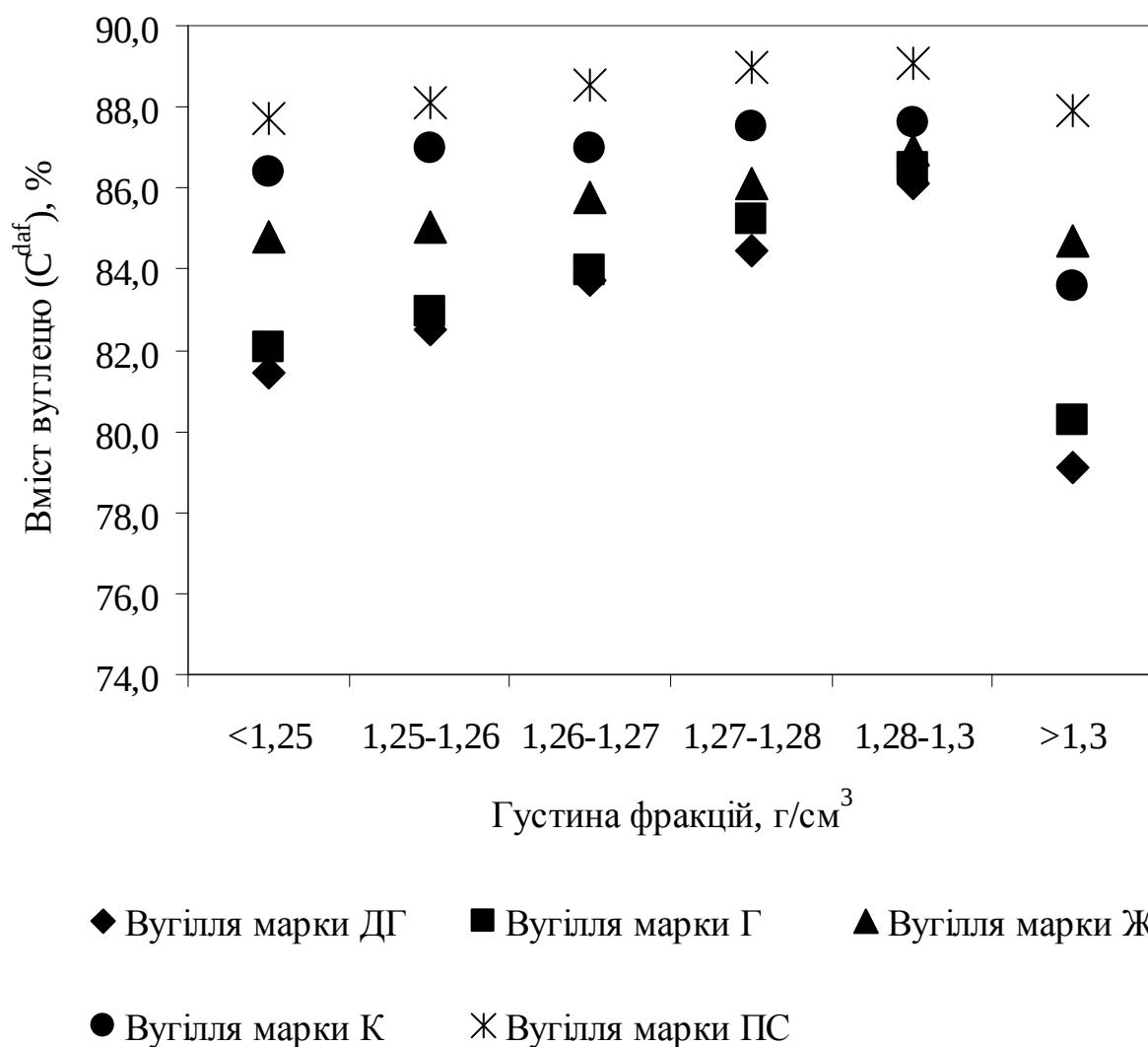


Рисунок 5.5 Розподіл вмісту вуглецю в густинних фракціях вугілля

Результати проведеного дослідження показують, що атоми вуглецю розподіляються за густинними фракціями вугілля з певною закономірністю. Фракція з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$ у вугілля різних стадій метаморфізму містить атоми вуглецю в кількості:

- вугілля марки ДГ 81,4%;
- вугілля марки Г 82,1%;
- вугілля марки Ж 84,8%;
- вугілля марки К 86,4%;
- вугілля марки ПС 87,7%.

Отже, вміст атомів вуглецю в досліджуваному вугіллі із зазначеною густиною фракції змінюється залежно від марочної приналежності, а також цей параметр суворо диференціює марки вугілля за стадіями метаморфізму. Варто зазначити, що вміст досліджуваного атома у вугілля марки ДГ і марки ПС відрізняється на $\sim 6\%$.

Збільшення густини вугільних густинних фракцій призводить до збільшення вмісту атомів вуглецю.

Підвищення концентрації досліджуваних фракцій відбувається до густинної фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$. Зміна концентрації атомів вуглецю не однакова у вугілля різних стадій. При цьому фракція $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$ вугілля різних стадій метаморфізму містить атоми вуглецю в кількості:

- вугілля марки ДГ 86,1%;
- вугілля марки Г 86,4%;
- вугілля марки Ж 86,9%;
- вугілля марки К 87,6%;
- вугілля марки ПС 89,1%.

Вміст атомів вуглецю у вугілля різних стадій метаморфізму з густиною фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$ відрізняється на 3% . При цьому зміна концентрації досліджуваного атома зі збільшенням густини для низькометаморфізованого вугілля марки ДГ становить $4,7\%$, а для вугілля марки ПС, що має більш високу стадію метаморфізму – $1,4\%$.

На підставі проведеного дослідження розподілу атомів вуглецю у пробах органічної маси вугілля, відмінних за густиною можна визначити, що концентрація атомів змінюється за густинними фракціями не однаково для вугілля з різною стадією вуглефікації.

Молоде вугілля має більший діапазон розподілу концентрації атомів вуглецю ніж вугілля з великою стадією метаморфізму.

Отже, якщо розглядати отримані результати з погляду будови речовин, що входять до складу органічної маси вугілля, то можна припустити, що молоде вугілля, як марка ДГ, містить у складі органічної маси досить великий діапазон як аліфатичних, так і ароматичних поліциклічних органічних сполук. Збільшення стадії метаморфізму вугілля призводить до появи більш однорідної і стабільної структури макромолекул, що входять до його складу.

Проведені дослідження, що дозволили визначити розподіл елементів органічної маси речовини вугілля різних стадій метаморфізму в густинних фракціях дозволили визначити їх розподіл. Однак, отримані результати не дають повного уявлення про характер впливу окремих елементів на побудову молекул органічної маси вугілля.

При вивченні будови речовин, що входять до складу органічної маси вугілля, необхідно також враховувати, що в структурі вугілля містяться різноманітні функціональні групи, а атоми вуглецю можуть бути з різним ступенем гібридизації валентних s і p орбіталей, що у свою чергу зумовлює нерівномірність розподілу електронної густини в макромолекулах [222].

Для визначення ролі окремих елементів органічної маси вугілля було розраховано атомні відношення H/C і O/C . Зазначені відношення дозволять оцінити зміну молекулярної будови окремих густинних фракцій вугілля, що змінюються в ряді метаморфізму.

Результати розрахунку атомних відношень H/C , а також O/C для густинних фракцій вугілля різних стадій метаморфізму подано в таблиці 5.1.

Отримані результати розрахунку показують, що атомне відношення H/C для густинних фракцій вугілля різних стадій метаморфізму змінюється від 0,045 до 0,082, а відношення O/C від 0,043 до 0,120.

Таблиця 5.1

Розрахункові показники атомних відношень Н/С і О/С марок вугілля

№ п/п	Густина фракцій, г/см ³	Атомні відношення марок вугілля									
		ДГ		Г		Ж		К		ПС	
		Н/С	О/С	Н/С	О/С	Н/С	О/С	Н/С	О/С	Н/С	О/С
1	<1,25	0,070	0,120	0,067	0,117	0,065	0,080	0,065	0,061	0,051	0,061
2	1,25-1,26	0,069	0,105	0,067	0,104	0,063	0,080	0,064	0,055	0,050	0,057
3	1,26-1,27	0,067	0,090	0,066	0,090	0,061	0,072	0,064	0,052	0,048	0,054
4	1,27-1,28	0,066	0,081	0,064	0,074	0,058	0,070	0,062	0,044	0,046	0,049
5	1,28-1,3	0,063	0,061	0,062	0,058	0,056	0,050	0,054	0,043	0,045	0,048
6	>1,3	0,082	0,075	0,063	0,084	0,061	0,051	0,063	0,070	0,047	0,058

Після аналізу отриманих результатів було побудовано рисунки 5.6 і 5.7, що висвітлюють зміну атомних співвідношень Н/С і О/С для вугілля різних стадій метаморфізму, а також вплив на зазначені співвідношення густини фракцій.

При обробці отриманих даних необхідно враховувати, що відношення атомів Н/С, що подано на рисунку 5.6, залежить від типу будови молекули органічної маси вугілля, заміщення як ароматичних сполук, так і аліфатичних ланцюжків різними замінниками, а також розгалуженості бокових ланцюгів [223].

Отже, отримані результати щодо розподілу відношення атомів Н/С доводять, що таке вугілля, як ДГ і Г, Ж і К має подібну будову макромолекул органічної маси, оскільки співвідношення атомів водню і вуглецю знаходиться практично на однаковому рівні.

Суттєва відмінність результатів розрахунку спостерігається лише у вугілля марки ПС, що має відношення елементів 0,051.

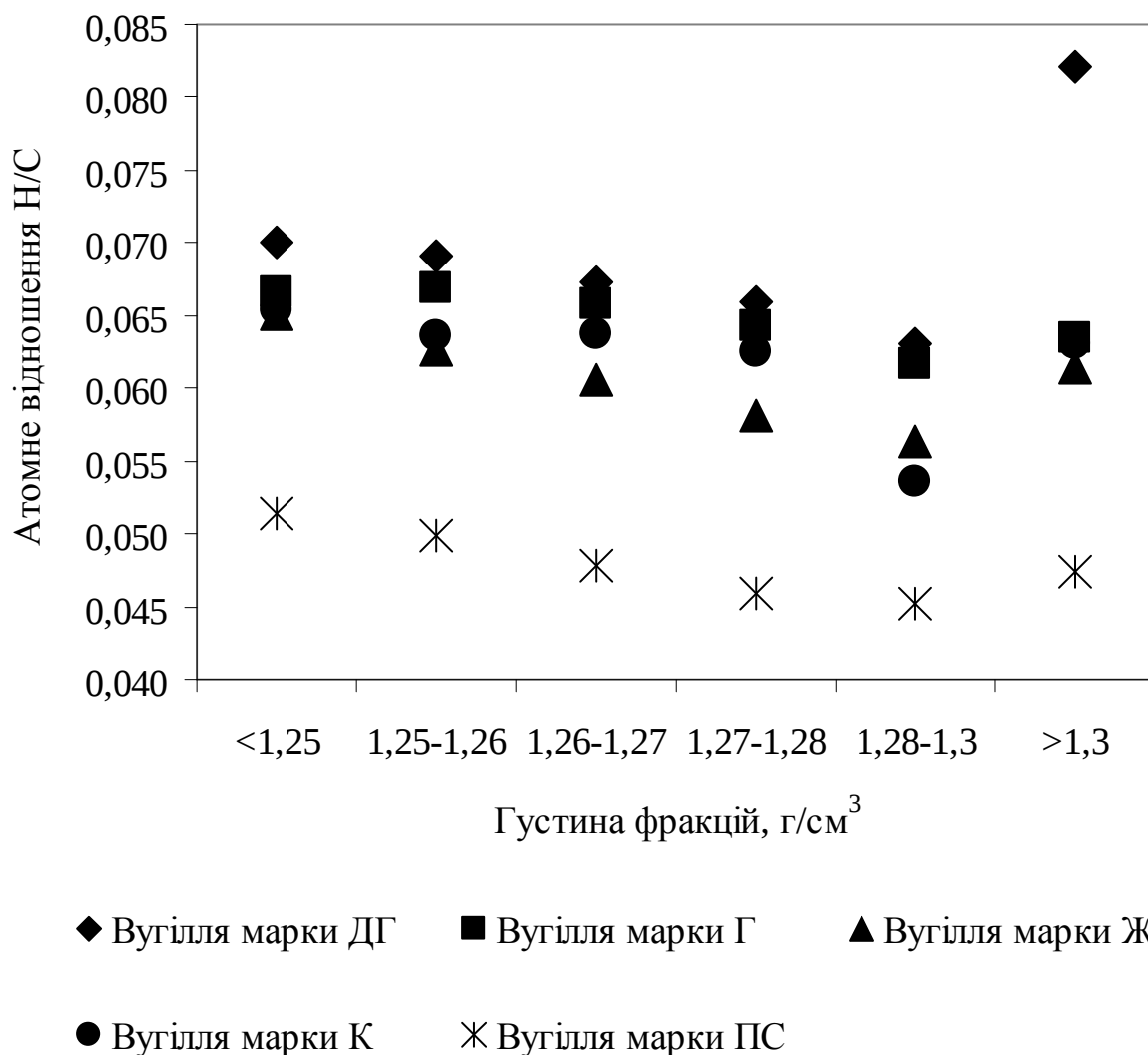


Рисунок 5.6 Розподіл атомного відношення Н/С в густинних фракціях вугілля

Під час аналізу результатів розрахунку атомного відношення О/С (рис. 5.7) для густинних фракцій вугілля різних стадій метаморфізму необхідно враховувати те, що зміна відношення вмісту атомів кисню до атомів вуглецю вказує на зміну вмісту в органічній масі вугілля таких груп, як фенольні, карбоксильні та інші кисневмісні сполуки [239].

Отримані розрахунки, які подано на рисунку 5.7 показують, що атомне відношення О/С зі змінною густини зразків зменшується, це свідчить про зниження в макромолекулі вугілля кисневмісних сполук.

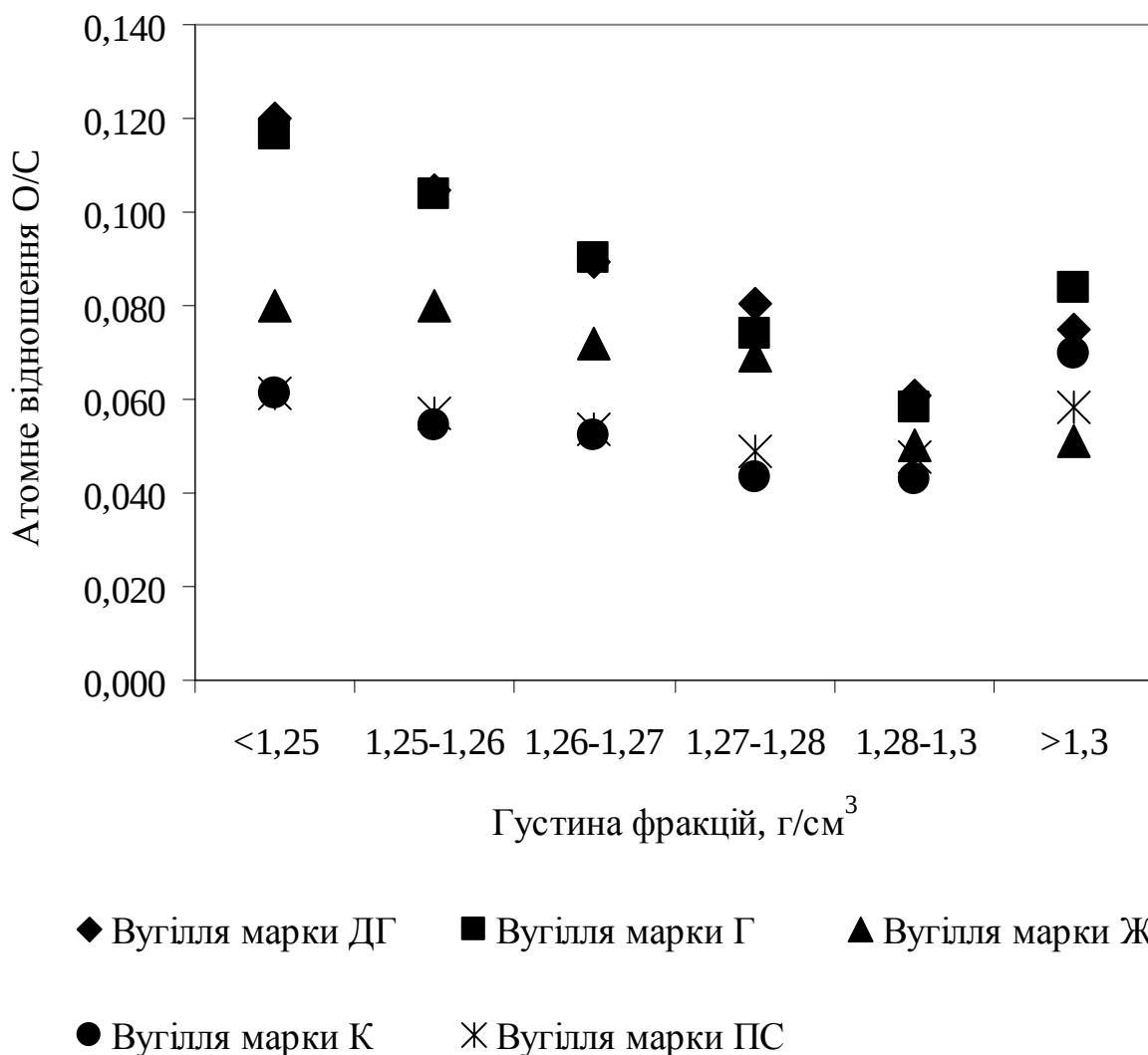


Рисунок 5.7 Розподіл атомного відношення O/C в густинних фракціях вугілля

Під час аналізу результатів розрахунку атомного відношення O/C (рис. 5.7) для густинних фракцій вугілля різних стадій метаморфізму необхідно враховувати те, що зміна відношення вмісту атомів кисню до атомів вуглецю вказує на зміну вмісту в органічній масі вугілля таких груп, як фенольні, карбоксильні та інші кисневмісні сполуки [240].

Отримані розрахунки, які подано на рисунку 5.7 показують, що атомне відношення O/C зі змінною густини зразків зменшується, це свідчить про зниження в макромолекулі вугілля кисневмісних сполук.

Однак, зменшення вмісту кисневмісних сполук для вугілля з різною стадією метаморфізму відбувається з різною інтенсивністю, зокрема у молодого вугілля (вугілля марок ДГ і Г) атомне відношення О/С змінюється від $\sim 0,119$ з густиною фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$ до $\sim 0,059$ з густиною досліджуваної проби $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$. Більш зріле вугілля (вугілля марок К і ПС) при найменшій ($<1,25 \text{ г/см}^3$) фракції має відношення атомів 0,061, а у проб з густиною $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$ отримано відношення $\sim 0,045$. Вугілля марки Ж дещо відрізняється за розрахованим співвідношенням у початковій точці, проте характер зміни подібний до зрілого вугілля.

Для детального вивчення структури вугілля і його густинних фракцій було проведено розрахунок молекулярною маси [241] усередненої молекули органічної маси зразків. Результати проведеного розрахунку подано в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Результати розрахунку молекулярної маси густинних фракцій
органічної маси вугілля

№ п/п	Густина фракцій, г/см^3	Загальна молекулярна маса органічної маси вугілля				
		ДГ	Г	Ж	К	ПС
1	$< 1,25$	756,7	768,0	762,0	752,3	815,8
2	1,25-1,26	755,0	762,5	772,3	758,3	822,4
3	1,26-1,27	757,3	762,9	778,6	758,0	831,9
4	1,27-1,28	759,9	763,9	789,3	761,8	840,9
5	1,28-1,3	765,8	770,4	795,9	807,5	845,0
6	$> 1,3$	727,6	801,5	784,8	781,6	838,1

Після обробки отриманих результатів розрахунку (табл. 5.2) було отримано графічну залежність, що подано на рисунку 5.8.

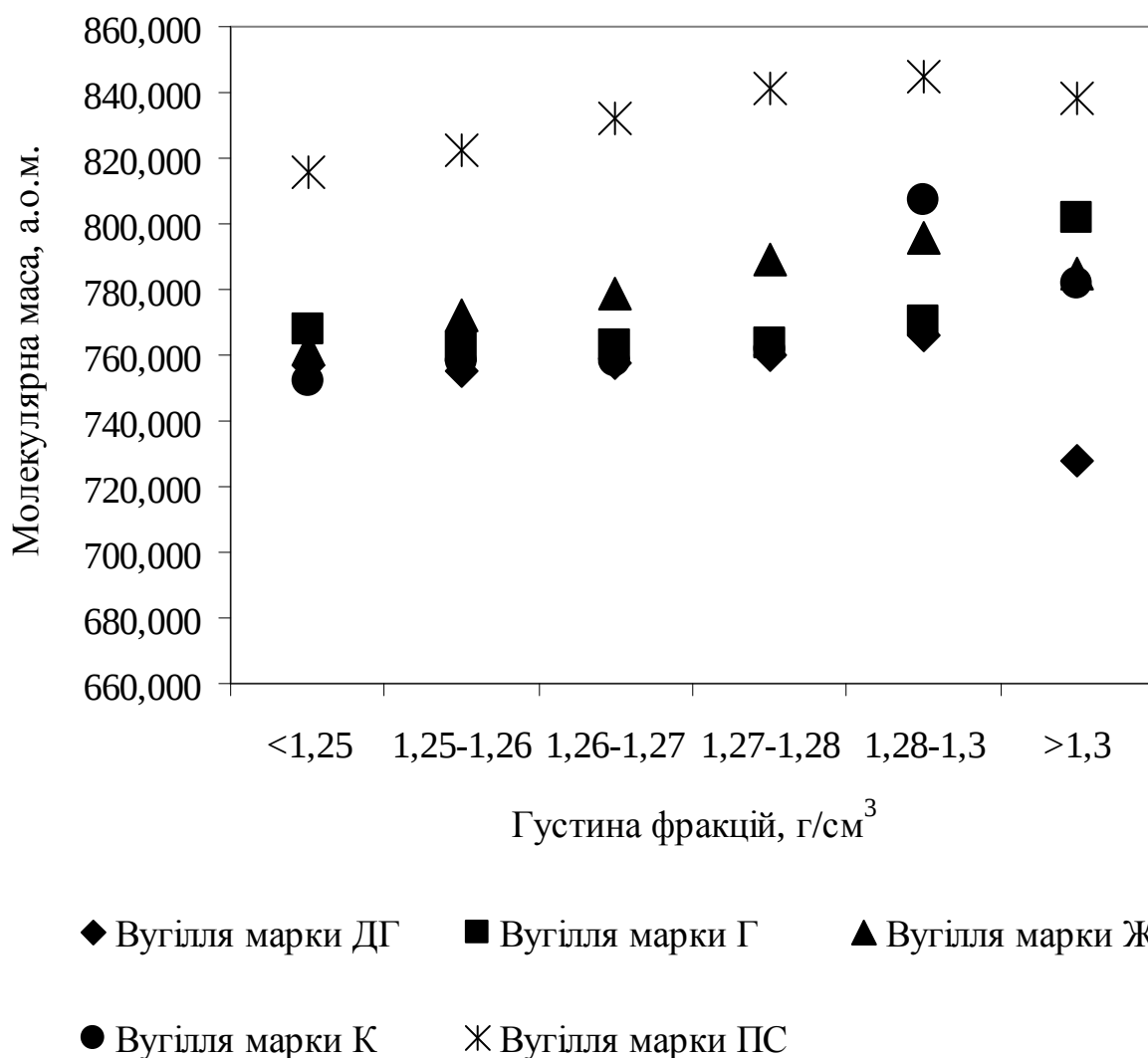


Рисунок 5.8 Зміна молекулярної маси молекули вугілля в густинних фракціях

Результати розрахунку молекулярної маси усереднених «молекулярних» структур органічної маси вугілля, розділених за густинними фракціями, показали, що вугілля як низької (вугілля марки ДГ і Г), так і середньої стадії метаморфізму (вугілля марки Ж і К) має молекулярну масу усередненої молекули органічної маси приблизно одного рівня. Проте це твердження стосується лише проб з густиною від <1,25 до 1,25-1,6 г/см³. Збільшення густини досліджуваних зразків вугілля призводить до диференціації молекулярних мас. Також варто зазначити, що молекулярна маса усередненої молекули органічної маси вугілля марки ПС відрізняється

від іншого вугілля. Це може свідчити про збалансовану структуру структурних одиниць органічної маси вугілля марки ПС.

Для підтвердження результатів розрахунку усередненої молекули вугілля, розділеного за густинними фракціями, було виконано розрахунок формул, усереднених «молекулярних» структур [241].

Формули для усереднених «молекулярних» структур густинних фракцій вугілля марки ДГ представлені рівняннями 5.1 – 5.6.

Густина проби <1,25 г/см³

$$[C_{23}H_{19}O_2 + C_{0,376}H_{0,499}O_{0,103}N_{0,456}S_{0,136}] \quad (5.1)$$

Густина проби 1,25-1,26 г/см³

$$[C_{23}H_{19}O + C_{0,695}H_{0,524}O_{0,866}N_{0,451}S_{0,137}] \quad (5.2)$$

Густина проби 1,26-1,27 г/см³

$$[C_{24}H_{19}O + C_{0,031}H_{0,288}O_{0,615}N_{0,458}S_{0,139}] \quad (5.3)$$

Густина проби 1,27-1,28 г/см³

$$[C_{24}H_{19}O + C_{0,247}H_{0,065}O_{0,465}N_{0,455}S_{0,141}] \quad (5.4)$$

Густина проби 1,28-1,3 г/см³

$$[C_{24}H_{18}O + C_{0,717}H_{0,574}O_{0,130}N_{0,454}S_{0,149}] \quad (5.5)$$

Густина проби >1,3 г/см³

$$[C_{23}H_{22}O + C_{0,709}H_{0,237}O_{0,277}N_{0,454}S_{0,712}] \quad (5.6)$$

Формули для усереднених «молекулярних» структур густинних фракцій вугілля марки Г представлені рівняннями 5.7 – 5.12.

Густина проби <1,25 г/см³

$$[C_{23}H_{18}O_2 + C_{0,566}H_{0,705}O_{0,066}N_{0,452}S_{0,110}] \quad (5.7)$$

Густина проби 1,25-1,26 г/см³

$$[C_{23}H_{18}O + C_{0,813}H_{0,983}O_{0,855}N_{0,458}S_{0,111}] \quad (5.8)$$

Густина проби 1,26-1,27 г/см³

$$[C_{24}H_{18}O + C_{0,101}H_{0,894}O_{0,631}N_{0,452}S_{0,151}] \quad (5.9)$$

Густина проби 1,27-1,28 г/см³

$$[C_{24}H_{18}O + C_{0,473}H_{0,727}O_{0,363}N_{0,455}S_{0,119}] \quad (5.10)$$

Густина проби 1,28-1,3 г/см³

$$[C_{24}H_{18}O + C_{0,833}H_{0,251}O_{0,083}N_{0,453}S_{0,139}] \quad (5.11)$$

Густина проби >1,3 г/см³

$$[C_{23}H_{17}O + C_{0,833}H_{0,251}O_{0,448}N_{0,458}S_{0,650}] \quad (5.12)$$

Формули для усереднених «молекулярних» структур густинних фракцій вугілля марки Ж представлені рівняннями 5.13 – 5.18.

Густина проби <1,25 г/см³

$$[C_{24}H_{18}O + C_{0,350}H_{0,874}O_{0,461}N_{0,457}S_{0,111}] \quad (5.13)$$

Густина проби 1,25-1,26 г/см³

$$[C_{24}H_{18}O + C_{0,411}H_{0,210}O_{0,463}N_{0,457}S_{0,108}] \quad (5.14)$$

Густина проби 1,26-1,27 г/см³

$$[C_{24}H_{17}O + C_{0,625}H_{0,764}O_{0,332}N_{0,458}S_{0,106}] \quad (5.15)$$

Густина проби 1,27-1,28 г/см³

$$[C_{24}H_{17}O + C_{0,722}H_{0,105}O_{0,291}N_{0,457}S_{0,112}] \quad (5.16)$$

Густина проби 1,28-1,3 г/см³

$$[C_{24}H_{16} + C_{0,963}H_{0,756}O_{0,937}N_{0,458}S_{0,208}] \quad (5.17)$$

Густина проби >1,3 г/см³

$$[C_{24}H_{17} + C_{0,319}H_{0,812}O_{0,929}N_{0,454}S_{0,423}] \quad (5.18)$$

Формули для усереднених «молекулярних» структур густинних фракцій вугілля марки К представлені рівняннями 5.19 – 5.24.

Густина проби <1,25 г/см³

$$[C_{24}H_{19}O + C_{0,809}H_{0,345}O_{0,141}N_{0,456}S_{0,084}] \quad (5.19)$$

Густина проби 1,25-1,26 г/см³

$$[C_{24}H_{18}O + C_{0,967}H_{0,927}O_{0,022}N_{0,458}S_{0,096}] \quad (5.20)$$

Густина проби 1,26-1,27 г/см³

$$[C_{24}H_{18} + C_{0,972}H_{0,963}O_{0,983}N_{0,459}S_{0,112}] \quad (5.21)$$

Густина проби 1,27-1,28 г/см³

$$[C_{25}H_{18} + C_{0,133}H_{0,715}O_{0,822}N_{0,454}S_{0,143}] \quad (5.22)$$

Густина проби 1,28-1,3 г/см³

$$[C_{25}H_{16} + C_{0,155}H_{0,056}O_{0,813}N_{0,456}S_{0,221}] \quad (5.23)$$

Густина проби >1,3 г/см³

$$[C_{23}H_{18}O + C_{0,992}H_{0,041}O_{0,253}N_{0,456}S_{0,375}] \quad (5.24)$$

Формули для усереднених «молекулярних» структур густинних фракцій вугілля марки ПС представлені рівняннями 5.25 – 5.30.

Густина проби <1,25 г/см³

$$[C_{25}H_{15}O + C_{0,182}H_{0,417}O_{0,154}N_{0,451}S_{0,062}] \quad (5.25)$$

Густина проби 1,25-1,26 г/см³

$$[C_{25}H_{15}O + C_{0,289}H_{0,032}O_{0,084}N_{0,455}S_{0,068}] \quad (5.26)$$

Густина проби 1,26-1,27 г/см³

$$[C_{25}H_{14}O + C_{0,416}H_{0,491}O_{0,021}N_{0,452}S_{0,071}] \quad (5.27)$$

Густина проби 1,27-1,28 г/см³

$$[C_{25}H_{13} + C_{0,541}H_{0,988}O_{0,939}N_{0,458}S_{0,078}] \quad (5.28)$$

Густина проби 1,28-1,3 г/см³

$$[C_{25}H_{13} + C_{0,569}H_{0,776}O_{0,917}N_{0,458}S_{0,085}] \quad (5.29)$$

Густина проби >1,3 г/см³

$$[C_{25}H_{14}O + C_{0,233}H_{0,247}O_{0,106}N_{0,451}S_{0,105}] \quad (5.30)$$

Проведені дослідження, а також представлені формули доводять, що зміна як ступеня метаморфізму вугілля, так і густини отриманих фракцій призводить до збільшення вмісту атомів вуглецю, а також зниження вмісту атомів кисню і водню в усереднених «молекулярних» структурах.

Отже, зазначені зміни структури можуть свідчити про те, що як зі зростанням ступеня метаморфізму вугілля, так і при зміні густини зразків вугілля, відбувається підвищення ролі атомів вуглецю в побудові молекулярної структури, що призводить до збільшення ступеня ароматичності усередненої молекули вугілля, а також зниження відносної розгалуженості бокових ланцюгів і зменшення ступеня окислення.

5.2 Вивчення в окремих фракціях спікливого вугілля структурних груп методом ІЧ-спектроскопії

Під час вивчення електронної структури і структурних параметрів вугілля було визначено зміну хімічної структури усередненої макромолекули вугілля різної стадії метаморфізму, а також встановлено характер змін структури і складу з різною густиною проб вугілля. Але варто враховувати те, що органічні речовини можуть мати різну організацію атомів у молекулах, тому хімічна будова лише частково висвітлює вплив зміни як густини зразків вугілля, так і ступеня зрілості.

Отже, подальші дослідження було спрямовано на вивчення функціональних груп макромолекул густинних фракцій вугілля різної стадії метаморфізму. Для цього було проведено якісний і кількісний аналіз ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля різної стадії метаморфізму.

5.2.1 Якісний аналіз ІЧ-спектрів окремих фракцій спікливого вугілля [243, 244]

Попередні дослідження неодноразово вказували на той факт, що будова, навіть усередненої макромолекули досліджуваного вугілля, має складний характер. Велика різноманітність органічних, мінеральних та органо-мінеральних сполук, а також і функціональних груп унеможлиблює їхнє чітке визначення, оскільки необхідно враховувати й той факт, що піки різних сполук, подібних за своєю будовою, можуть накладатися один на одного, що ускладнює ідентифікацію. Отже, для ідентифікації функціональних груп було прийнято рішення про розподіл отриманих ІЧ-спектрів на три зони, що дозволить більш чітко визначити речовини, які входять до складу густинних фракцій вугілля різних стадій метаморфізму, а також сформулювати уявлення про зміну їх будови.

Першою зоною було виділено частину спектра з довжиною хвилі від 4000 до 2500 cm^{-1} , припускаючи, що ця ділянка ІЧ-спектра відображає зону валентних коливань простих зв'язків.

Першу зону ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки ДГ зображено на рисунку 5.9.

З поданих результатів (рис. 5.9) можна спостерігати кілька ліній поглинання в зоні від 3700 до 3620 cm^{-1} . Зазначена зона спектра відповідає за валентні коливання груп -ОН. Проте зі зміною частоти з'являються лінії поглинання, що вказують на характер зв'язку.

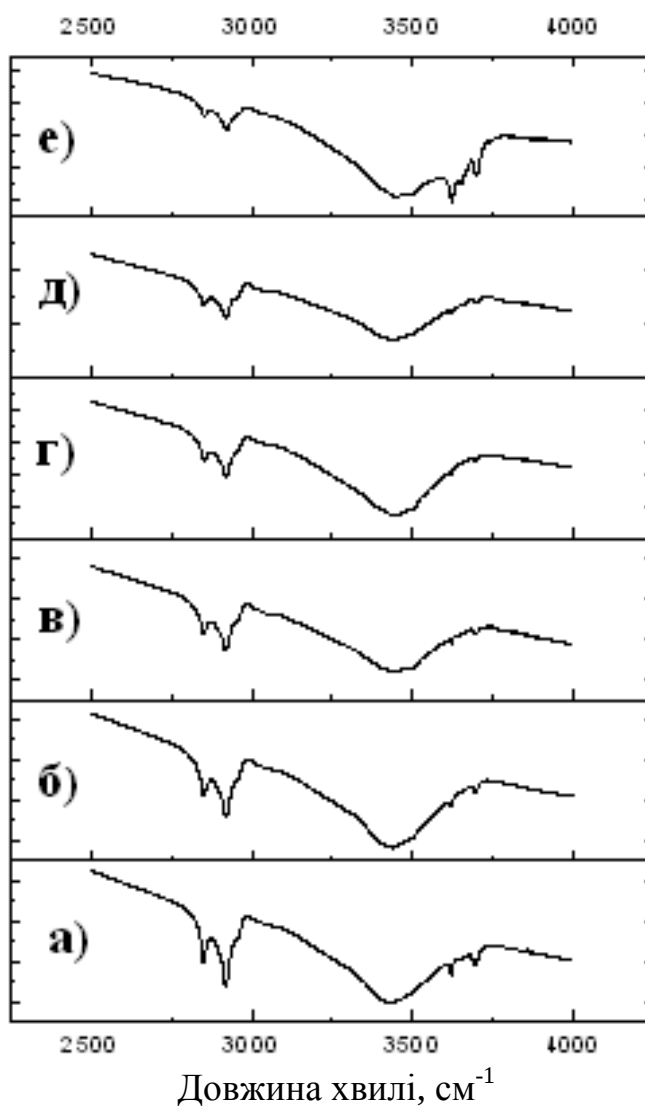
Лінія поглинання з частотою 3700 cm^{-1} свідчить про наявність вільних груп -ОН, тобто води, що знаходиться на поверхні частинок.

Лінія поглинання з частотою 3648 cm^{-1} відповідає за валентні коливання груп -ОН, пов'язаних міжмолекулярним зв'язком, що свідчить про наявність адсорбованих за допомогою сил поверхневого натягу молекул води.

Поглинання в зоні 3620 cm^{-1} вказує на наявність груп -ОН, пов'язаних слабким водневим зв'язком, які знаходяться на поверхні за допомогою сил електростатичної взаємодії.

Аналізуючи отримані лінії поглинання густинних фракцій вугілля марки ДГ можна побачити, що зазначені піки простежуються не у всіх зразках. Зокрема чіткі лінії поглинання, що вказують на наявність зазначених функціональних груп, спостерігаються у зразків з густиною $< 1,25 \text{ г/см}^3$ (рис. 5.9 спектр - а), а також з густиною $> 1,3 \text{ г/см}^3$ (рис. 5.9 спектр - е). Зазначені спектри також показують, що збільшення густини зразків досліджуваного вугілля до 1,26-1,27 г/см^3 (рис. 5.9 спектр - в) призводить до зникнення лінії поглинання з частотою 3648 cm^{-1} .

Зразок з густиною 1,28-1,3 г/см^3 (рис. 5.9 спектр - д) практично не має зазначених ліній поглинання. Цей факт може свідчити про зміну властивостей, а також активність поверхні досліджуваних зразків вугілля, відмінного за густиною.



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25\text{-}1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26\text{-}1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 5.9 Перша зона ($4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки ДГ

Подальший аналіз розглянутої зони спектра (рис. 5.9) дозволяє визначити в досліджуваному вугіллі лінії з частотою поглинання 3500 і 3430 см^{-1} . Зазначені максимуми лінії поглинання, як і попередні піки, можна віднести до валентних коливань груп -OH . Проте максимум частоти поглинання з частотою при 3500 см^{-1} належить до коливань водневого зв'язку груп -OH з π -системою, а максимум з частотою поглинання 3430 см^{-1} належить до коливань водневих зв'язків в самоасоційованих n -розмірностей з

$n > 3$. У першій зоні ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки ДГ максимум лінії з частотою поглинання 3500 см^{-1} можна спостерігати не у всіх пробах. Досить чітко окреслений пік наявний у пробах з густиною $>1,26 \text{ г/см}^3$ (рис. 5.9 в - е). При цьому максимум при 3430 см^{-1} наявний у всіх густинних фракцій досліджуваного вугілля.

У досліджуваній зоні густинних фракцій вугілля марки ДГ можна виділити смугу поглинання з частотою 3040 см^{-1} . Зазначена смуга поглинання відповідає за коливання ненасичених С-Н зв'язків переважно ароматичних сполук. Ця частота поглинання простежується у всіх досліджуваних густинних фракцій вугілля марки ДГ (рис. 5.9). Проте варто зазначити, що інтенсивність коливань цієї групи дещо відрізняється у фракцій з різною густиною.

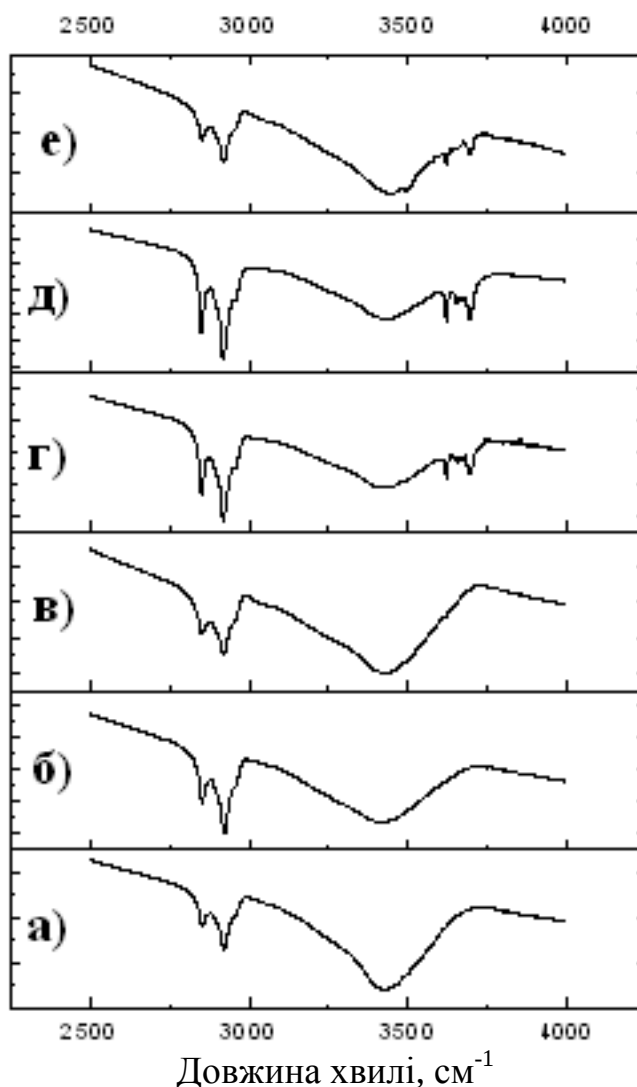
На спектрах досліджуваних проб густинних фракцій у цій зоні можна визначити плече з частотою лінії поглинання 2950 см^{-1} . Ця частота відповідає за валентні коливання метильної групи в аліфатичних сполуках (рівняння 5.31).



Зазначене плече лінії поглинання можна спостерігати у всіх досліджуваних густинних фракціях вугілля марки ДГ (рис. 5.9), що свідчить про досить розгалужену структуру макромолекул, що утворюють загальну масу розглянутого вугілля.

Дуплет на зображених ІЧ-спектрах (рис. 5.9) з частотами поглинання 2920 і 2840 см^{-1} характеризує валентні коливання груп С-Н. При цьому лінія поглинання з максимумом з частотою 2920 см^{-1} вказує на наявність нафтонових і аліфатичних груп С-Н_x, а з частотою 2840 см^{-1} поверхневих аліфатичних С-Н зв'язків. Зазначені частоти поглинання мають проби всіх густинних фракцій вугілля марки ДГ.

Далі проаналізуємо наявність або відсутність зазначених смуг поглинання в досліджуваній зоні ($4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$) для густинних фракцій вугілля в ряді метаморфізму, марок від Г до ПС (рис. 5.10 - 5.13).

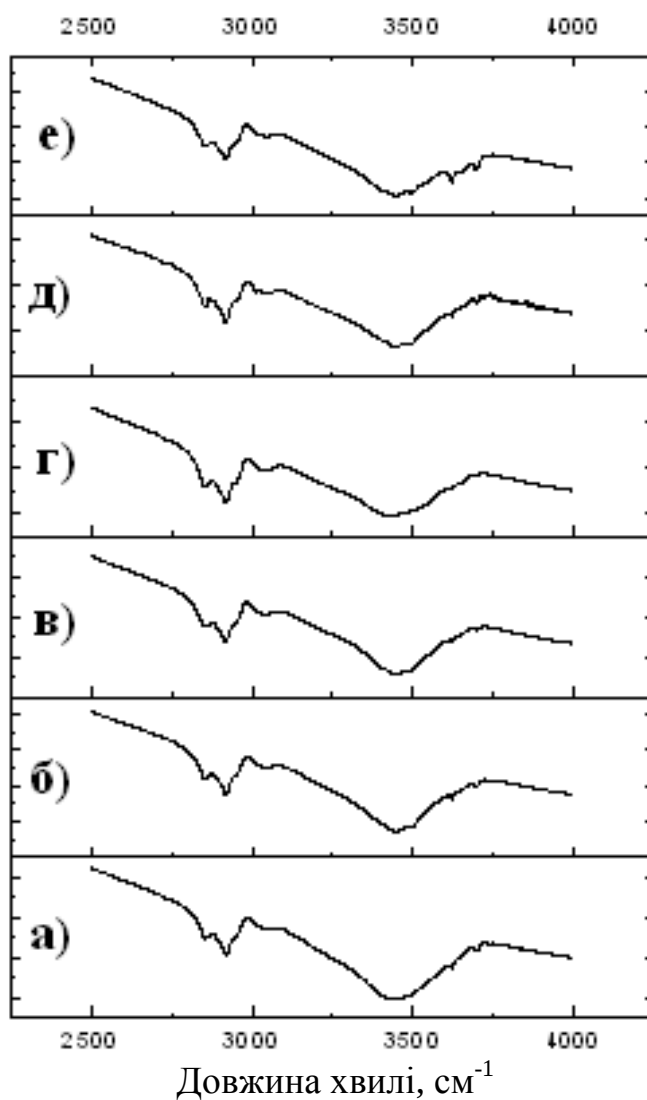


а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 5.10 Перша зона ($4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки Г

Зі спектрів густинних фракцій вугілля марки Г (рис. 5.10) видно, що в пробах з густиною від $<1,25 \text{ г/см}^3$ (рис. 5.10 а) до густини фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$ (рис. 5.10 в) відсутні валентні коливання як вільних груп $-\text{OH}$

(максимум 3700 см^{-1}), так і груп —OH , пов'язаних міжмолекулярної зв'язком (максимум 3648 см^{-1}).

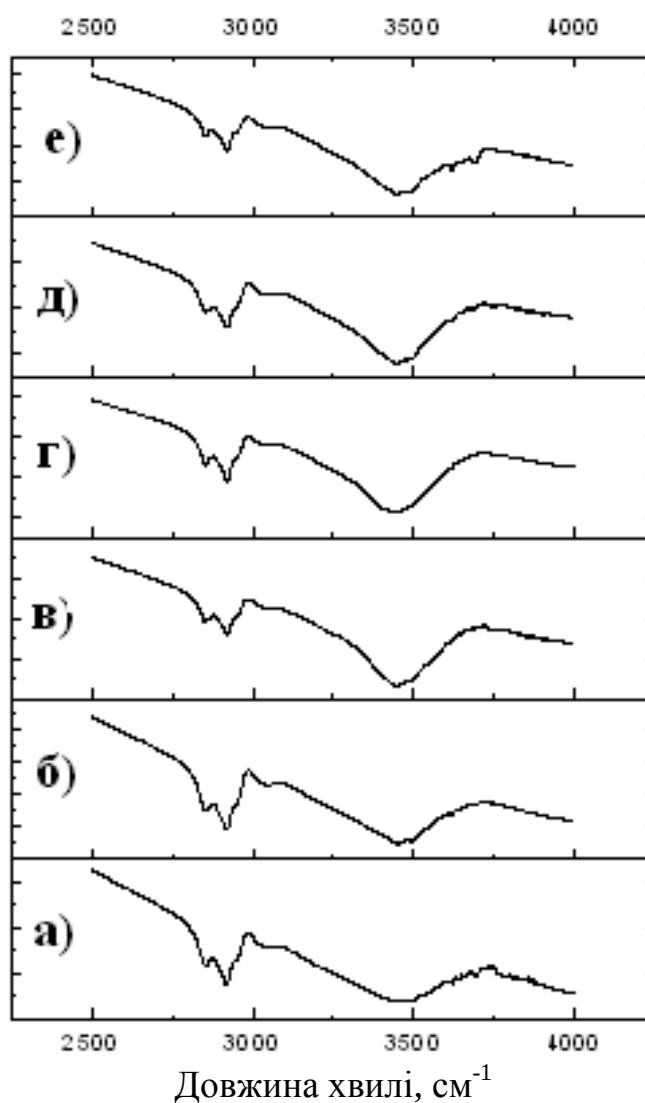


а – густина фракції $<1,25\text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25\text{--}1,26\text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26\text{--}1,27\text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27\text{--}1,28\text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28\text{--}1,3\text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3\text{ г/см}^3$.

Рисунок 5.11 Перша зона ($4000\text{ -- }2500\text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки Ж

Необхідно зазначити, що густинні фракції газового вугілля, окрім фракції з густиною $>1,3\text{ г/см}^3$ (рис. 5.10 е), також не містять максимумів з частотою поглинання 3500 см^{-1} , тобто відсутні водневі зв'язки груп OH з π -системою. Однак, як видно з отриманих частот поглинання, інтенсивність

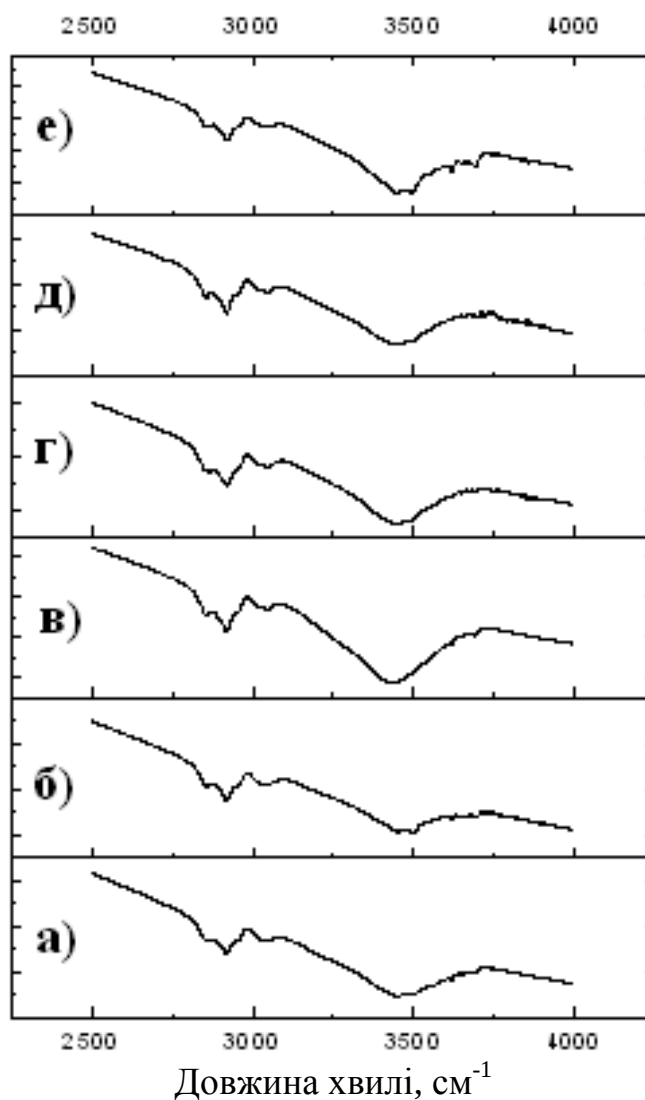
валентних коливань водневих зв'язків в самоасоційованих n-розмірностях (частота поглинання 3430 см^{-1}) значно більша у фракцій з меншою густиною.



а – густина фракції $<1,25\text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25\text{--}1,26\text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26\text{--}1,27\text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27\text{--}1,28\text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28\text{--}1,3\text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3\text{ г/см}^3$.

Рисунок 5.12 Перша зона ($4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки К

Густинні фракції вугілля марки Г, як і попереднє вугілля, містить максимум з частотою поглинання 3040 см^{-1} , який характеризується валентними коливаннями ненасичених С-Н зв'язків ароматичних сполук.



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25\text{-}1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26\text{-}1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 5.13 Перша зона ($4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки ПС

Як і в попереднього вугілля, у густинних фракціях цього вугілля також містяться максимуми лінії поглинання, що відповідають за валентні коливання метильних і СН груп аліфатичних сполук.

Лінії поглинання густинних фракцій вугілля марки Ж (рис. 5.11) практично не відрізняються від попереднього вугілля. Проте досліджувані проби вугілля марки Ж практично не мають ліній поглинання з частотами

3700 cm^{-1} і 3620 cm^{-1} . Винятком є лише густинна фракція $>1,3 \text{ г/см}^3$ (рис. 5.11 е).

Максимум з частотою поглинання 3500 cm^{-1} у густинних фракцій цього вугілля відсутній у всіх пробах густинних фракцій.

Подальші максимуми лінії поглинання густинних фракцій вугілля марки Ж (рис. 5.11) у цій зоні є, при цьому необхідно зазначити, що їх інтенсивність помітно змінюється.

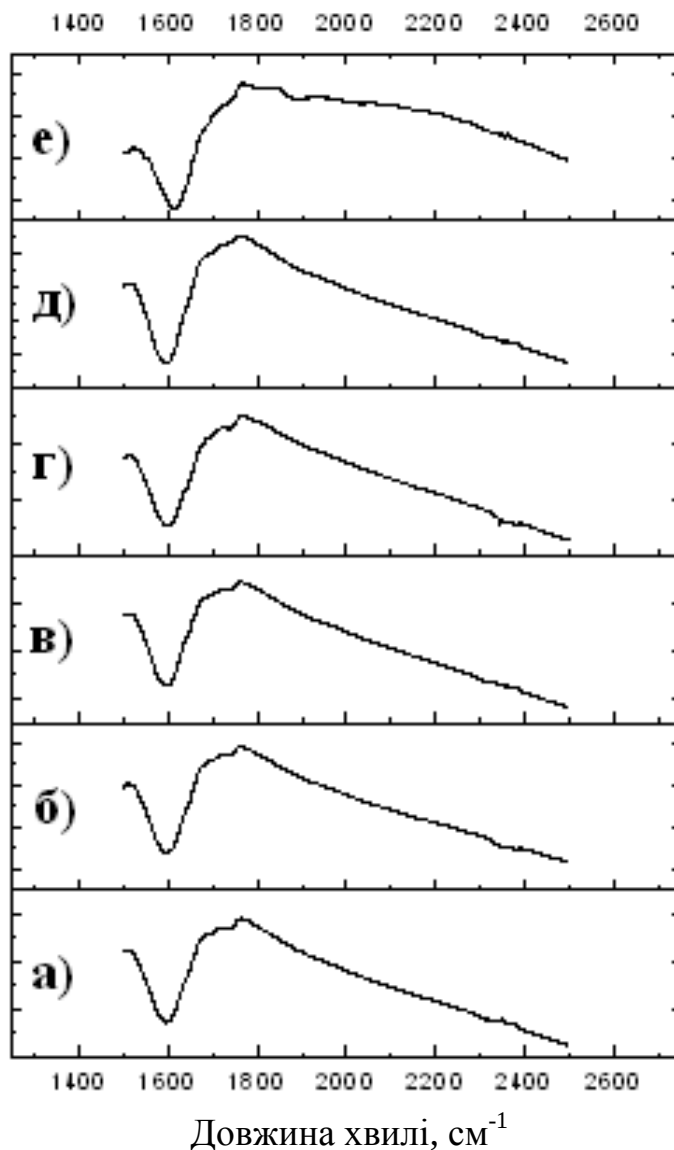
ІЧ-спектри густинних фракцій вугілля марки К у зоні від 4000 до 2500 cm^{-1} (рис. 5.12) практично не відрізняються від вугілля марки Ж наявністю максимумів смуг поглинання. Однак частота поглинання 3040 cm^{-1} у густинних фракціях вугілля марки К помітно збільшується, що свідчить про збільшення вмісту ароматичних вуглеводнів.

Зона ІЧ-спектрів від 4000 до 2500 cm^{-1} густинних фракцій вугілля марки ПС (рис. 5.13) також не відрізняється наявністю максимумів смуг поглинання від попередніх густинних фракцій. При цьому за отриманими спектрами можна зазначити, що інтенсивність максимумів частот поглинання, які відповідають за валентні коливання СН зв'язків аліфатичних сполук (максимуми в зоні 2950 – 2840 cm^{-1}) у густинних фракцій цього вугілля помітно знижується. Проте також можна спостерігати, що максимум з частотою поглинання 3040 cm^{-1} стає більш явним.

Отже, аналіз спектрів густинних фракцій вугілля в першій зоні (4000 – 2500 cm^{-1}) доводить, що смуги поглинання густинних фракцій досліджуваного вугілля містять практично ідентичні максимуми частот поглинання, які мають різну інтенсивність. Відмінністю є лише наявність частот, що відповідають за валентні коливання груп -ОН.

Друга зона, при якій проводився аналіз отриманих ІЧ-спектрів, відповідає за валентні коливання кратних зв'язків і знаходиться у межах частот поглинання від 2500 до 1500 cm^{-1} .

Другу зону ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки ДГ зображено на рисунку 5.14.



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

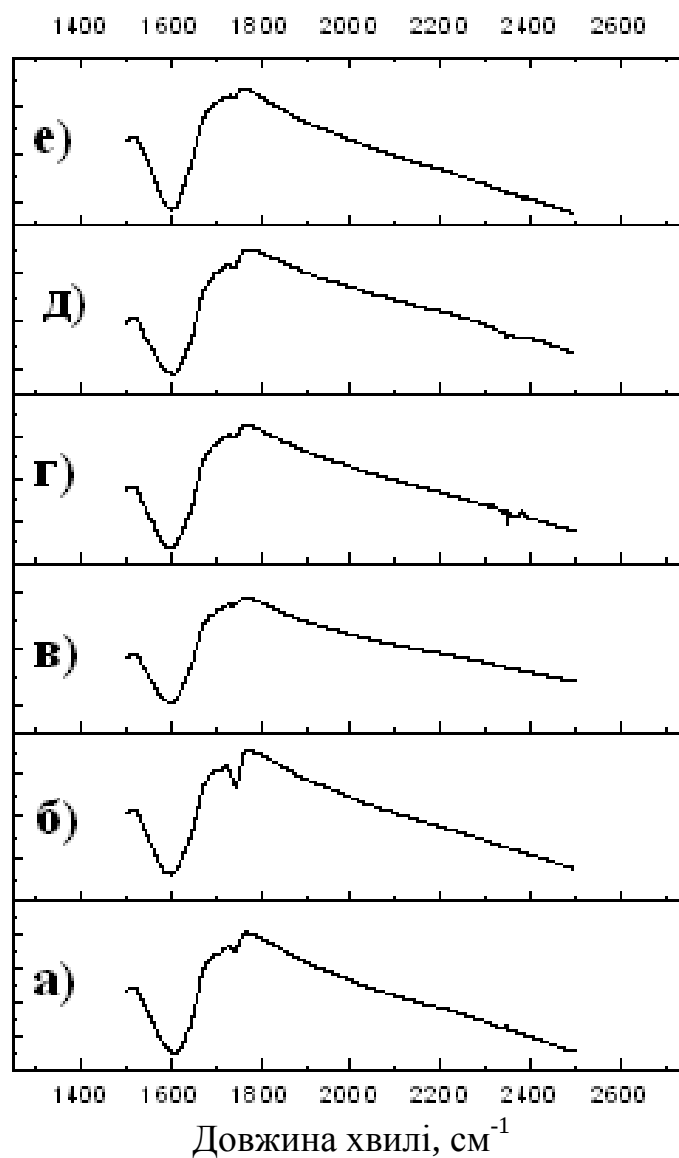
Рисунок 5.14 Друга зона ($2500 - 1500 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки ДГ

Як видно з отриманих спектрів густинних фракцій (рис. 5.14) у цій зоні можна виділити три максимуми лінії поглинання. Зазначені максимуми лінії поглинання в цій зоні можна спостерігати також і в густинних фракціях:

- вугілля марки Г (рис. 5.15);
- вугілля марки Ж (рис. 5.16);

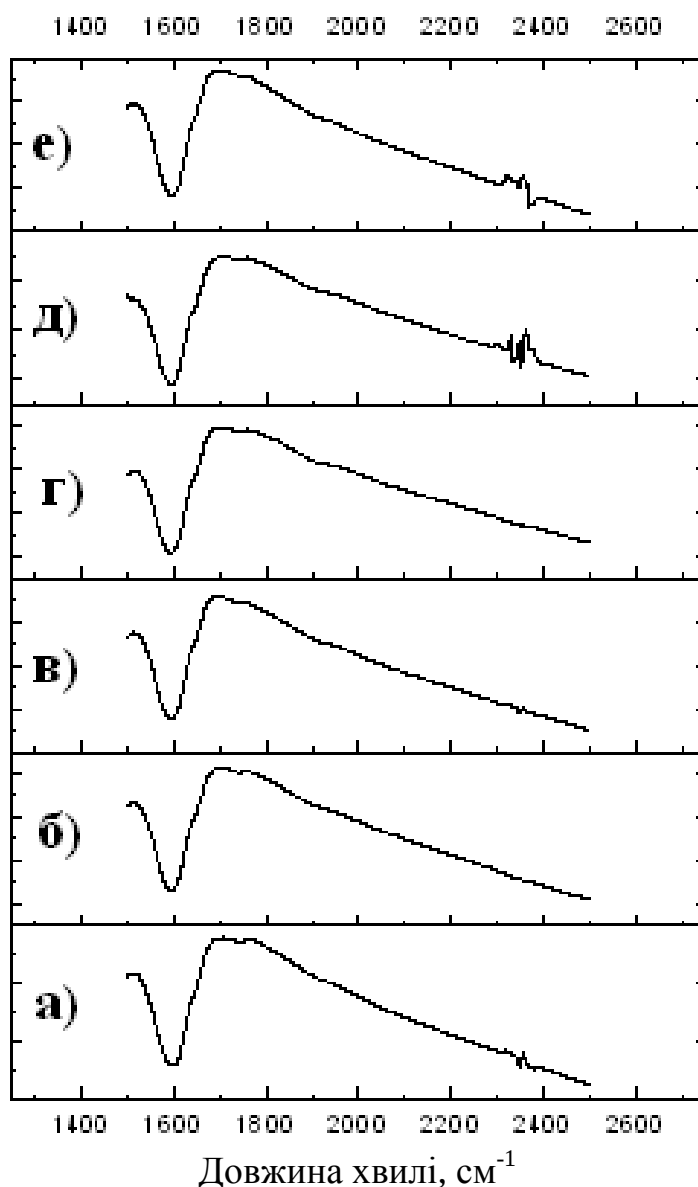
- вугілля марки К (рис. 5.17);
- вугілля марки ПС (рис. 5.18).

Але інтенсивність зазначених смуг поглинання в густинних фракціях спіктивного вугілля відрізняється.



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

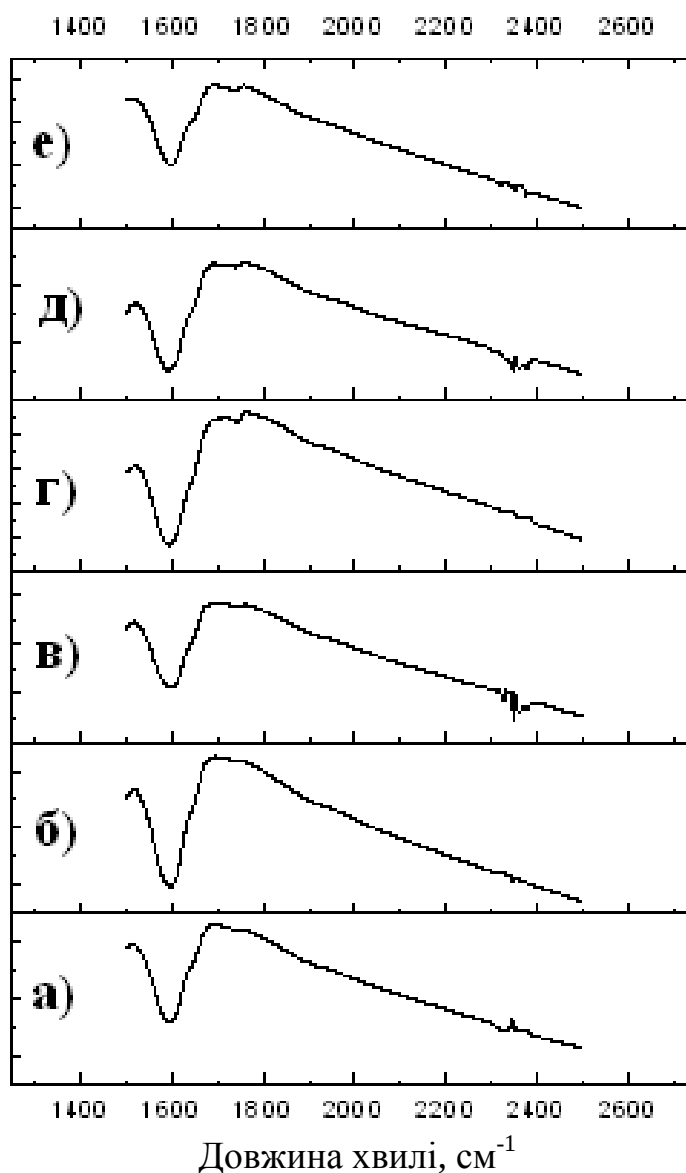
Рисунок 5.15 Друга зона ($2500 - 1500 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки Г



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25\text{-}1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26\text{-}1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

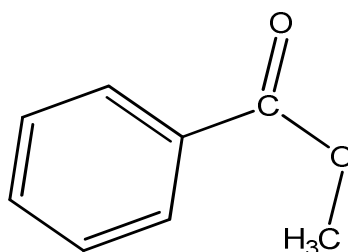
Рисунок 5.16 Друга зона ($2500 - 1500 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки Ж

У другій зоні ІЧ-спектрів густинних фракцій спікливого вугілля простежується лінія з частотою поглинання 1730 см^{-1} . Цей максимум частоти поглинання відповідає валентним коливанням карбонілу в складі органічних сполук (рівняння 5.32).

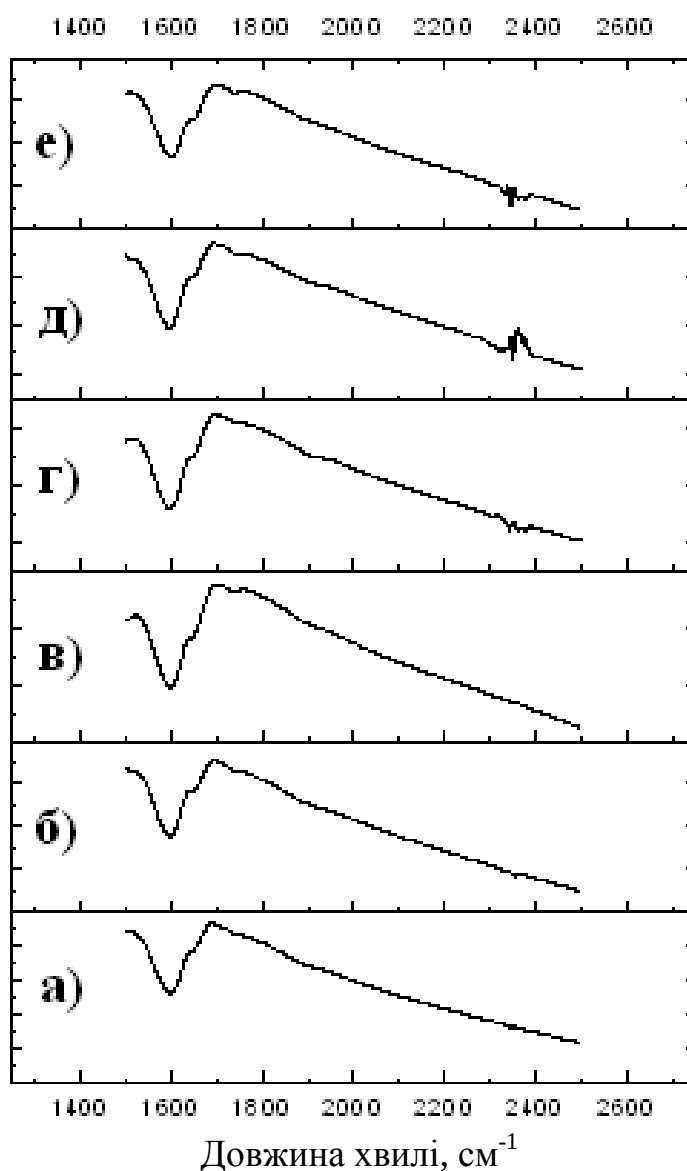


а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25\text{-}1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26\text{-}1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 5.17 Друга зона ($2500 - 1500 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки К



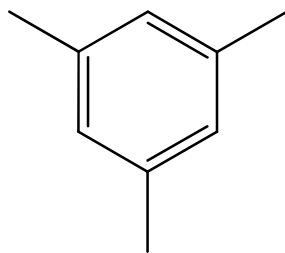
(5.32)



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25\text{-}1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26\text{-}1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 5.18 Друга зона ($2500 - 1500 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки ПС

Максимум у зоні частоти поглинання 1650 см^{-1} свідчить про наявність у густинних фракціях досліджуваних проб вугілля похідних бензолу 1, 3, 5 тризаміщених (рівняння 5.33).



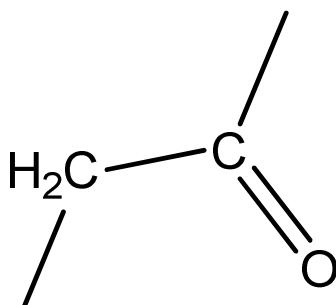
(5.33)

Третій максимум лінії поглинання в другій зоні має частоту 1600 см^{-1} . Ця частота засвідчує наявність у досліджуваних пробах густинних фракцій спіклого вугілля вуглець-вуглецевих зв'язків у системах полісполучення, а також карбо- і феноловмісних вуглеводнів. Зазначена частота також відповідає за валентні коливання $\text{C}=\text{C}$ зв'язків, що свідчить про наявність ароматичних вуглеводнів в усередненій молекулі густинних фракцій спіклого вугілля.

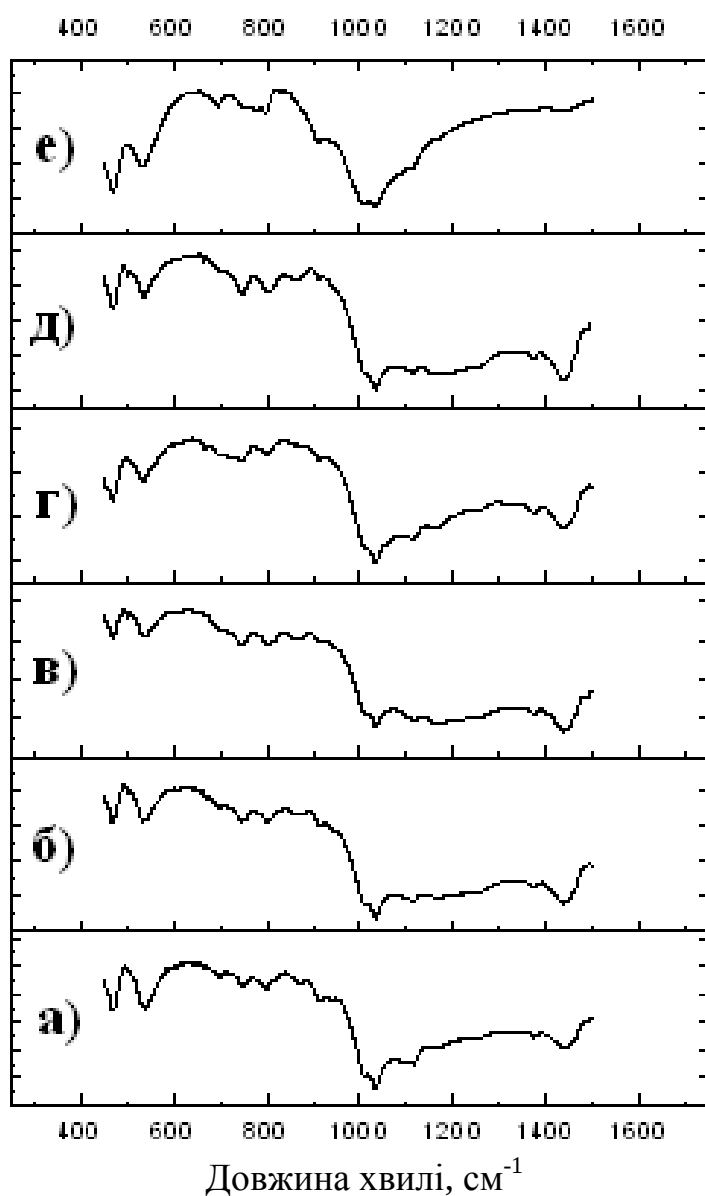
Третя зона ($1500 - 400\text{ см}^{-1}$) аналізованих ІЧ-спектрів густинних фракцій спіклого вугілля «зона відбитків пальців» [242] характеризується індивідуальними смугами поглинання, а також їхнім розташуванням та інтенсивністю для кожної окремої органічної сполуки. У цій зоні є максимуми лінії поглинання, що відповідають як за валентні, так і за деформаційні, а також віялові коливання різних груп органічних сполук.

Частину спектрів, що належить до третьої групи густинних фракцій вугілля марки ДГ зображено на рисунку 5.19.

У цій зоні ІЧ-спектра чітко окреслений максимум лінії частоти поглинання з довжиною хвилі 1435 см^{-1} , що відповідає за валентні коливання алільної групи в ациклічних сполуках (рівняння 5.34).



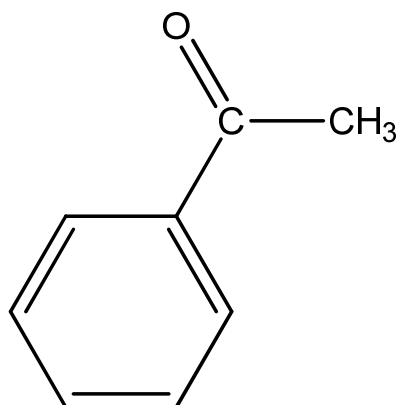
(5.34)



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25\text{-}1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26\text{-}1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

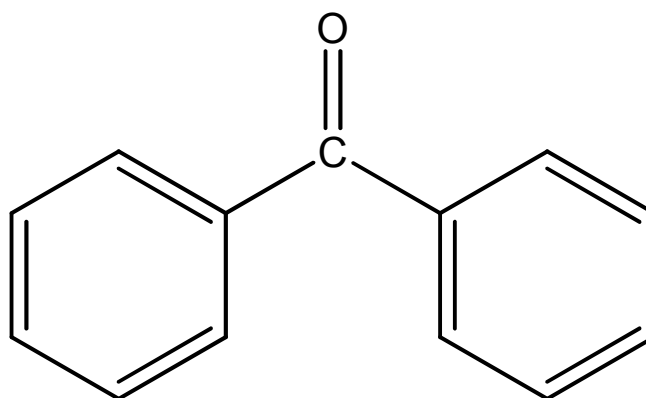
Рисунок 5.19 Третя зона ($1500 - 400 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки ДГ

Максимум у зоні частоти поглинання 1375 см^{-1} відповідає валентним коливанням метильної групи в поєднанні з ароматичними вуглеводнями (рівняння 5.35).



(5.35)

Зазначена частота поглинання (1375 см^{-1}) також може характеризуватися валентними коливаннями карбоксильної групи, наприклад, у бензофенонів (рівняння 5.36).

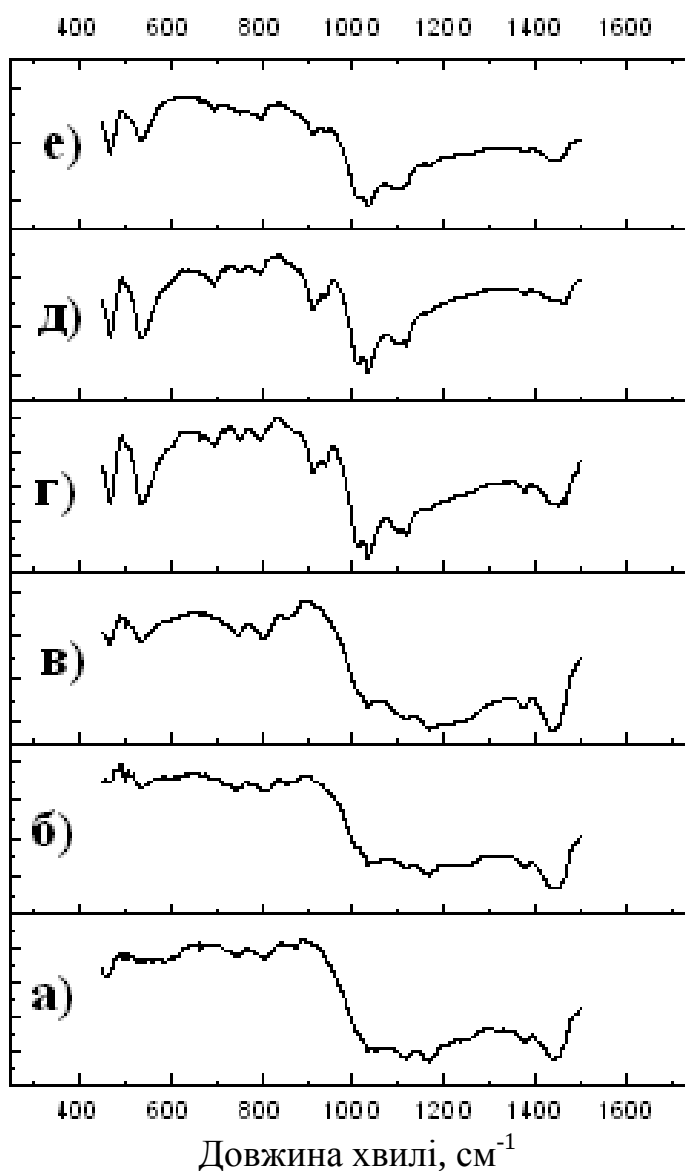


(5.36)

На зображених спектрах (рис. 5.19) зазначені піки спостерігаються у всіх густинних фракцій, проте інтенсивність поглинання у цих зонах спектра зменшується зі зростанням густини вугільних фракцій.

Зазначена тенденція спостерігається і в решти густинних фракцій досліджуваного вугілля (рис. 5.20 – 5.23).

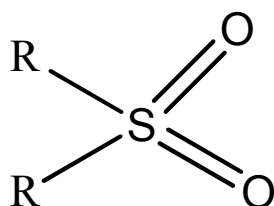
У досліджуваній зоні ІЧ-спектрів досліджуваних густинних фракцій проб вугілля є максимум з частотою поглинання 1165 см^{-1} . Зазначена частота відображає наявність в органічній масі досліджуваних густинних фракцій проб вугілля кратних зв'язків і характеризується валентними коливаннями другого обертоу в структурі $\text{HC} = \text{CH}$.



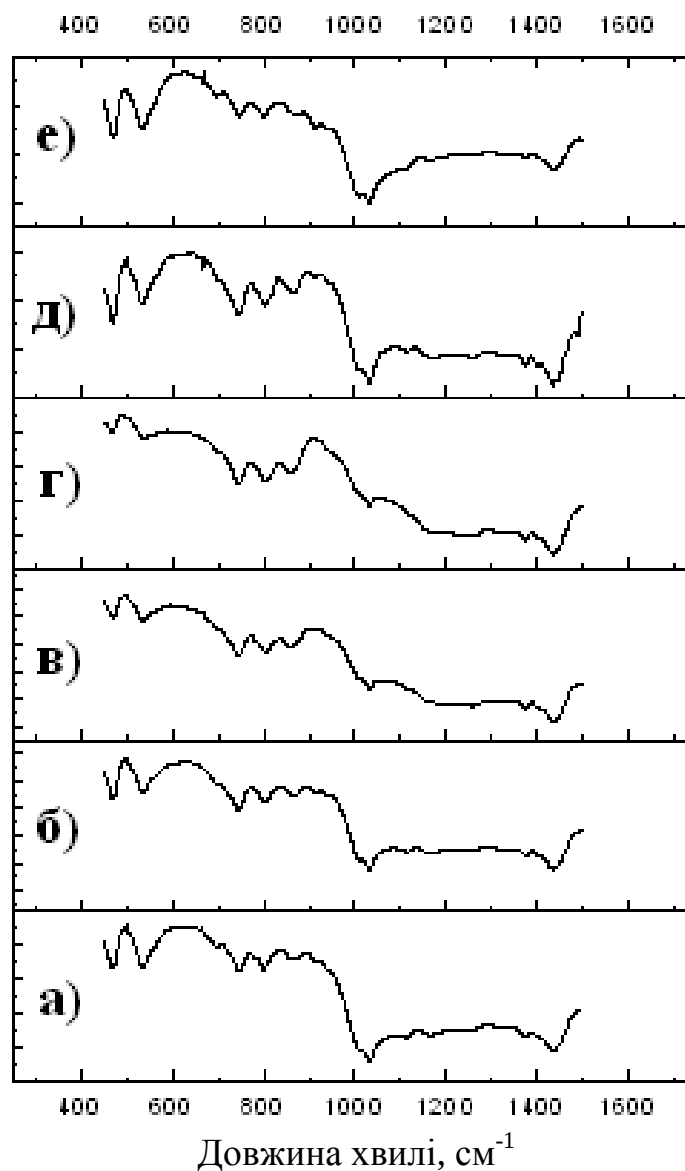
а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25\text{-}1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26\text{-}1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 5.20 Третя зона ($1500 - 400 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки Г

Поглинання в зоні частоти 1120 см^{-1} відповідає симетричним коливанням вуглеводнів, що містять групи сульфонів (рівняння 5.37).



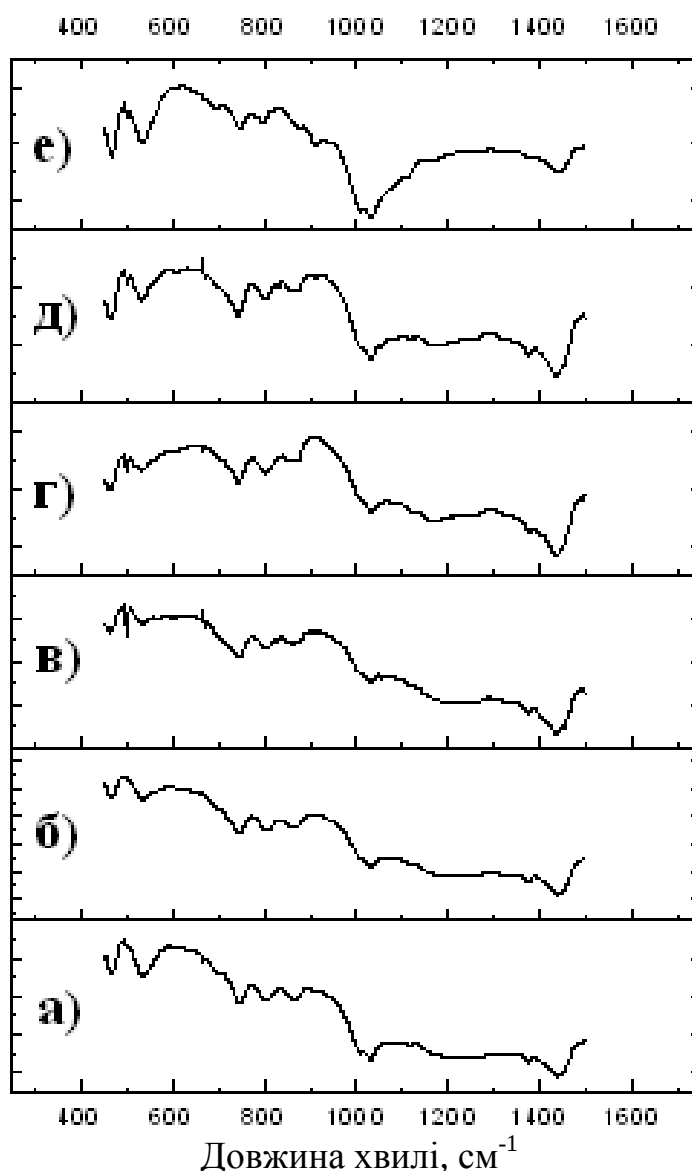
(5.37)



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 5.21 Третя зона ($1500 - 400 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки Ж

Аналіз досліджуваної зони ($1500 - 400 \text{ см}^{-1}$) засвідчує наявність у досліджуваних пробах густинних фракцій (рис. 5.19-5.23) дуплет частот поглинання з довжиною хвилі 1030 і 1010 см^{-1} .

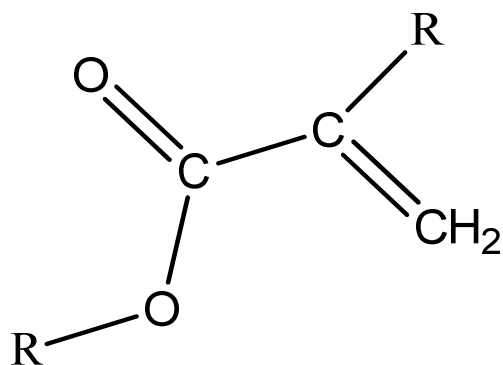


а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25\text{-}1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26\text{-}1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

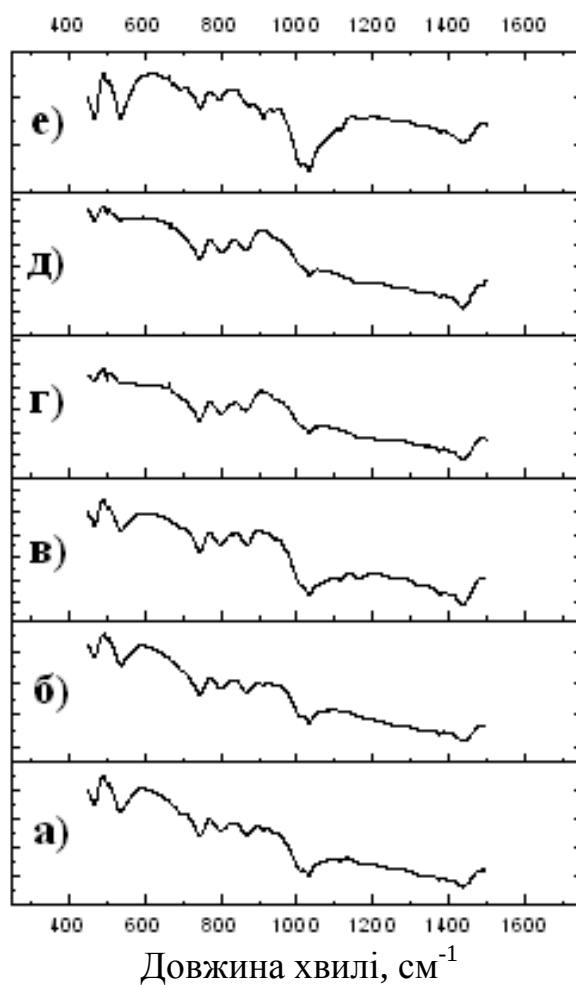
Рисунок 5.22 Третя зона ($1500 - 400 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки К

Зазначені частоти свідчать про наявність в будові органічної маси досліджуваних густинних фракцій вугілля різної стадії метаморфізму ароматичних ССН груп в одинарних або конденсованих системах.

Частоту поглинання 940 см^{-1} відображає віялове коливання метиленової групи, що знаходиться в структурі, зображено в рівнянні 5.38.



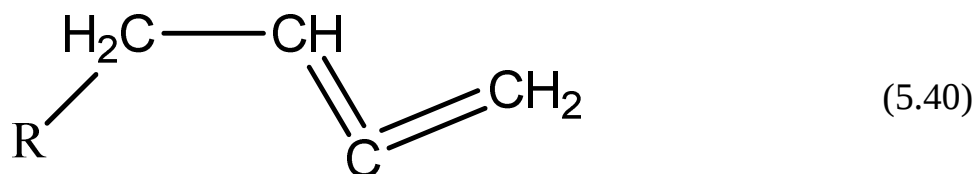
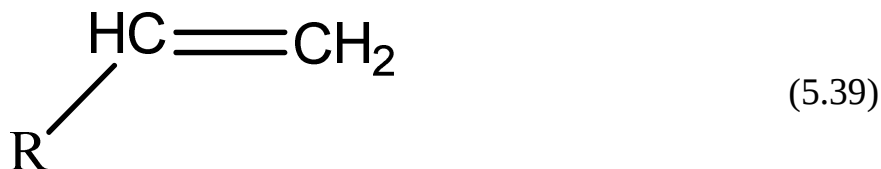
(5.38)



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б – густина фракції $1,25\text{-}1,26 \text{ г/см}^3$; в – густина фракції $1,26\text{-}1,27 \text{ г/см}^3$; г – густина фракції $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$; д – густина фракції $1,28\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$; е – густина фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 5.23 Третя зона ($1500 - 400 \text{ см}^{-1}$) ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля марки ПС

Поглинання в зоні 920 і 865 см^{-1} свідчить про позаплощинні деформаційні коливання метиленової групи в алкенах (рівняння 5.39), а також в аленових структурах (рівняння 5.40).



Частоти поглинання в зоні від 800 см^{-1} до 700 см^{-1} свідчать про наявність ізольованого атома водню (800 см^{-1}), 1,2 заміщених у бензолі або два сусідніх атоми водню (750 см^{-1}), а також моно- або 1,3 дизаміщених ароматичних сполук.

Поглинання в зоні від 700 см^{-1} до 400 см^{-1} відображають смуги частот загального поглинання, а також частоти поглинання мінералів.

Відповідно до результатів проведеного якісного аналізу густинних фракцій вугілля з різним ступенем зрілості, можна зазначити, що як і густинні фракції, так і окреме вугілля містять у тій чи іншій кількості різні групи речовин, що характеризують макромолекулу вугілля. Тому основною відмінністю марок вугілля є саме кількісний вміст груп органічних сполук, що визначають марочну приналежність того чи іншого вугілля.

Отже, для вивчення можливості спрямованої зміни властивостей вугілля необхідно визначити вміст структурних груп в усередненій макромолекулі як окремих фракцій, відмінних за густиною, так і вугілля різної стадії метаморфізму.

5.2.2 Визначення вмісту структурних груп в окремих фракціях спікливого вугілля [245]

Як зазначалося вище, ІЧ-спектри густинних фракцій спікливого вугілля мають практично однаковий набір груп органічних сполук, при цьому видно, що явною відмінністю як між густинними фракціями, так і між пробами вугілля різної стадії метаморфізму є інтенсивність смуг поглинання. Зазначена відмінність свідчить про те, що досліджуване вугілля має значні відмінності щодо вмісту зазначених груп.

Отже, подальші дослідження було спрямовано на визначення вмісту груп органічних сполук макромолекул у густинних фракціях вугілля, відмінних за ступенем метаморфізму.

Аналіз вмісту органічних сполук, що містяться в макромолекулах густинних фракцій, проводився для окремих груп, що подано в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Групи органічних сполук і відповідні частоти поглинання

№ п/п	Частота поглинання, см^{-1}	Відповідність коливанням груп речовин
1	3040	Валентні коливання ненасичених С – Н зв'язків ароматичних сполук
2	2920	Коливання нафтонових і аліфатичних груп $\text{C} - \text{H}_x$
3	2840	Коливання поверхневих аліфатичних С – Н зв'язків
4	1435	Валентні коливання метиленової групи в ациклічних сполуках
5	1375	Валентні коливання метильної групи в поєднанні з ароматичними вуглеводнями
6	1030	Валентні коливання ароматичних ССН груп в одинарних або конденсованих системах

Для визначення вмісту груп органічних сполук було використано метод напівкількісного аналізу ІЧ-спектрів [142]. Цей метод передбачає проведення базової лінії отриманих спектрів, а також визначення інтенсивності отриманих частот поглинання, які приймалися як непрямий показник, що відображає кількість груп органічних сполук, які є в досліджуваній пробі. Тобто оцінка кількості груп речовин здійснювалася за відносним показником. Для корекції базової лінії було використано програму «Origin Pro 8.0».

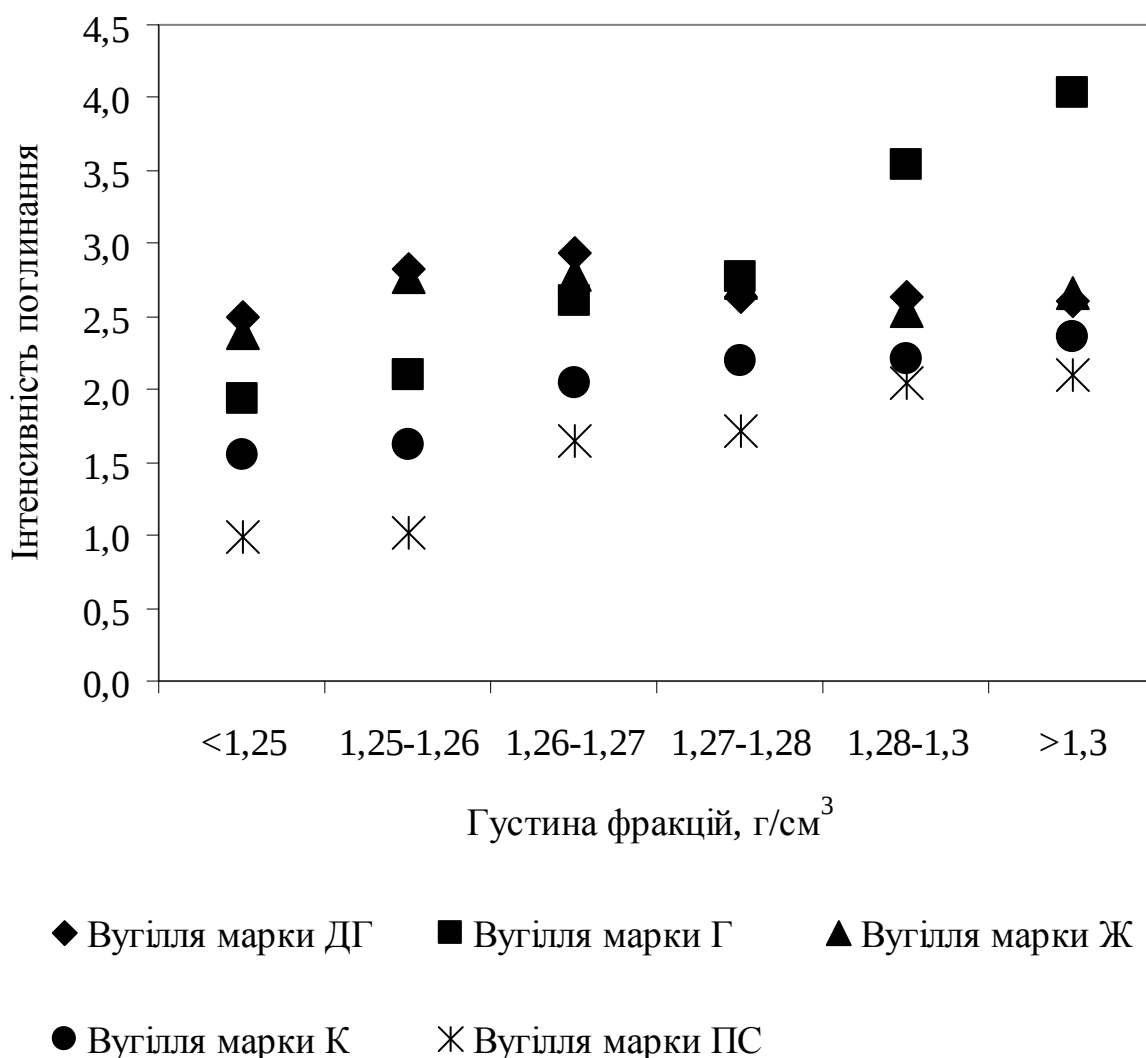


Рисунок 5.24 Інтенсивність поглинання з частотою 3040 см^{-1} густих фракцій досліджуваного вугілля

Результати розрахунку вмісту ненасичених С-Н зв'язків ароматичних сполук на рисунку 5.24, свідчать, що вміст, а також розподіл зазначених груп у густинних фракціях досліджуваних проб вугілля неоднаковий.

Найменші густинні фракції ($<1,25 \text{ г/см}^3$) містять і меншу кількість ненасичених С-Н зв'язків ароматичних сполук, при цьому варто зазначити, що вугілля марки ДГ із зазначеною густиною має найменший вміст (інтенсивність лінії поглинання 0,99), а вугілля марки К має середнє значення (інтенсивність лінії поглинання 1,55). Цей факт свідчить про більш упорядковану будову полісполучених вуглеводнів, з яких складаються макромолекули вугілля марок ДГ і К.

Збільшення густини зразків досліджуваного вугілля призводить до незначного збільшення вмісту ненасичених С-Н зв'язків ароматичних сполук.

Розподіл у густинних фракціях вугілля марки Г відрізняється інтенсивністю порівняно з іншим вугіллям, що пояснюється його різноманітною структурою органічної маси макромолекул.

Розрахунок вмісту нафенових і аліфатичних груп С – Н_x (рис. 5.25), що відповідає частоті поглинання 2920 см^{-1} також показує, що в густинних фракціях вугілля з меншою стадією метаморфізму (вугілля марки ДГ) характер зміни вмісту аліфатичних груп відрізняється від густинних фракцій з вищим ступенем зрілості.

Так густинні фракції зі збільшенням їх густини містять меншу кількість аліфатичних груп, тобто густинна фракція з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$ має інтенсивність лінії поглинання 10,07, а фракція з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$ – 4,84.

Густинні фракції вугілля марок Г, Ж, К і ПС зі збільшенням густини фракції незначною мірою збільшують вміст аліфатичних груп. Зазначений факт свідчить про те, що вугілля різних стадій метаморфізму має аліфатичні вуглеводні різної довжини ланцюга, а, відповідно, і маси.

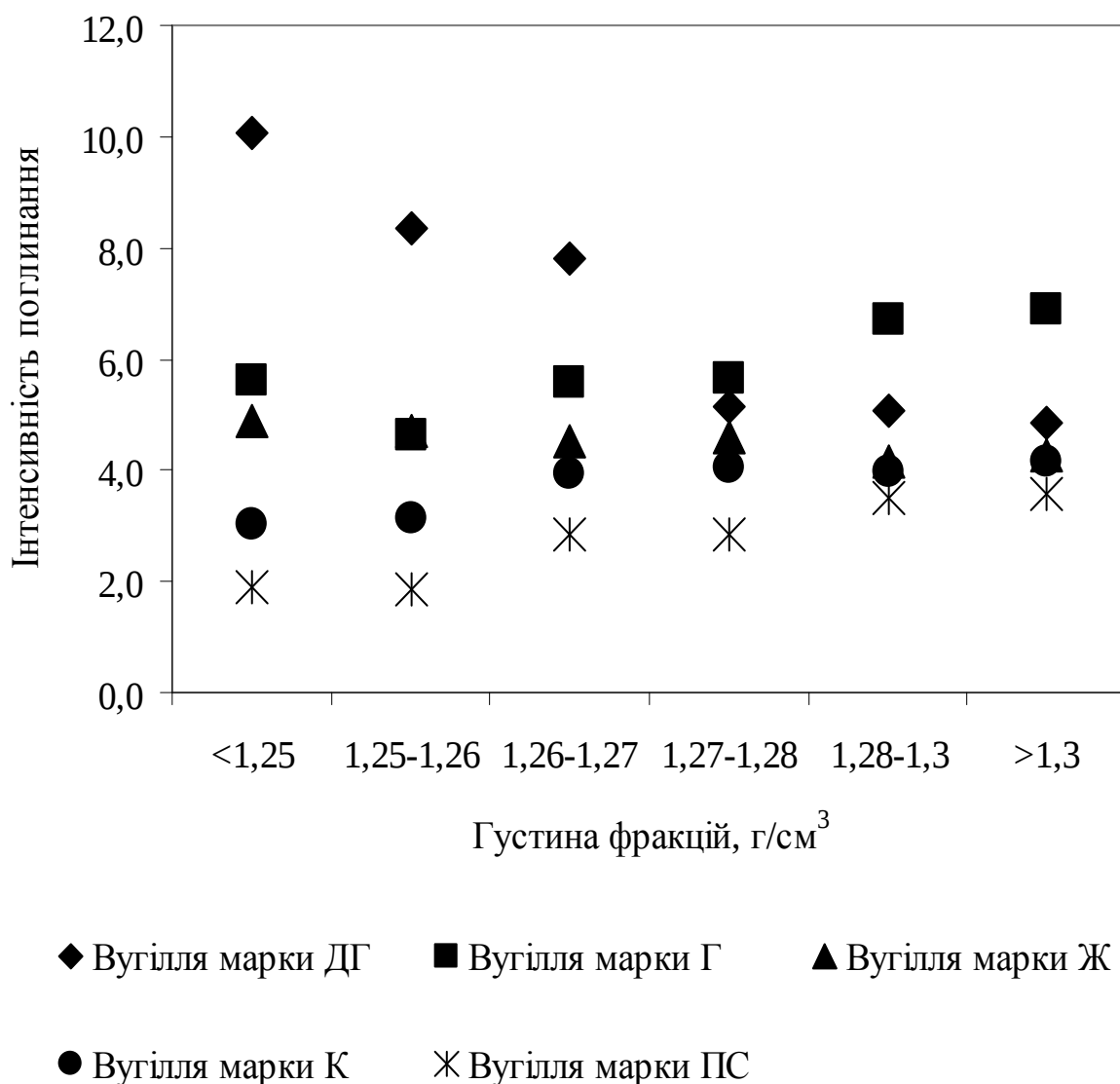


Рисунок 5.25 Інтенсивність поглинання з частотою 2920 см^{-1} густих фракцій досліджуваного вугілля

Для порівняння отриманих результатів щодо визначення вмісту ароматичних і аліфатичних сполук, що входять до складу макромолекул, а також оцінки співвідношення зазначених сполук у вугіллі прийнято розраховувати показник ароматичності [142]. Зазначений показник також використовується для характеристики вугілля за ступенем зрілості.

Розрахований показник ароматичності, а також його зміна для густих фракцій вугілля різних марок подано на рисунку 5.26.

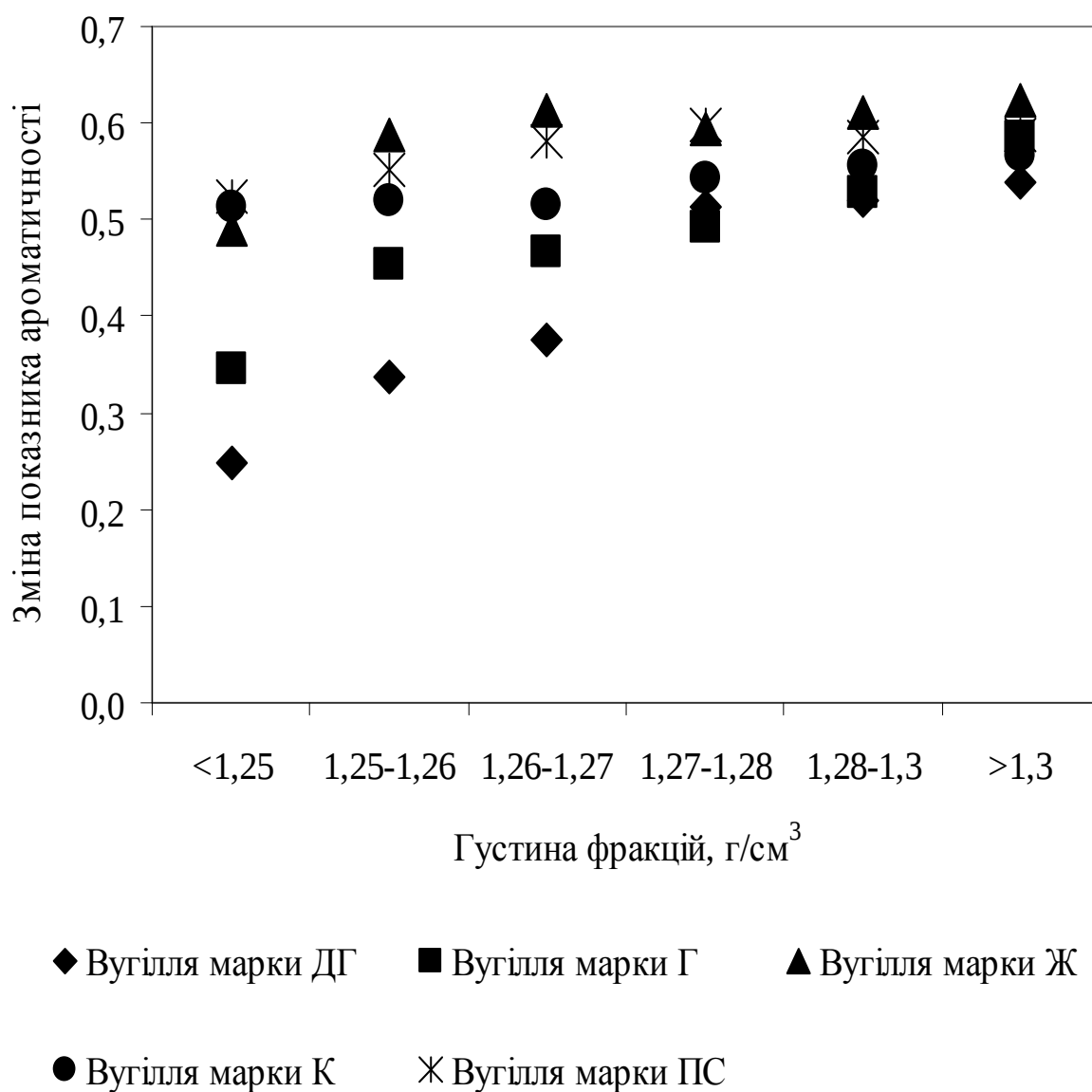


Рисунок 5.26 Зміна показника ароматичності густинних фракцій досліджуваного вугілля

Результати розрахунку ароматичності густинних фракцій вугілля (рис. 5.26) доводять, що зазначений показник чітко розмежовує марки вугілля лише з густиною проб від $<1,25$ г/см³ до $1,27-1,28$ г/см³. Зокрема з густиною $<1,25$ г/см³ найменший показник ароматичності (0,25) у вугілля марки ДГ, при цьому зі збільшенням ступеня зрілості вугілля цей показник зростає і найбільше значення має густинна фракція вугілля марки ДГ (0,52). Збільшення густини досліджуваних фракцій призводить до зменшення

відмінностей у розрахованому показнику ароматичності. Вугілля марки ДГ з густиною 1,27-1,28 г/см³ має показник 0,52, а вугілля марки ПС з тією ж густиною 0,59. Подальше підвищення густини фракцій вугілля знижує диференціацію.

Інтенсивність зміни показника ароматичності для густинних фракцій вугілля різних стадій метаморфізму, як видно з отриманих даних (рис. 5.26), відрізняється. У густинних фракцій молодого вугілля (марки ДГ і Г) показник ароматичності змінюється в межах 0,26 од., А для більш зрілого вугілля цей показник – у межах ~ 0,1 од.

Отже, зміна густини низькометаморфізованого вугілля призводить до зміни його властивостей через різноманітну і неоднорідну структуру макромолекул органічної маси.

Вміст аліфатичних вуглеводнів, відповідний частоті поглинання спектра 2840 см⁻¹ (рис. 5.27), відрізняється від попередніх показників. Відповідно до отриманих даних розрахунку інтенсивності лінії поглинання, кількість поверхневих аліфатичних сполук змінюється у густинних фракцій неоднаково. Найбільшу кількість (8,2) досліджуваних сполук містить густинна фракція <1,25 г/см³ вугілля марки ДГ, при цьому у зазначеного вугілля частота поглинання суттєво знижується з густиною проби 1,28-1,3 г/см³ становить 3,3 .

Густинні фракції вугілля марок від Г до ПС мають менші значення інтенсивності смуг поглинання цієї частоти (рис. 5.27). Зокрема густинна фракція вугілля марки Г <1,25 г/см³ має інтенсивність 4,87, а у вугілля марки ПС 2,79 з тією ж густиною. Найменше значення мають густинні фракції 1,28-1,3 г/см³, у вугілля марки Г інтенсивність становить 4,04, а вугілля марки ПС – 2,12.

Незначне збільшення утримання поверхневих аліфатичних С-Н зв'язків у густинних фракціях досліджуваного вугілля з густиною >1,3 г/см³ свідчить про те, що зазначені сполуки утворюють органо-мінеральні сполуки і зазначений факт не дозволяє їх виділити.

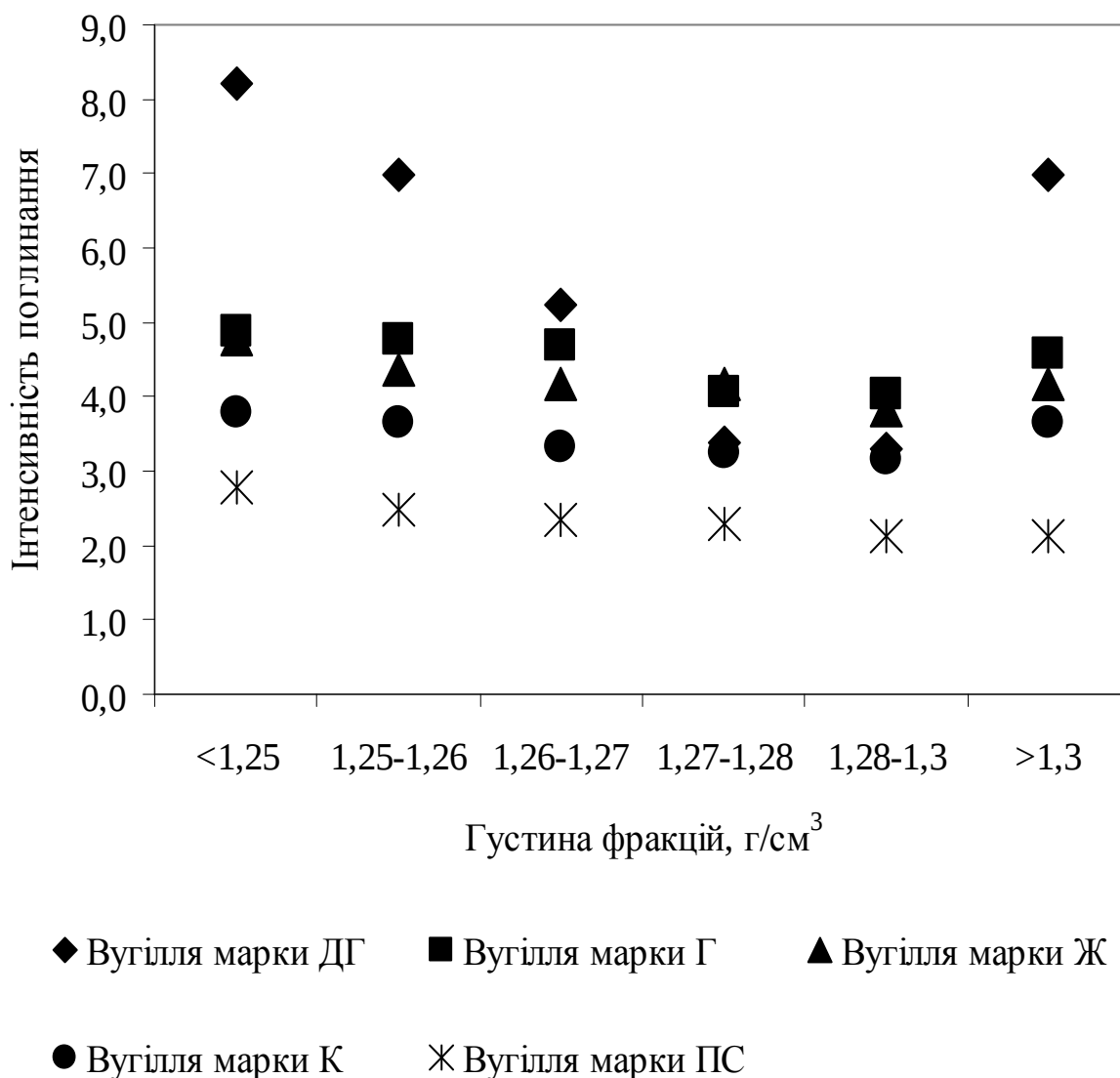


Рисунок 5.27 Інтенсивність поглинання з частотою 2840 см^{-1} густинних фракцій досліджуваного вугілля

Зазначені результати зміни інтенсивності смуг поглинання 2840 см^{-1} , що відображають коливання поверхневих аліфатичних С-Н зв'язків доводять, що цей показник має неоднаковий розподіл за густинними фракціями вугілля, а вказаний розподіл може свідчити про ступінь розгалуженості бокових ланцюгів макромолекул. Для оцінки характеру розподілу інтенсивності при зазначеній смузі поглинання було розраховано середнє квадратичне відхилення показника в межах кожної марки (рис. 5.28).

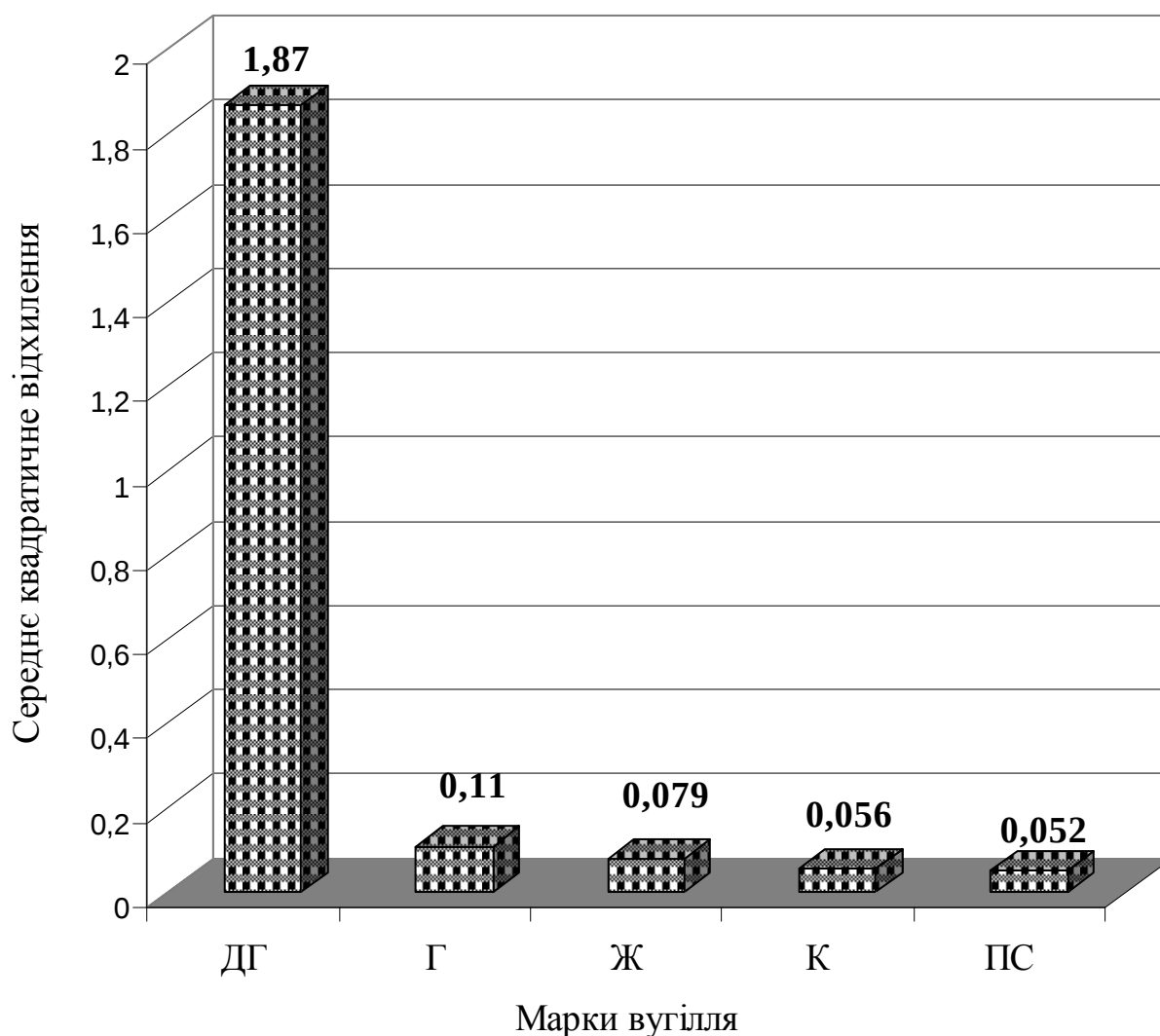


Рисунок 5.28 Середнє квадратичне відхилення інтенсивності поглинання з частотою 2840 см^{-1} густинних фракцій

Результати розрахунку середнього квадратичного відхилення інтенсивності поглинання з частотою 2840 см^{-1} досліджуваних густинних фракцій вугілля показали, що найбільший показник має вугілля марки ДГ. Вугілля марок Г, Ж, К і ПС має значно менше відхилення результатів від середнього значення. Дані результатів розрахунку показують, що низькометаморфізоване вугілля марки ДГ має структуру макромолекули з розвиненою системою бокових аліфатичних ланцюгів, кількість яких можна змінювати шляхом поділу зазначеного вугілля за густинними фракціями.

Вміст метиленових груп в макромолекулах досліджуваних проб вугілля, що відтворюється інтенсивністю поглинання з частотою 1435 см^{-1}

(рис. 5.29), змінюється незначною мірою зі зміною густини вугільних фракцій. У фракцій вугілля, що мають низьку густину, наприклад, $<25 \text{ г/см}^3$, вміст метиленових груп менший (вугілля марки: ДГ – 4,98; Г – 4,4; Ж – 4,76; К – 3,72; ПС – 2,63), ніж у фракцій з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$, (вугілля марки: ДГ – 7,9; Г – 5,59; Ж – 6,14; К – 4,37; ПС – 3,7).

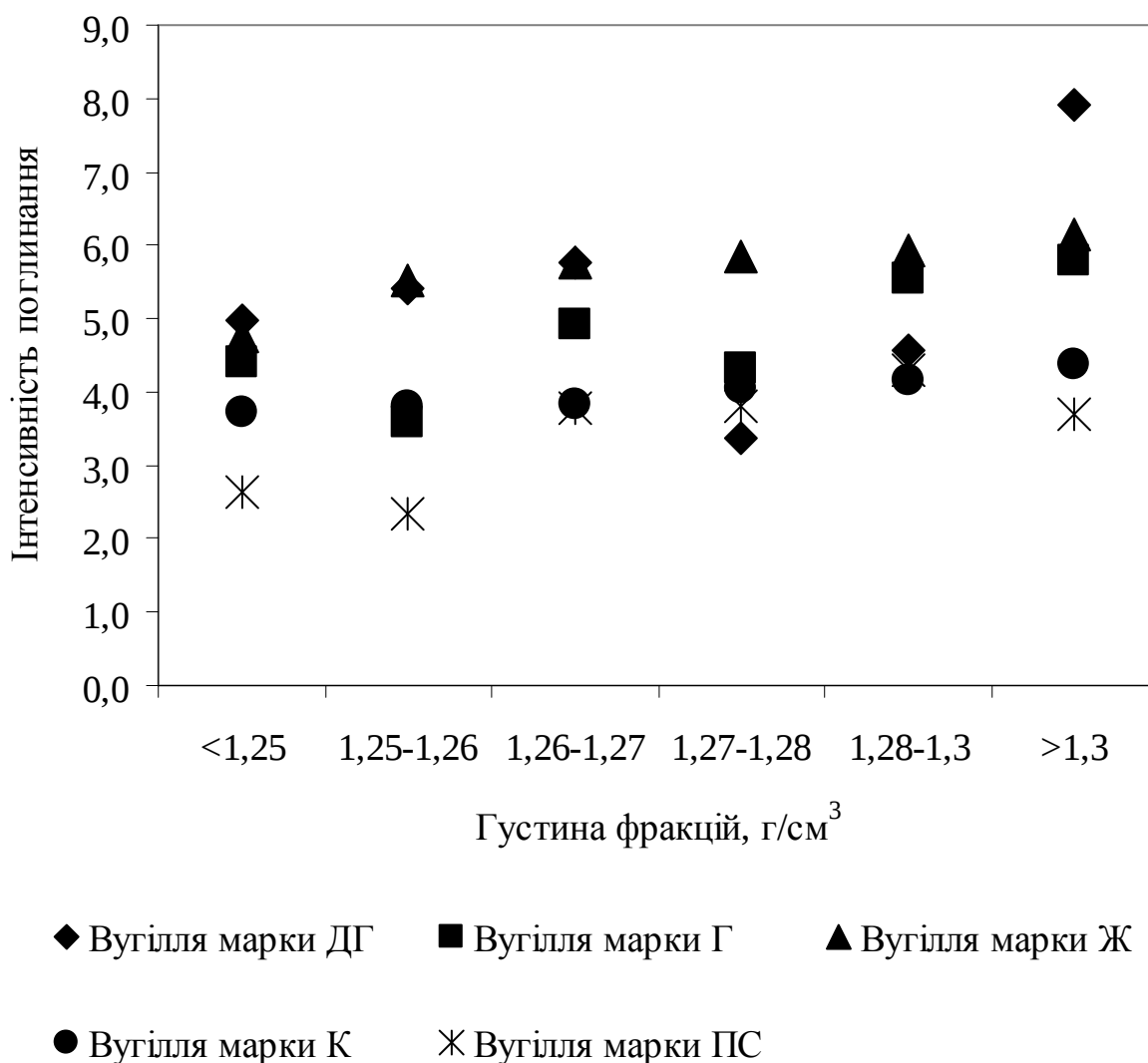


Рисунок 5.29 Інтенсивність поглинання з частотою 1435 см^{-1} густинних фракцій досліджуваного вугілля

Вміст метильних груп у густинних фракціях вугілля, відмінних за ступенем зрілості не має чіткої закономірності (рис. 5.30). Так, наприклад,

густинні фракції вугілля марки ДГ змінюють вміст аналізованих груп нелінійно, а фракції вугілля марок Г і Ж мають лінійний розподіл.

Отже, розподіл метильних груп як за марками вугілля, так і за їхніми густинними фракціями має хаотичний характер і не залежить від будови макромолекул.

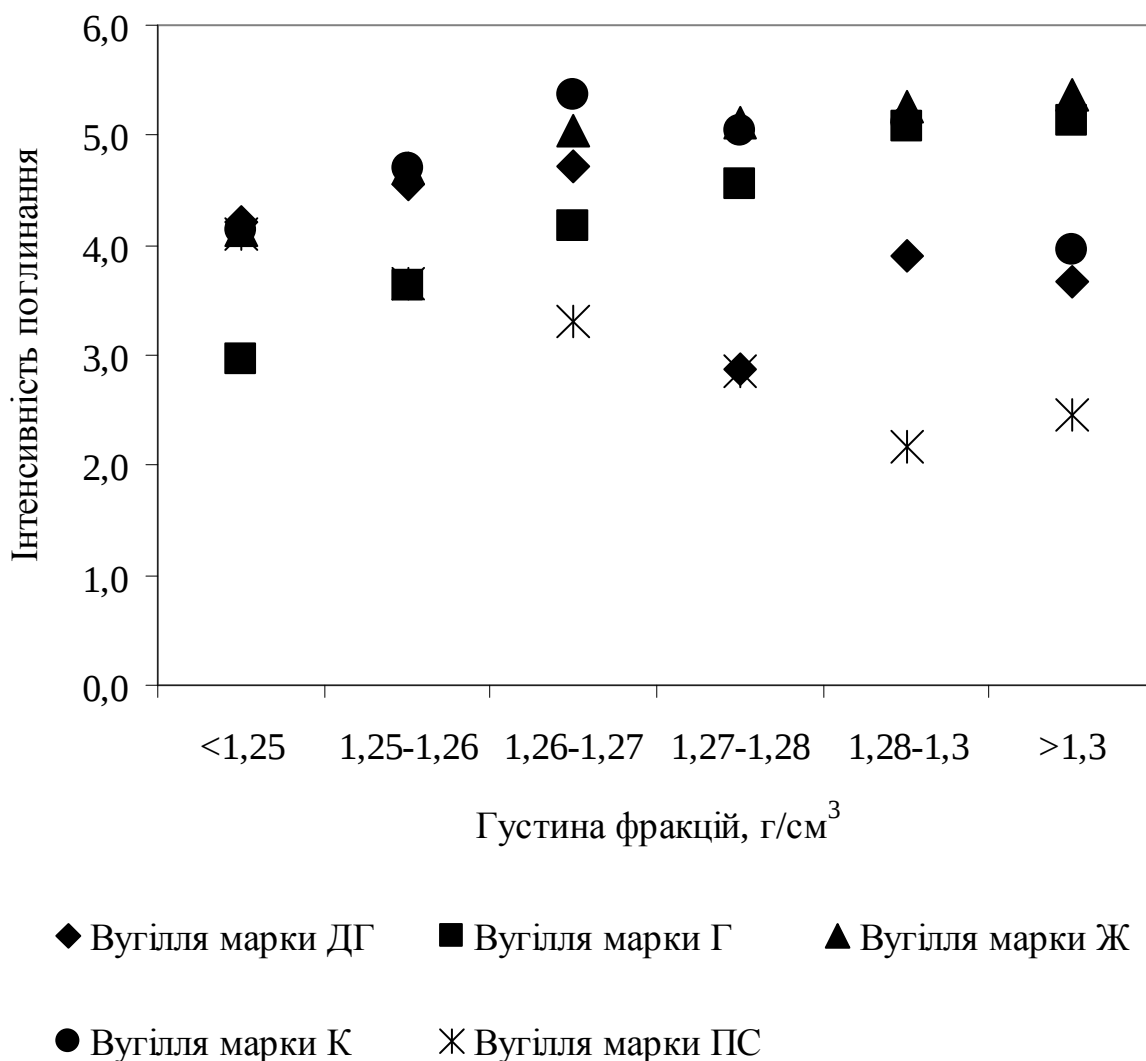


Рисунок 5.30 Інтенсивність поглинання з частотою 1375 см^{-1} густинних фракцій досліджуваного вугілля

Зміну вмісту в густинних фракціях вугілля досліджуваних марок ароматичних ССН груп в одинарних або конденсованих системах, подано на

рисунку 5.31. Зазначений вміст визначався за інтенсивністю смуги поглинання з частотою 1030 см^{-1} . Зміна зазначених сполук у густинних фракціях відбувається за параболою з мінімальним вмістом з густиною фракцій $1,27\text{--}1,3\text{ г/см}^3$. Отже, зміна густини материнської речовини вугілля призводить до зміщення вмісту ароматичних сполук у макромолекулах досліджуваних фракцій.

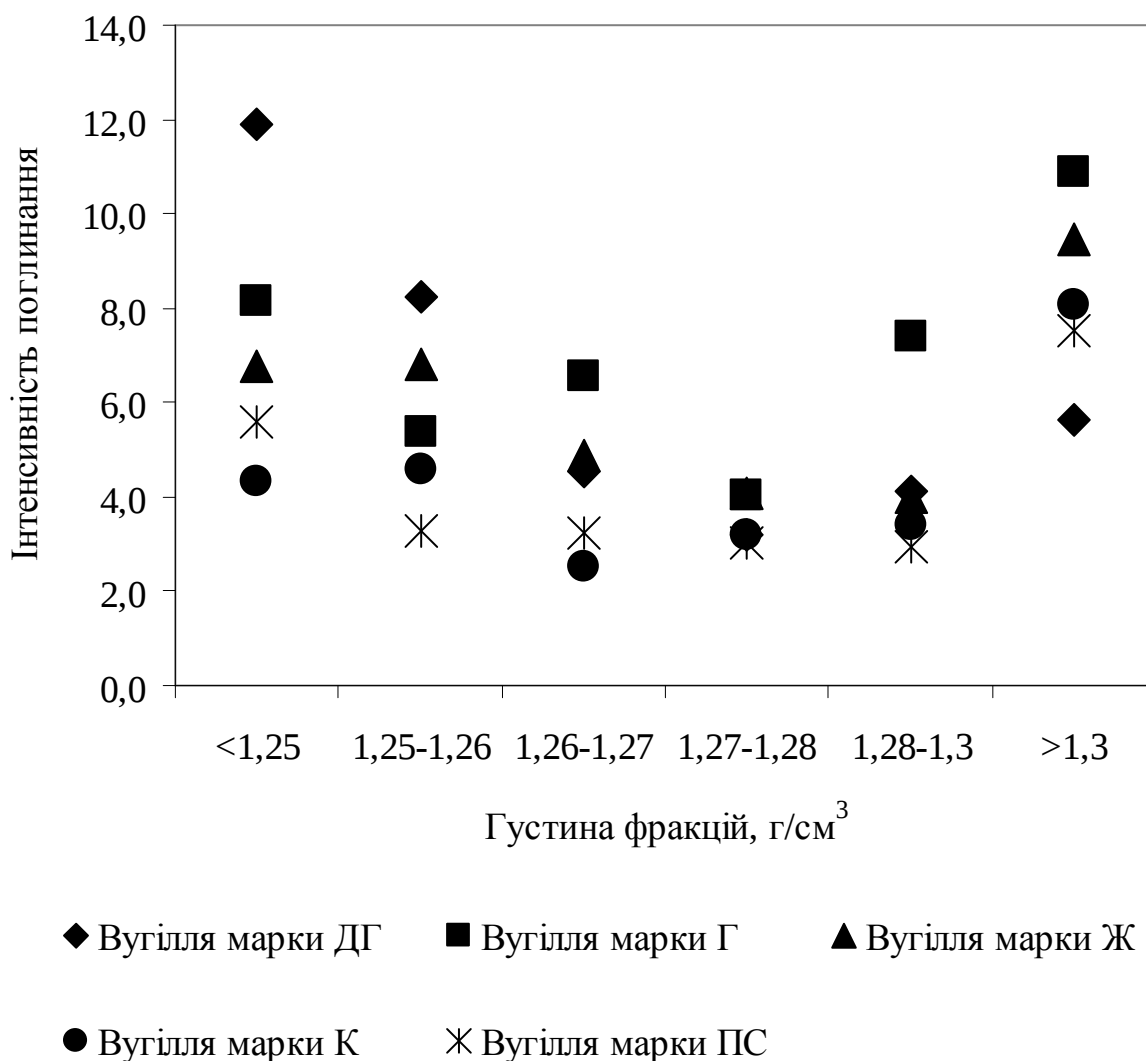


Рисунок 5.31 Інтенсивність поглинання з частотою 1030 см^{-1} густинних фракцій досліджуваного вугілля

Розрахувавши середнє квадратичне відхилення показників вмісту ароматичних сполук, що визначаються з частотою поглинання 1030 см^{-1} , було побудовано гістограму (рис. 5.32), що відображає можливість

перерозподілу органічних сполук вугілля шляхом поділу за густинними фракціями.

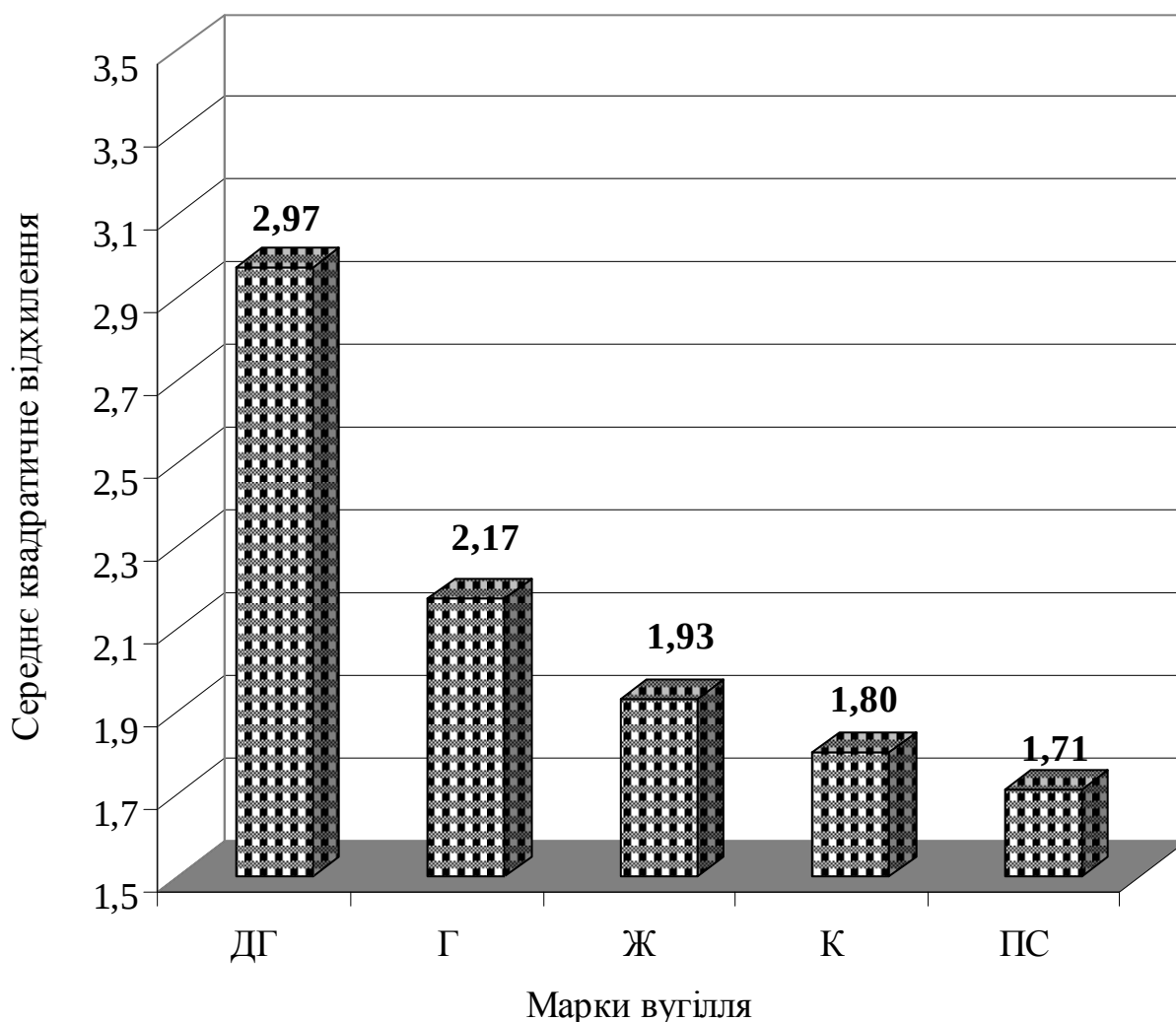


Рисунок 5.32 Середнє квадратичне відхилення інтенсивності поглинання з частотою 1030 см^{-1} густинних фракцій

Результати розрахунку середнього квадратичного відхилення показника розподілу інтенсивності вмісту ароматичних сполук у вугіллі за густинними фракціями доводять, що цей показник зменшується зі збільшенням стадії метаморфізму вугілля. Отже, ароматичні сполуки вугілля нижчої стадії метаморфізму мають більш розрізнену структуру

макромолекул, а з більш високим ступенем вуглефікації – впорядковану й однорідну.

Отже, проведені дослідження дозволяють стверджувати, що вугілля з меншою стадією метаморфізму складається з вуглеводнів з більш розгалуженою структурою порівняно з вугіллям високих стадій метаморфізму. Тому для модифікації властивостей вугілля шляхом виділення окремих фракцій найбільш придатними є кам'яне вугілля з меншою стадією метаморфізму.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. З підвищенням стадії метаморфізму розподіл вмісту сірки в густинних фракціях має менш виражений характер. Зазначений факт свідчить про те, що зі збільшенням метаморфізму вугілля атоми сірки знаходяться всередині макромолекул вугілля, що не дозволяє відокремити її шляхом механічного поділу.

2. Зміна густини фракцій вугілля призводить до перерозподілу атомів кисню лише у вугілля низької стадії метаморфізму, при цьому вугілля з середньою стадією зі зміною густини не мають чітко окресленого розподілу за густинними фракціями, що може свідчити про щільне упакування атомів кисню в їхніх макромолекулах.

3. Молоде вугілля, зокрема марка ДГ, містить у складі органічної маси досить великий діапазон як аліфатичних, так і ароматичних поліциклічних органічних сполук. Збільшення стадії метаморфізму вугілля призводить до появи більш однорідної і стабільної структури макромолекул, що входять до складу.

4. Результати розрахунку молекулярної маси усереднених «молекулярних» структур органічної маси вугілля, розділених за густинними фракціями, показали, що вугілля як низької (вугілля марки ДГ і Г) так і середньої стадії метаморфізму (вугілля марки Ж і К) має молекулярну масу усередненої молекули органічної маси приблизно одного рівня. Однак, це твердження стосується лише проб з густиною від $<1,25$ до $1,25-1,6$ г/см³. Збільшення густини досліджуваних зразків вугілля призводить до диференціації молекулярних мас.

5. Аналіз ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля в першій зоні ($4000-2500$ см⁻¹) показав, що смуги поглинання густинних фракцій досліджуваного вугілля містять практично ідентичні максимуми частот поглинання, які мають різну інтенсивність. Відмінністю є лише наявність частот, що відповідають за валентні коливання груп -ОН.

6. Аналіз ІЧ-спектрів густинних фракцій вугілля з різним ступенем зрілості показав, що як густинні фракції, так і окреме вугілля містять у тій або іншій кількості різні групи речовин, що характеризують макромолекулу вугілля. Отже, основною відмінністю марок вугілля є саме кількісний вміст груп органічних сполук, що визначають марочну приналежність того чи іншого вугілля.

7. Результати розрахунку ароматичності густинних фракцій вугілля показують, що зазначений показник чітко розмежовує марки вугілля лише з густиною проб від $<1,25 \text{ г/см}^3$ до $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$. Збільшення густини досліджуваних фракцій призводить до зменшення відмінностей в розрахованому показнику ароматичності. Подальше підвищення густини фракцій вугілля знижує диференціацію.

8. Зміна густини низькометаморфізованого вугілля призводить до зміни його ароматичності через різноманітну і неоднорідну структуру макромолекул органічної маси.

9. Результати розрахунку середнього квадратичного відхилення інтенсивності поглинання з частотою 2840 см^{-1} показують, що низькометаморфізоване вугілля марки ДГ має структуру макромолекули з розвиненою системою бокових аліфатичних ланцюгів, кількість яких можна змінювати шляхом поділу зазначеного вугілля за густинними фракціями.

10. Результати розрахунку середнього квадратичного відхилення показника розподілу інтенсивності вмісту ароматичних сполук у вугіллі за густинними фракціями доводять, що цей показник зменшується зі збільшенням стадії метаморфізму вугілля. Отже, ароматичні сполуки вугілля нижчої стадії метаморфізму мають більш розрізнену структуру макромолекул, а з більш високим ступенем вуглефікації – впорядковану і однорідну.

11. Проведені дослідження дозволяють стверджувати, що вугілля з меншою стадією метаморфізму складається з вуглеводнів з більш розгалуженою структурою порівняно з вугіллям високих стадій

метаморфізму. Отже, для модифікації властивостей вугілля шляхом виділення окремих фракцій найбільш придатними є кам'яне вугілля з меншою стадією метаморфізму.

РОЗДІЛ 6

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГУСТИННИХ ФРАКЦІЙ НИЗЬКОМЕТАМОРФІЗОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Результати проведених досліджень (розділи 3 – 5) дозволяють стверджувати, що при поділі за густинними фракціями спіктивного вугілля різних марок можна спостерігати у проб вугілля, відмінних за густиною, різний склад і хімічну будову. Також необхідно зазначити, що густинний поділ вугілля різних марок уможливорює виділення окремих фрагментів досліджуваного вугілля з покращеними властивостями відносно материнського складу. Проведені дослідження також дозволили визначити, що густинні фракції з досить високими показниками густини, мають подібну будову.

Відповідно густинний поділ вугілля дозволяє виокремити із загальної маси вугілля цінні речовини, що можуть характеризувати густинну фракцію за її окремими покращеними властивостями. Тобто виокремлення із загального масиву вугілля частинок з покращеними властивостями є модифікацією вугілля, яка дозволить «змінювати» природу материнської складової спіктивного вугілля.

Отже, отримані результати дозволили припустити, що виокремлення зі слабкоспіктивного низькометаморфізованого вугілля окремої частини шляхом густинного фракціонування дозволить поліпшити його технологічні властивості, що у свою чергу надасть можливість використовувати його у шихті для коксування і отримати доменний кокс необхідної якості.

Подальші дослідження проводилися з низькометаморфізованим вугіллям марки ДГ шахти Дніпровська.

Дослідження, висвітлені в попередніх розділах доводять, що виділені густинні фракції слабкоспіктивного вугілля відмінні за структурою. Проте відсутні результати, що дозволять охарактеризувати окремі густинні фракції

за технологічними характеристиками. Тому подальші дослідження було спрямовано на вивчення технологічних характеристик окремих фракцій низькометаморфізованого вугілля.

6.1 Вивчення особливостей перетворення густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля при їх нагріванні [246-249]

Передусім з метою вивчення технологічних характеристик густинних фракцій слабкоспікливого вугілля проводилося дослідження з визначення показників спікливості.

Для дослідження було використано метод Л.М. Сапожнікова і визначені показники: товщина пластичного шару і пластометрична усадка.

Результати дослідження (рис. 6.1) показують, що зразки густинних фракцій мають різну товщину пластичного шару.

Найменша кількість пластичної маси (товщина пластичного шару 2 мм) у результаті термічної деструкції утворюється у фракції низькометаморфізованого вугілля з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$, що зумовлено високим вмістом мінеральних компонентів у пробі і, відповідно, низьким вмістом органічної маси. Також досить невисокий показник товщини пластичного шару (7 мм) має фракція з умовною густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$. Незначна кількість утвореної пластичної маси в зазначеній густинній фракції пов'язана, як було висвітлено в попередніх розділах роботи, з неоднорідною структурою і високим вмістом низькомолекулярних сполук, що містяться в макромолекулі цієї проби.

Проби вугілля з умовною густиною від $1,25 \text{ г/см}^3$ до $1,3 \text{ г/см}^3$ мають товщину пластичного шару $\sim 9 \text{ мм}$, що свідчить про підвищення спікливості досліджуваних проб низькометаморфізованого вугілля.

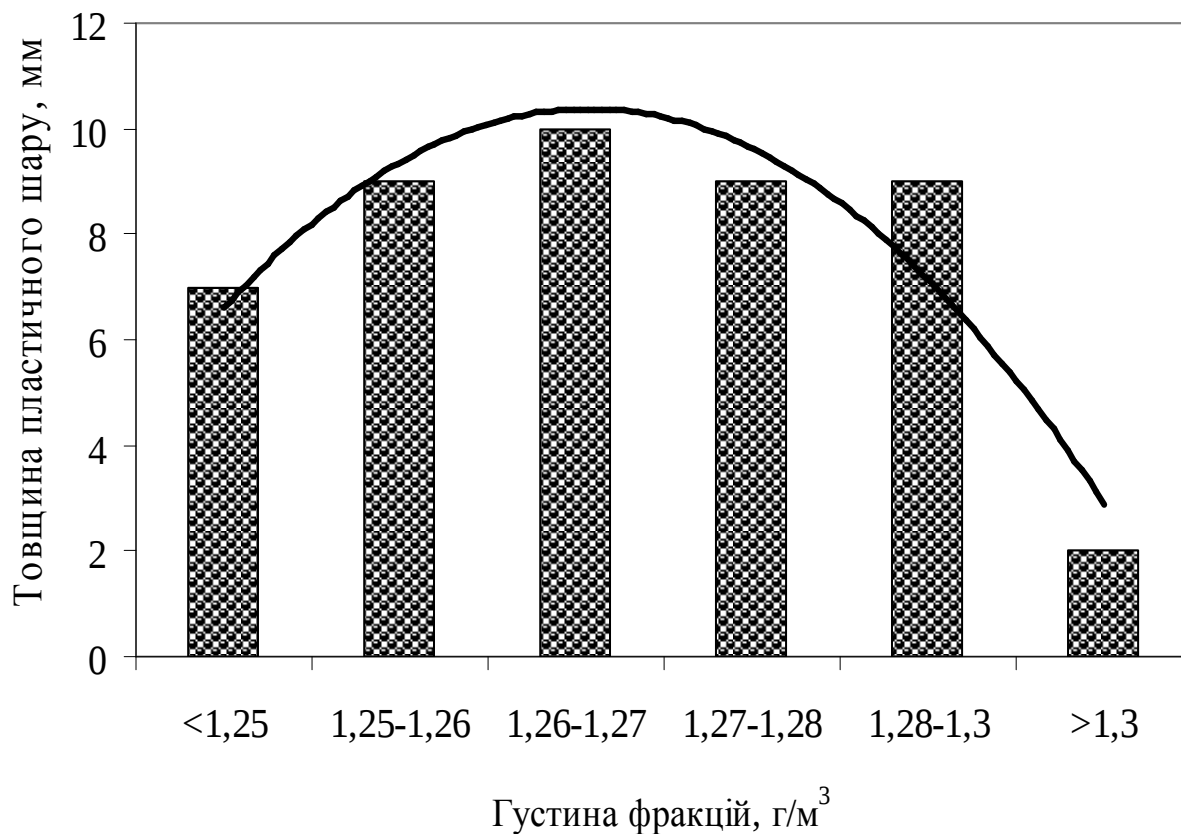


Рисунок 6.1 Зміна показника товщини пластичного шару пластометричного дослідження для густинних фракцій марки ДГ

Пластометрична усадка, зображена на гістограмі рисунку 6.2, змінюється в досліджуваних густинних фракціях низькометаморфізованого вугілля дещо в іншій залежності.

Найбільший показник пластометричної усадки має фракція з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$, яка становить 92 мм, що пов'язано з високим вмістом в макромолекулах досліджуваної густинної фракції низькомолекулярних високолетких компонентів органічної маси.

Найменший показник пластометричної усадки має густинна фракція $>1,3 \text{ г/см}^3$ становить 66 мм, що пов'язано як з високим вмістом мінеральних компонентів, порівняно з іншими пробами, так і з вмістом у складі органічної маси сполук з високою молекулярною масою.

Фракції з проміжними показниками густини показали результати пластометричної усадки ~ 72 мм, які мають розкид значень ± 2 мм, що свідчить про однорідний склад проб.

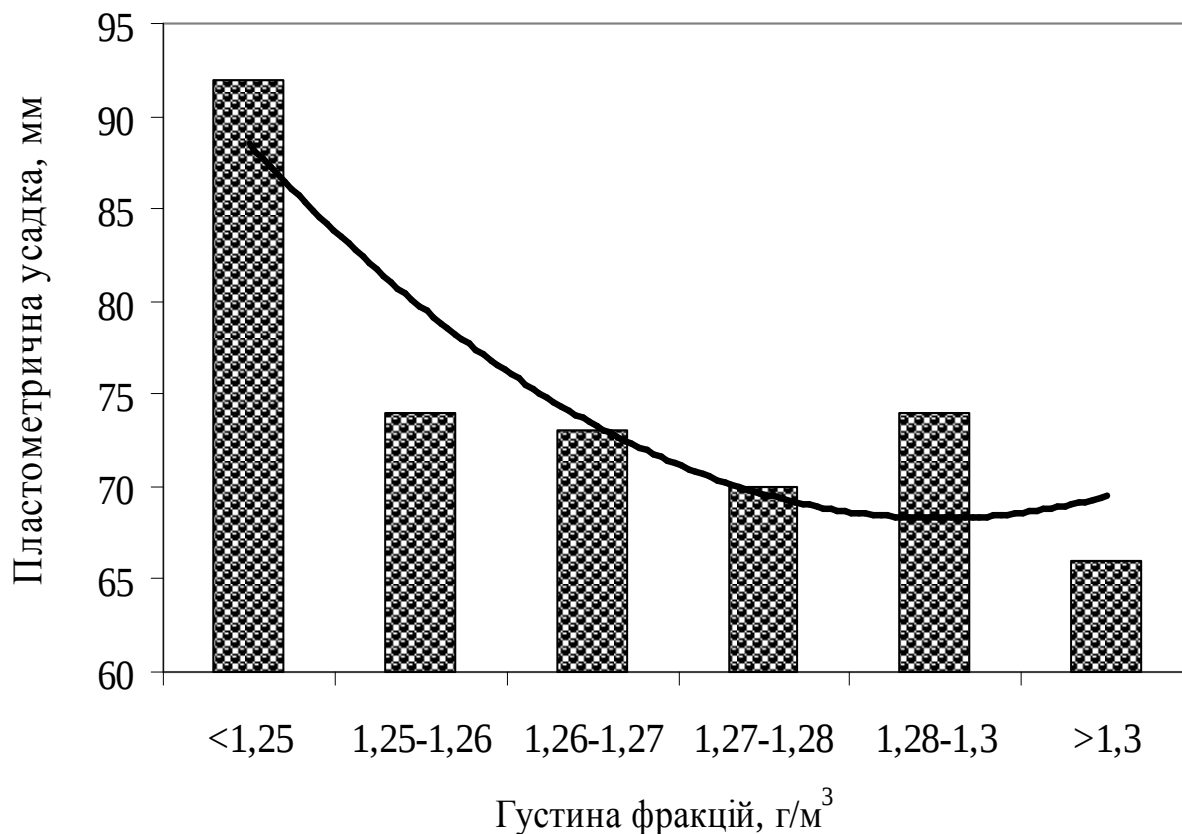


Рисунок 6.2 Зміна показника пластометричної усадки пластометричного дослідження для густинних фракцій марки ДГ

Отже, за результатами проведеного пластометричного дослідження можна виділити фракції низькометаморфізованого вугілля з густиною від $1,25 \text{ г/см}^3$ до $1,3 \text{ г/см}^3$, які мають середні показники пластометричної усадки і дещо збільшені показники товщини пластометричного шару, що, можливо, дозволить використовувати зазначені густинні фракції під час класичного процесу шарового коксування.

Для більш детального вивчення показників спікливості густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля, а також перевірки результатів попереднього дослідження під час вивчення спікливості проб вугілля додатково було проведено дослідження з визначення дилатометричних

параметрів з використанням методу ІГК-ДМетІ. Зазначений метод передбачає визначення таких показників, як індекс спучування (I_c), період спучування (P_c), а також період до початку спучування (P_p).

Після обробки отриманих результатів було побудовано гістограми. Зміну показника індексу спучування дилатометричного дослідження відтворено на гістограмі рисунка 6.3.

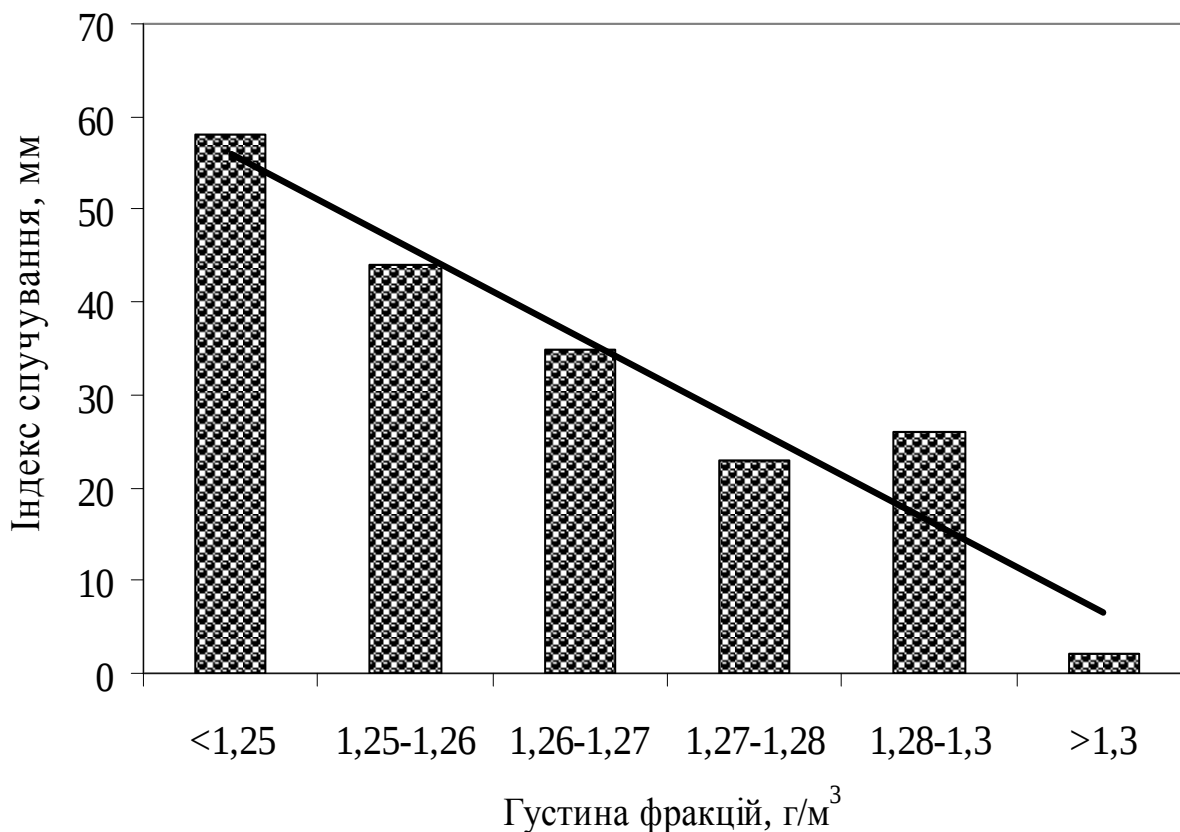


Рисунок 6.3 Зміна показника індексу спучування густинних фракцій марки ДГ

Як показують отримані результати дилатометричного дослідження індекс спучування в густинних фракціях низькометаморфізованого вугілля змінюється лінійно. Найбільший показник (58 мм) у фракції з густиною <1,25 г/см^3 , а найменший (2 мм) у найважчій фракції з густиною >1,3 г/см^3 . У решти густинних фракцій показник індексу спучування зменшується лінійно зі збільшенням густини фракцій. Зазначені результати проведеного дослідження вказують на те, що легкі густинні фракції містять у складі

органічних речовин, які формують макромолекулу, сполуки, що утворюють більшу кількість летких речовин. Зі збільшенням густини фракцій відбувається збільшення молекулярної густини умовної молекули вугілля, що відображає показник індексу спучування.

Зміну показника періоду спучування дилатометричного дослідження залежно від густини зразків вугілля зображено на гістограмі рисунка 6.4.

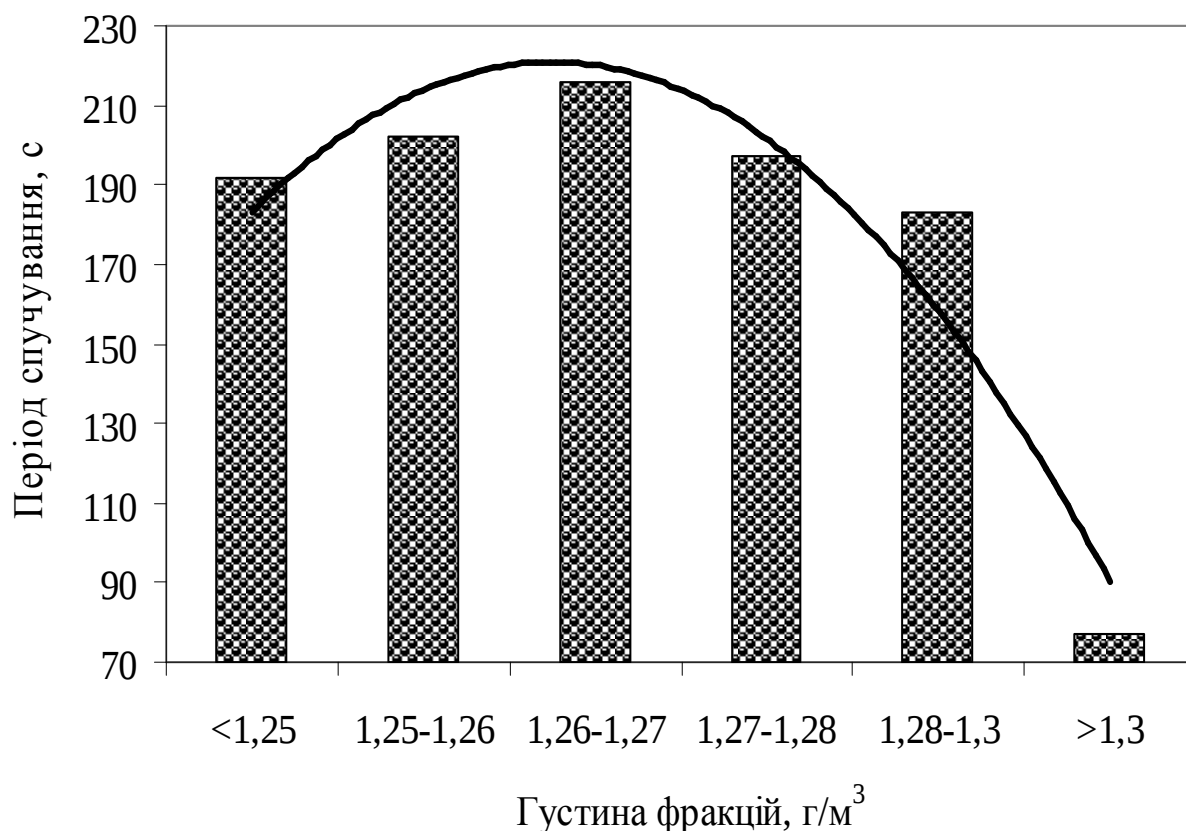


Рисунок 6.4 Зміна показника періоду спучування густинних фракцій марки ДГ

Зважаючи на те, що цей показник характеризує властивості пластичної маси, яка виділяється в результаті термічної деструкції, вважаємо за необхідне оцінювати його як найбільш важливий. Також варто зазначити, що за допомогою цього показника, можна визначити час «життя» вугільної пластичної маси, зокрема чим він вищий, тим більше є часу для змочування неспікливих компонентів термічної деструкції макромолекул в пластичній

масі. Отже, з цієї позиції і будемо інтерпретувати отримані результати за показником періоду до початку спучування.

Отримані результати (рис. 6.4) показують, що досліджуваний показник у густинних фракціях низькометаморфізованого вугілля змінюється за параболою з максимумом у густинній фракції 1,26-1,27 г/см³ і періодом 216 с. Фракції як з більшою густиною, так і з меншою мають показник періоду спучування нижчий ніж у екстремуму. Відповідно органічні речовини, що входять до складу органічної маси саме з густиною 1,26-1,27 г/см³ забезпечують більш стабільну пластичну масу.

Результати зміни показника періоду до початку спучування дилатометричного дослідження залежно від густини розглянутих густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля марки ДГ зображено на гістограмі рисунка 6.5.

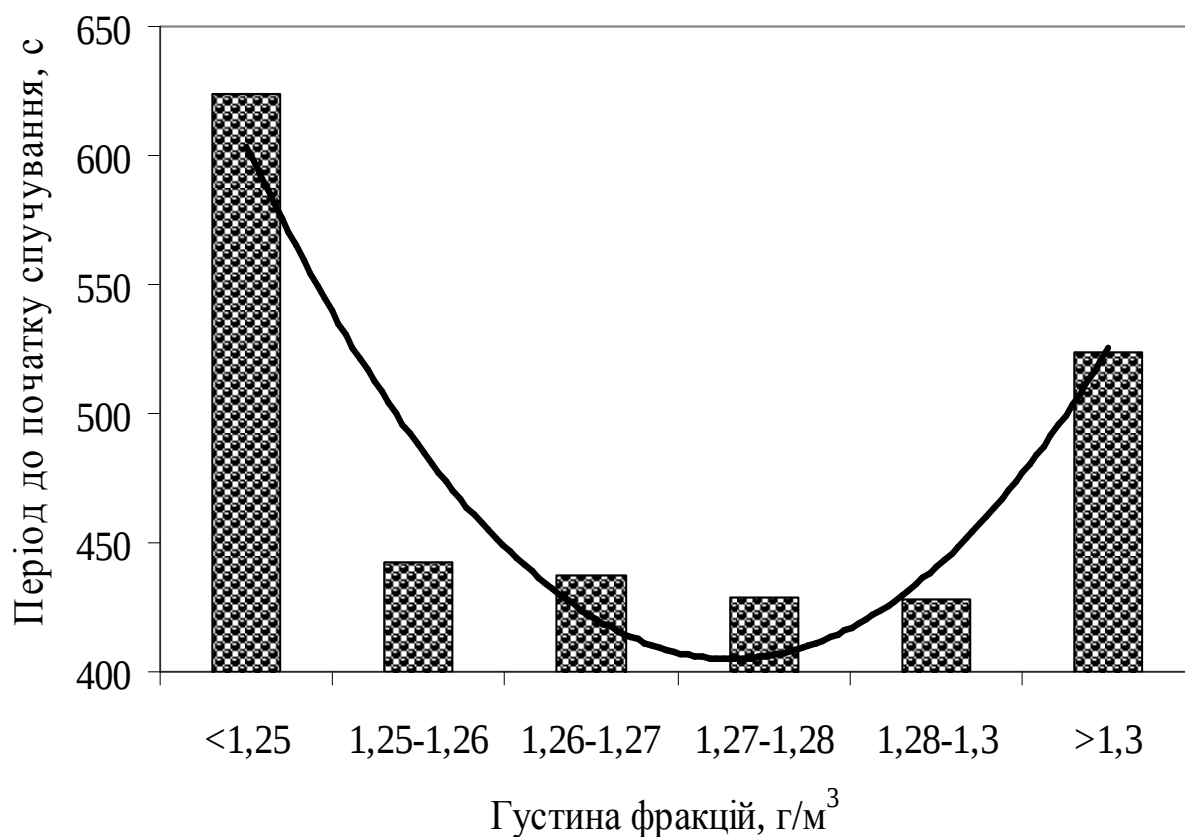


Рисунок 6.5 Зміна показника періоду до початку спучування густинних фракцій марки ДГ

Як видно з результатів дослідження, зміни періоду до початку спучування у фракцій низькометаморфізованого вугілля з різною густиною, максимальні показники мають проби з показниками $<1,25 \text{ г/см}^3$, а також $>1,3 \text{ г/см}^3$. Проміжні густинні фракції мають показники періоду до початку спучування практично ідентичні – у межах $435 \pm 7 \text{ с}$. Найкращі результати розглянутого показника зумовлені, як зазначалося в попередніх розділах, різною структурою організації вуглеводнів у макромолекулах досліджуваних густинних фракцій.

Подальші дослідження, спрямовані на вивчення особливостей перетворення густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля під час їх нагрівання, проводилися з урахуванням визначення показників спікливої здатності за методом УХІН, а також за методом Рога. Результати досліджень зображено на гістограмах рисунків 6.6, 6.7.

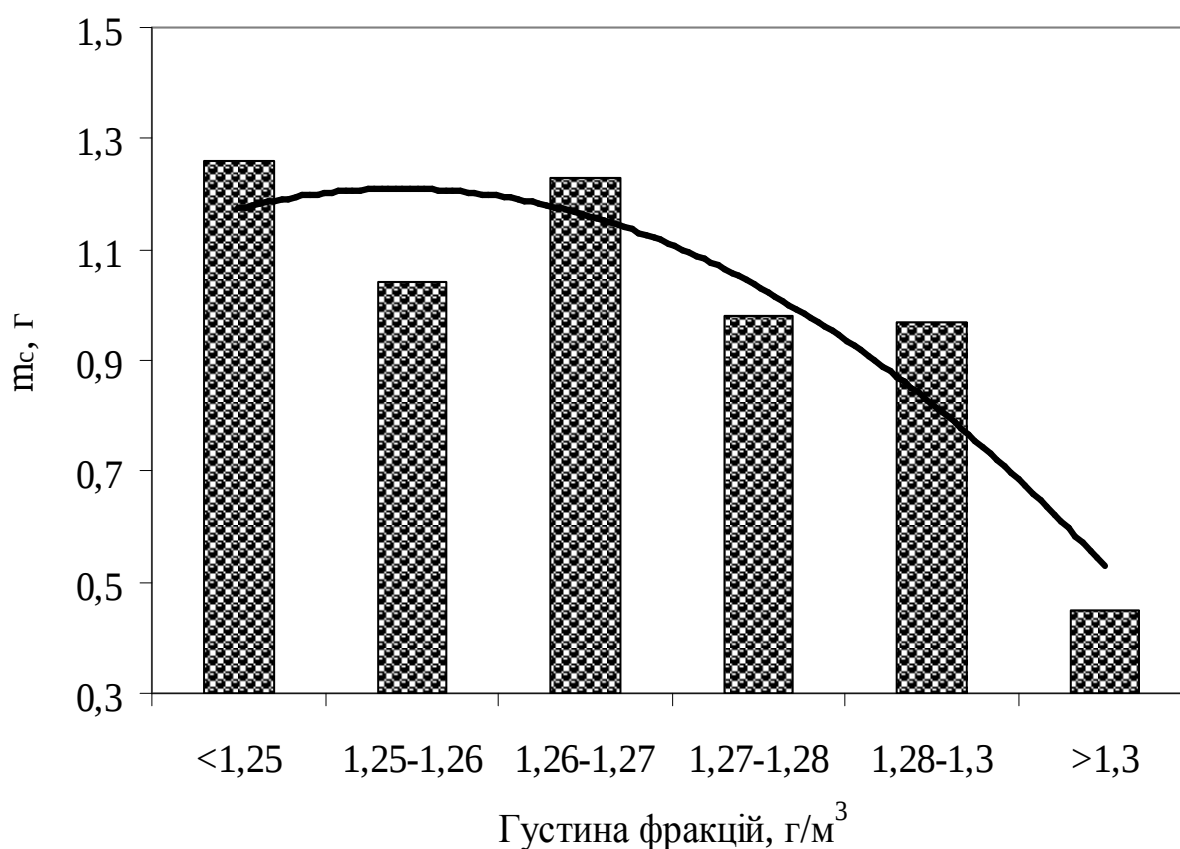


Рисунок 6.6 Зміна спікливої здатності за методом УХІН густинних фракцій вугілля марки ДГ

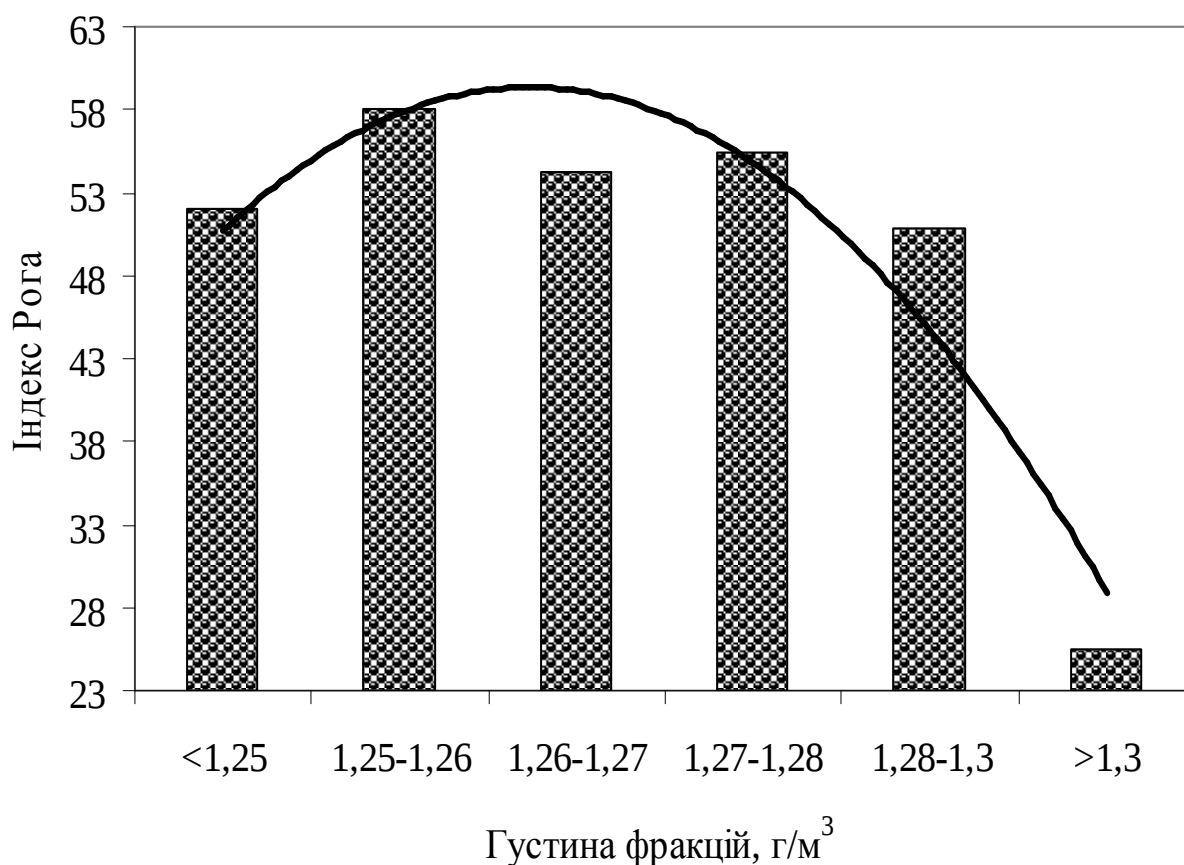


Рисунок 6.7 Зміна спікливої здатності за методом Рога густинних фракцій вугілля марки ДГ

Результати досліджень з вивчення зміни спікливої здатності густинних марок за двома методами практично ідентичні. Відмінністю отриманих результатів досліджень є показники спікливої здатності для густинної фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$. При зазначеній густині показник спікливої здатності, за методом УХІН, має найбільше значення, а за методом Рога – нижче, ніж у проміжних густинних фракціях. Отримані відмінності в результатах дослідження можуть свідчити про низьку молекулярну масу продуктів термічного піролізу вугільної речовини із зазначеною густиною.

У проміжних густинних фракціях досліджуваного низькометаморфізованого вугілля показники спікливої здатності за двома методами мають однакову тенденцію зміни результатів, що свідчить про достатню кількість та якість пластичної маси, що виділяється під час термічної деструкції.

Для повної інформації про продукти, що утворюються в результаті термічної деструкції вугільних густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля було проведено дослідження з вивчення виходу продуктів термічного розпаду у відцентровому полі за методом ХП. В результаті проведеного дослідження було отримано вміст за виходом твердого залишку (рис. 6.8), рідких нелетких речовин (рис. 6.9), а також газоподібних речовин (рис. 6.10).

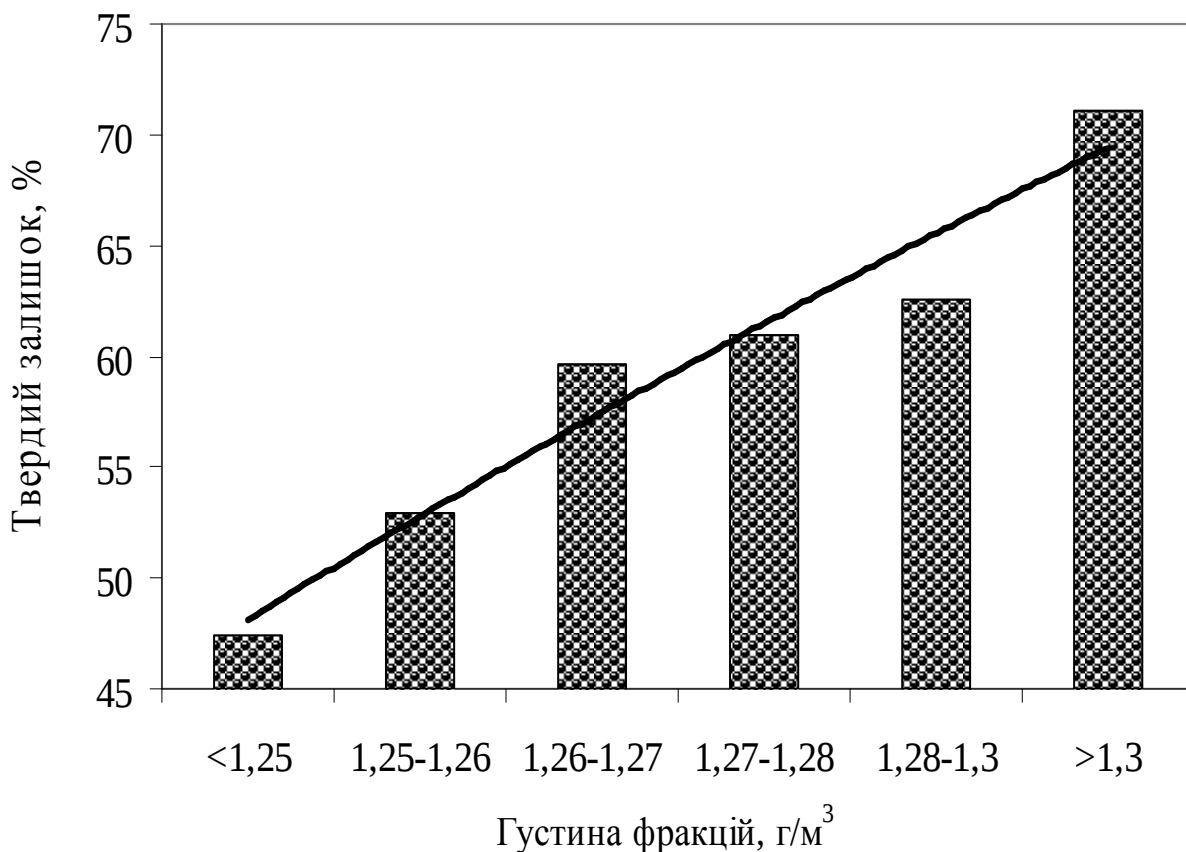


Рисунок 6.8 Вміст твердого залишку густинних фракцій вугілля марки ДГ

Результати визначення вмісту твердого нелеткого залишку, зображені на гістограмі рисунка 6.8 показують, що як і очікувалося, найменша кількість твердого залишку (47,4%) утворюється у фракції з густиною <1,25 г/см³. Фракції з великою густиною збільшують вміст твердого залишку з 52,9% у фракції 1,25-1,26 г/см до 71,1% у фракції >1,3 г/см³. Отримані дані підтверджують попередні дослідження і свідчать про зміну хімічної будови макромолекул органічної маси густинних фракцій досліджуваного вугілля.

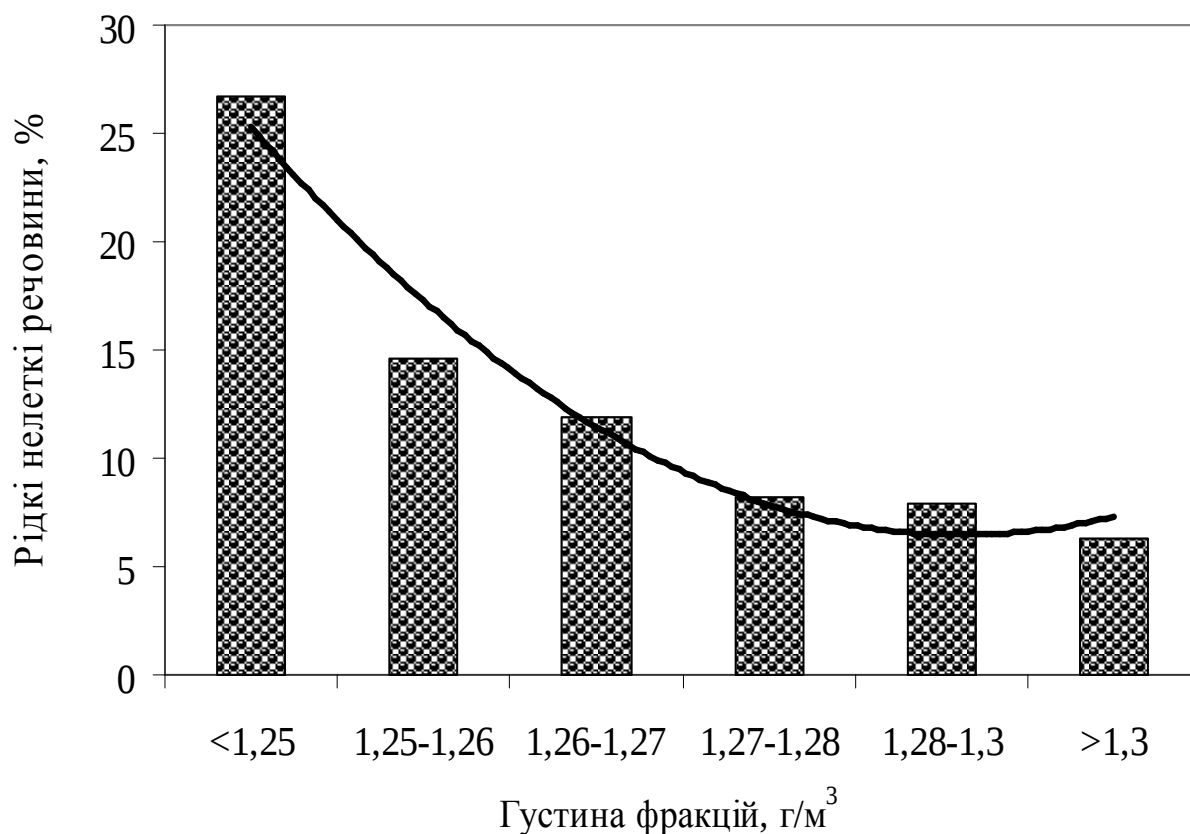


Рисунок 6.9 Вміст рідких нелетких речовин густинних фракцій вугілля марки ДГ

Вихід рідких нелетких речовин (рис. 6.9) досліджуваних густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля під час термічної деструкції змінюється за параболою. Найбільший вміст досліджуваних речовин (26,7%) виділяється у фракції з найменшою густиною. Фракція з більшою густиною (1,25-1,26 г/см³) виділяє під час термічного розпаду менше рідких речовин (14,6%), що пов'язано з більш стабільною структурою макромолекул, які входять до складу цієї проби. Густинні фракції з показниками від 1,26 до 1,3 г/см³ виділяють рідких нелетких речовин при нагріванні ~ 9% зі значеннями в межах $\pm 2,5\%$. Отже, отримані дані підтверджують раніше проведені дослідження про будову і хімічний склад макромолекул органічної маси досліджуваних проб вугілля.

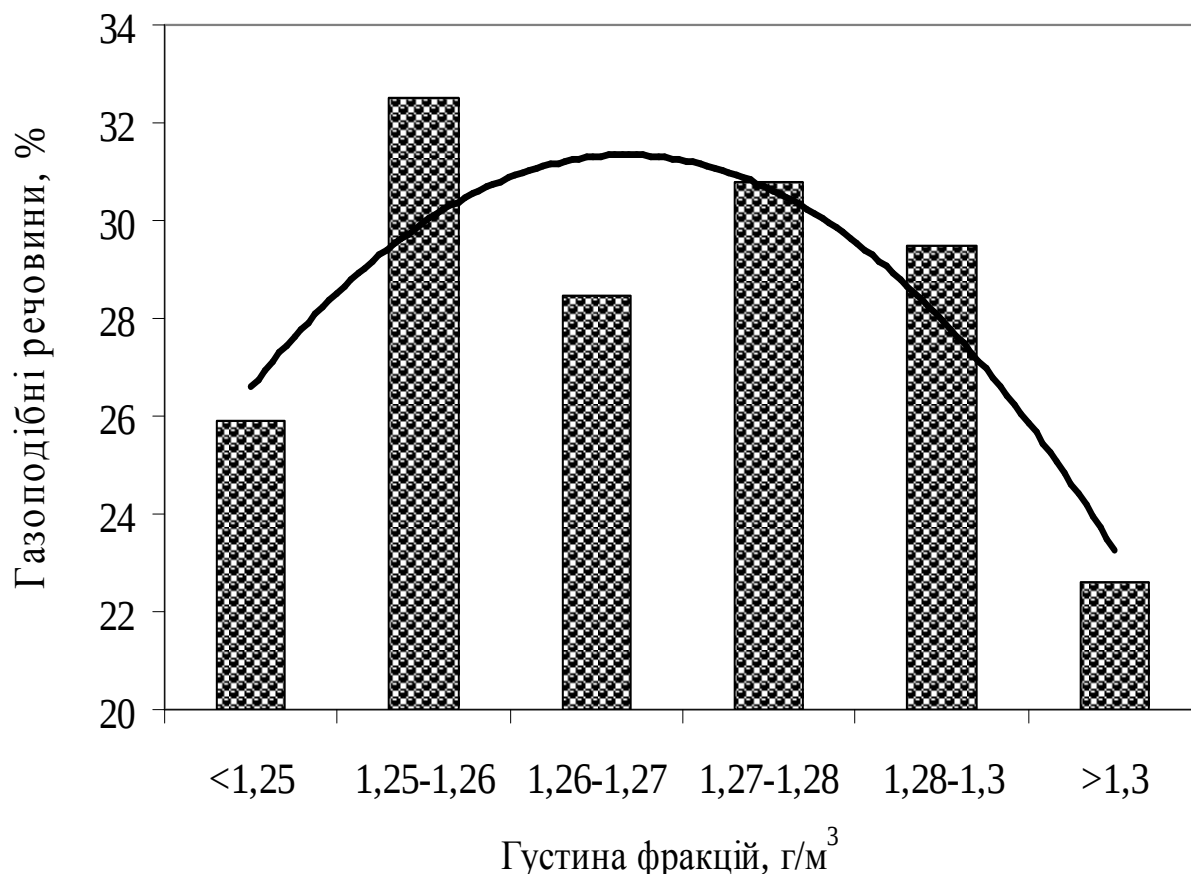


Рисунок 6.10 Вміст газоподібних речовин густинних фракцій вугілля марки ДГ

Зміна виходу газоподібних речовин у фракцій з різною густиною, як і зміна виходу рідких нелетких речовин, також має параболічний характер. Проте розподіл, на відміну від попереднього, має максимум, що відповідає густинній фракції досліджуваного низькометаморфізованого вугілля 1,25-1,26 г/см³. Тому можна припустити, що фракція з найменшою густиною (<1,25 г/см³) через нестабільну структуру при термічному розпаді утворює більшу кількість низькомолекулярних речовин, а також збільшується утворення пірогенетичної вологи.

Для підтвердження зазначеного припущення було проведено дослідження щодо визначення в густинних фракціях низькометаморфізованого вугілля зміни виходу: твердого вуглецевого

залишку (рис. 6.11), газу (рис. 6.12), смоли (рис. 6.13), а також води пірогенетичної (рис. 6.14).

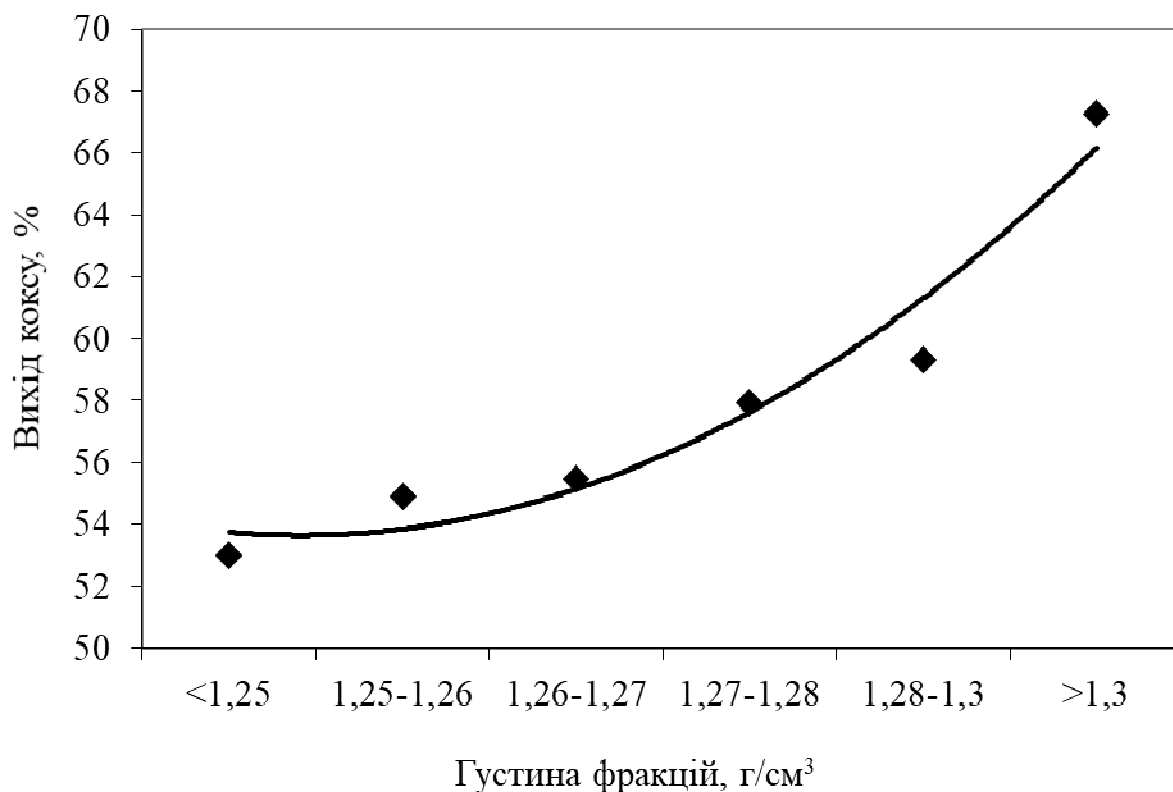


Рисунок 6.11 Зміна виходу коксу в густинних фракціях вугілля марки ДГ

Як і очікувалося, вихід коксу (рис. 6.11) збільшується зі зростанням густини фракцій досліджуваного вугілля. Найменший показник виходу твердого вуглецевого залишку (53%) у фракції низькометаморфізованого вугілля з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$, а більший вихід коксу у фракції з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Отже, структура макромолекул, що входять до складу густинних фракцій, змінюється зі зміною густини вугільних фракцій. Густинні фракції з найменшою густиною мають будову макромолекул, до складу яких входять речовини, які містять досить велику кількість аліфатичних сполук низької молекулярної маси, що при термічному впливі призводить до розриву хімічних зв'язків з утворенням низькомолекулярних сполук. Утворені

сполуки в результаті термічного піролізу залишають реакційний простір, не вступаючи в реакції поліконденсації з іншими сполуками.

За аналізом результатів решти густинних фракцій, можна констатувати, що фракції з більшою густиною містять у складі макромолекули меншу кількість аліфатичних відгалужень і збільшення густини призводить до скорочення вмісту бокових ланцюгів органічних сполук. Цей факт призводить до того, що вугільні фракції під час термічного впливу піддаються меншою мірою термічному руйнуванню, а, відповідно, у зразків з більшою густиною вихід твердого вуглецевого залишку збільшується.

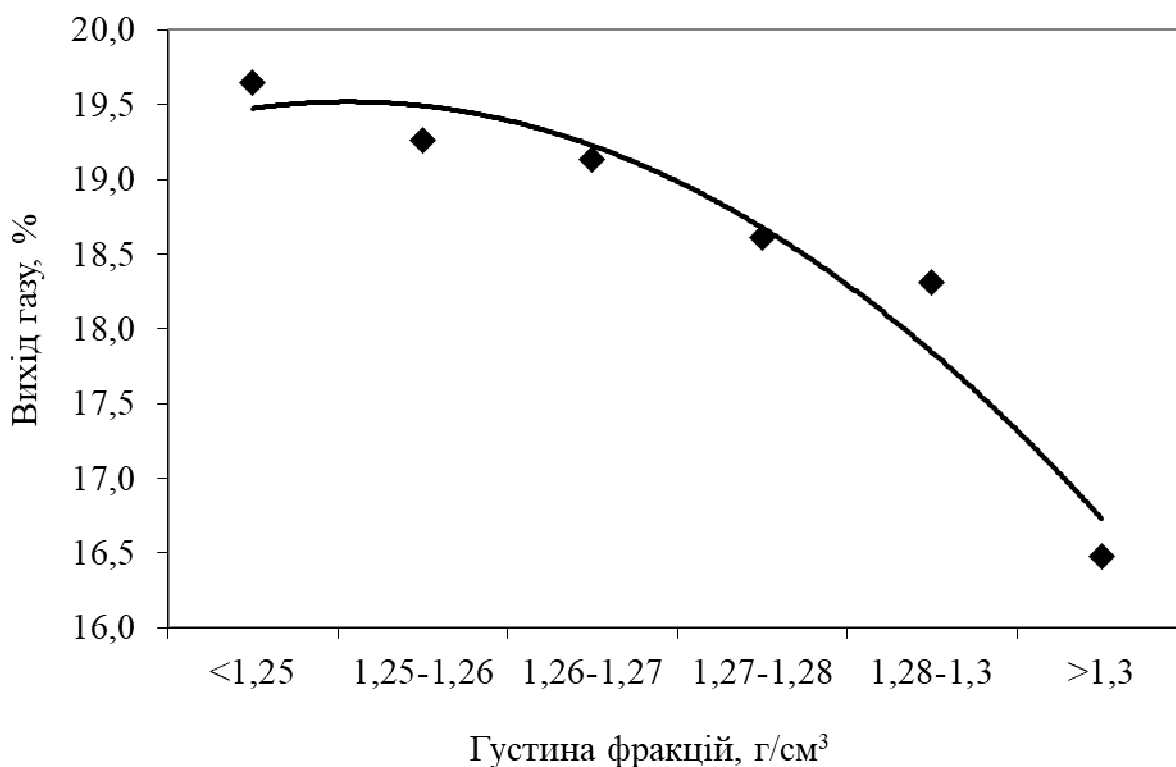


Рисунок 6.12 Зміна виходу газу в густинних фракціях вугілля марки ДГ

Результати визначення виходу газу при термічній деструкції густинних фракцій (рис. 6.12) низькометаморфізованого вугілля підтверджують висловлені припущення про хід реакцій термічного піролізу досліджуваних зразків.

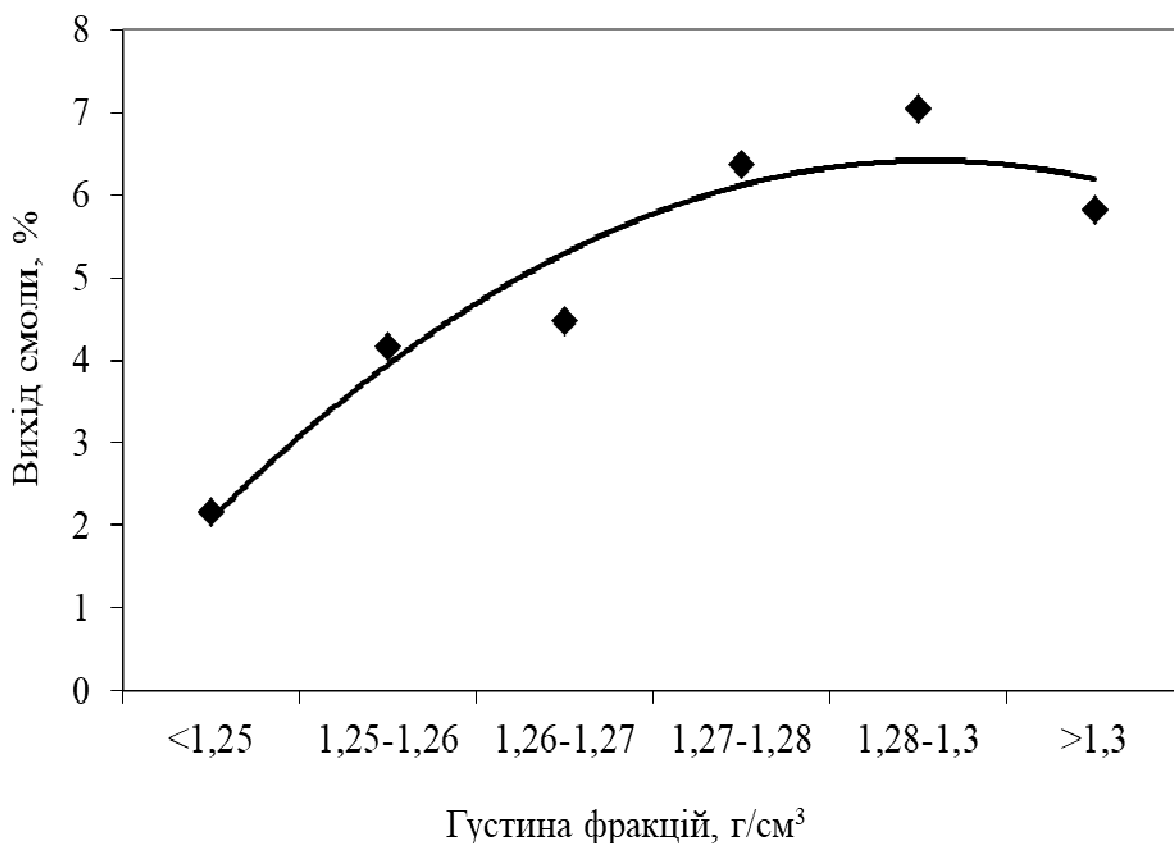


Рисунок 6.13 Зміна виходу смоли в густинних фракціях вугілля марки ДГ

Варто зазначити результати (рис. 6.13) визначення виходу смоли при термічному піролізі густинних фракцій вугілля марки ДГ. Результати проведеного дослідження доводять, що, незважаючи на досить високий вміст виходу летких речовин у густинній фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$ (48,8%), вихід смоли в результаті термічного впливу в зазначеній фракції має найменше значення (2,2%). Густинні фракції з великою густиною ($>1,25 \text{ г/см}^3$) виділяють у результаті термічного піролізу смоли $\sim 5\%$ з розкидом результатів – у межах $\pm 1,4\%$.

Також варто зазначити, що фракція досліджуваного вугілля з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$ дещо знижує вихід смоли, порівняно з попередньою густинною фракцією. Зазначені результати свідчать про підвищений вміст мінеральних компонентів, що входять до складу цієї фракції низькометаморфізованого вугілля.

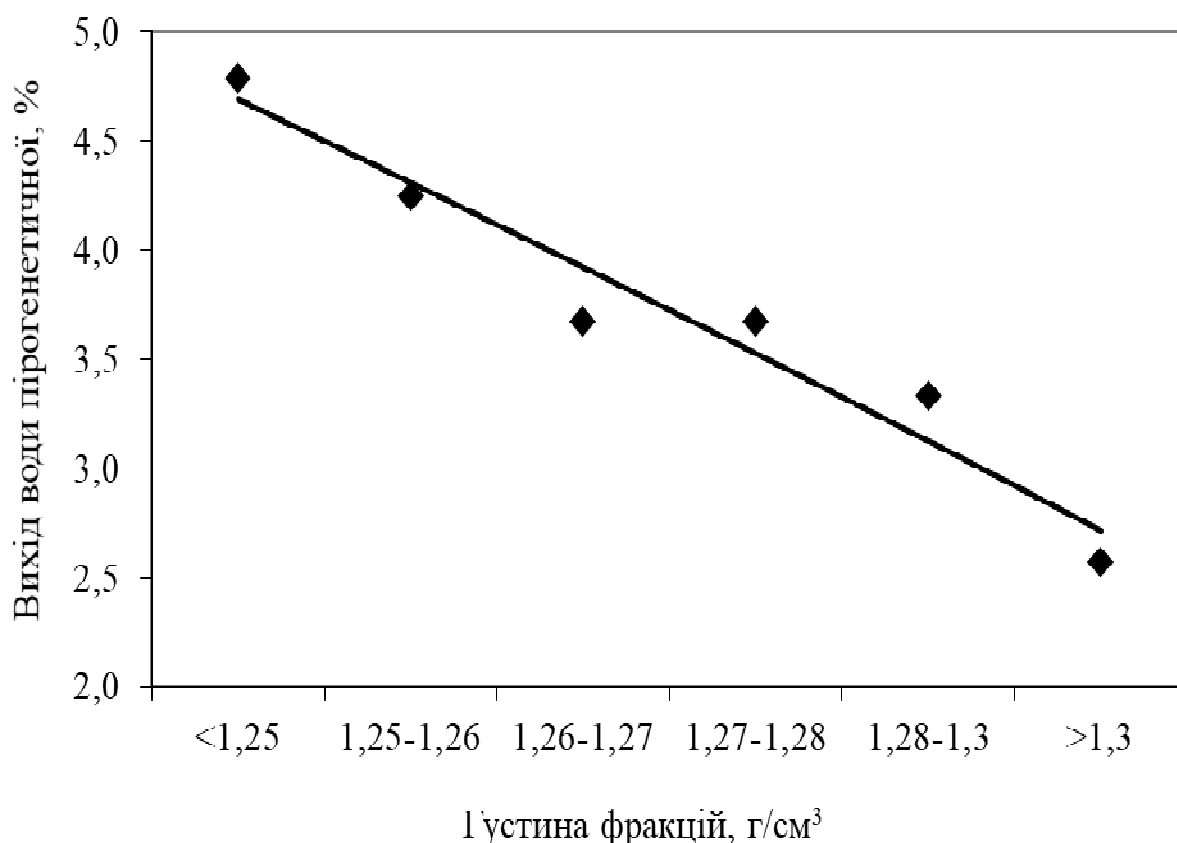


Рисунок 6.14 Зміна виходу пірогенетичної води в густинних фракціях вугілля марки ДГ

Результати дослідження з визначення зміни виходу пірогенетичної води в густинних фракціях вугілля марки ДГ після термічного впливу свідчать, що цей показник змінюється лінійно з найбільшим виходом у фракції з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$, який становить 4,8%.

Дослідження, спрямовані на вивчення виходу продуктів термічної деструкції густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля, дозволили визначити, що різні зразки проб фракцій слабкоспікливого вугілля виділяють різні кількості твердих, рідких і газоподібних продуктів. При цьому варто зазначити, що фракції з проміжними значеннями густини мають показники спікливого вугілля.

Отже, результати досліджень з вивчення особливостей перетворення густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля під час їх нагрівання

дозволили визначити, що отримані фракції в результаті термічного впливу здатні утворювати як тверді, так і рідкі, а також газоподібні речовини. Також отримані густинні фракції низькометаморфізованого вугілля мають певну спікливість і спікливу здатність, що можливо, дозволить використовувати їх у шихті для коксування як один з компонентів вугільної шихти.

6.2 Визначення можливості використання окремих фракцій слабкоспікливого вугілля в шихті для коксування [250-252]

Для прийняття рішення щодо можливості використання густинних фракцій слабкоспікливого вугілля марки ДГ у шихті для коксування і отримання необхідної якості вуглецевого відновника попередньо було проведено дослідження з вивчення хімічного складу золи досліджуваних проб вугілля. Під час аналізу отриманих результатів враховувався в окремих густинних фракціях вміст основних, а також кислих і амфотерних оксидів. Результати проведеного дослідження подано в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1

Хімічний склад золи густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля марки ДГ

№ п/п	Густина фракцій, г/см ³	Хімічний склад золи, %						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
1	< 1,25	18,00	20,14	21,30	23,40	0,40	1,10	1,20
2	1,25 – 1,26	21,10	20,54	21,20	22,40	0,40	1,10	0,80
3	1,26 – 1,27	23,20	20,64	21,14	21,87	0,40	1,20	0,30
4	1,27 – 1,28	24,10	20,70	21,90	20,10	0,40	1,10	0,40
5	1,28 – 1,3	25,30	20,75	22,40	20,00	0,40	1,20	0,30
6	> 1,3	28,00	20,81	30,92	10,87	0,40	1,30	1,10

Результати дослідження складу золи густинних фракцій (табл. 6.1) свідчать, що фракції з меншою густиною містять меншу кількість кислих оксидів (SiO_2), при цьому вміст амфотерних оксидів змінюється від 20,14% до 20,81%.

Розподіл основних оксидів неоднаковий для різних фракцій. Зокрема гематит у густинних фракціях від $1,25 \text{ г/см}^3$ до $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$ простежується практично на одному рівні ($21,52 \pm 0,38\%$), а фракції з густиною $>1,28 \text{ г/см}^3$ містять зазначений оксид у більшій кількості з максимальним значенням 30,92% у проби з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Вміст оксиду кальцію в золі густинних фракцій має дещо інший характер, ніж вміст гематиту. Зокрема зі збільшенням густини у фракцій міститься менша кількість зазначеного оксиду. Найбільша кількість (23,4%) міститься у фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$, а найменша кількість (10,87%) у фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Решта основних оксидів, що містяться в густинних фракціях низькометаморфізованого вугілля, знаходяться на одному рівні і не залежать від густини вугільних фракцій.

Для більш докладної оцінки отриманих результатів дослідження з визначення хімічного складу золи густинних фракцій слабкоспікливого вугілля марки ДГ було розраховано індекс основності золи досліджуваних проб. Для розрахунку показника індексу основності було використано відому формулу, розроблену УХІН [253]:

$$I_o = \frac{100A^d (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}{(100 - V^{daf})(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} ; \quad (6.1)$$

де: A^d – зольність досліджуваних проб, %;

V^{daf} – вихід летких речовин з проб, %;

Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 – вміст оксидів у золі досліджуваних проб, %.

Результати розрахунку індексу основності зображено у вигляді параболи на рисунку 6.15.

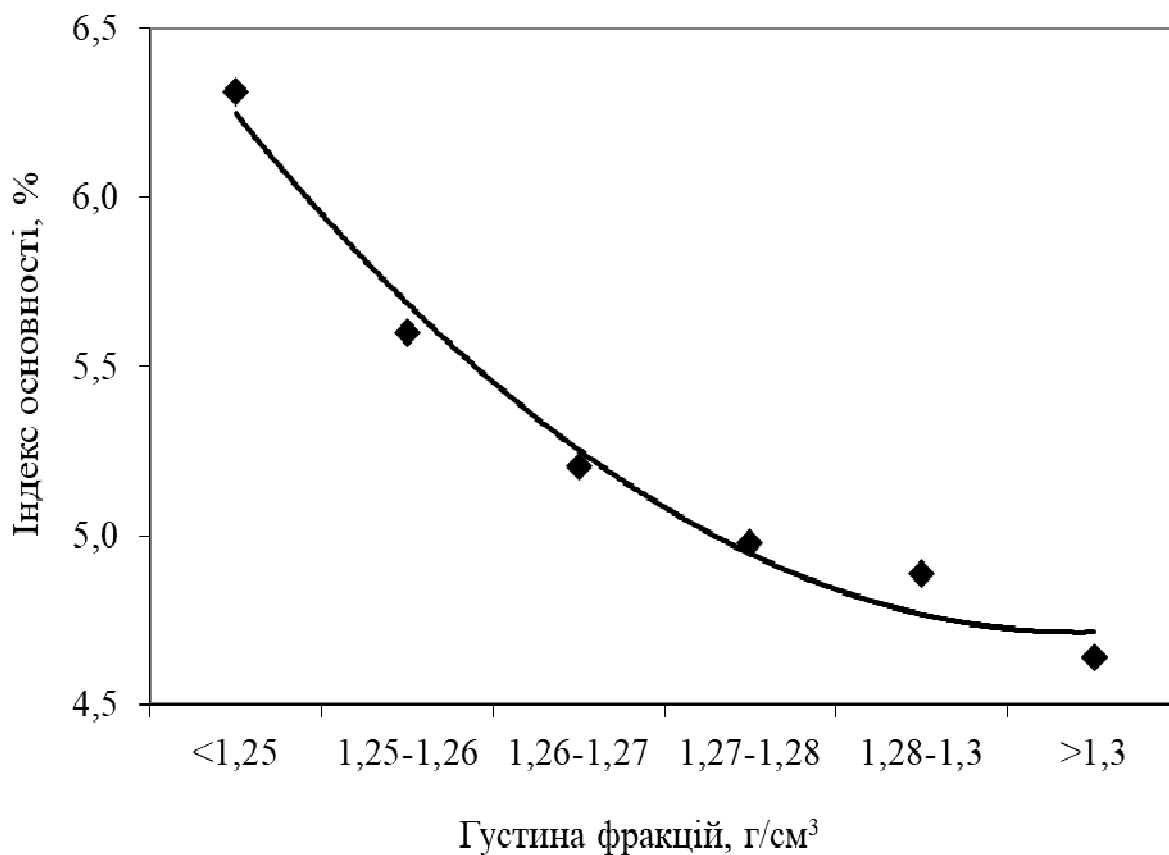


Рисунок 6.15 Зміна індексу основності золи густинних фракцій вугілля марки ДГ

Як видно з результатів розрахунку індексу основності, найбільше значення (6,31%) має густинна фракція $<1,25 \text{ г/см}^3$. Цей показник зумовлений високим вмістом основних оксидів і найменшим вмістом кислих у найменшій фракції. У фракцій з більшою густиною від фракції $1,25\text{-}1,26 \text{ г/см}^3$ до фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$ розрахований показник монотонно знижується з 5,6% до 4,64%, що пов'язано з перерозподілом вмісту в золі густинних фракцій основних і кислих оксидів. Перші зменшують свій вміст, а другі – збільшують.

Зважаючи на те, що останнім часом при складанні вугільних шихт індекс основності застосовується для попередньої оцінки отриманого коксу за показниками реакційної здатності CRI і міцності коксу після реакції CSR. Зазначену оцінку визначають шляхом розрахунку показників за рівняннями [253]:

$$CRI = 13,39 + 9,35I_o - 0,45I_o^2; \quad (6.2)$$

$$CSR = 94,23 - 1,275 \cdot CRI; \quad (6.3)$$

З розрахунків за формулами 6.2 і 6.3 було отримано дані, за якими оцінювався внесок кожної густинної фракції в результат загальної реакційної здатності і міцності коксу після реакції.

Графічно результати розрахунків реакційної здатності і міцності коксу після реакції зображено на рисунках 6.16 і 6.17.

Передбачувана розрахункова реакційна здатність коксу густинних фракцій слабкоспікливого вугілля, зображена на графіку 6.16, змінюється за певною функціональною залежністю відповідно до густини досліджуваної проби. Найбільший показник реакційної здатності відповідає густині проби низькометаморфізованого вугілля $<1,25 \text{ г/см}^3$ і становить 54,5%. Найменше значення аналізованого показника має також гранична густинна фракція, а саме з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$, що набуває значення 47,1%. Фракції слабкоспікливого вугілля мають проміжні значення за густиною, як видно з отриманої залежності, мають середній показник реакційної здатності, що становить $49,6 \pm 2\%$. Отримані результати розрахунку реакційної здатності пояснюються тим, що розрахований показник знаходиться практично в прямій залежності від показника індексу основності, що підтверджується коефіцієнтами рівняння 6.2.

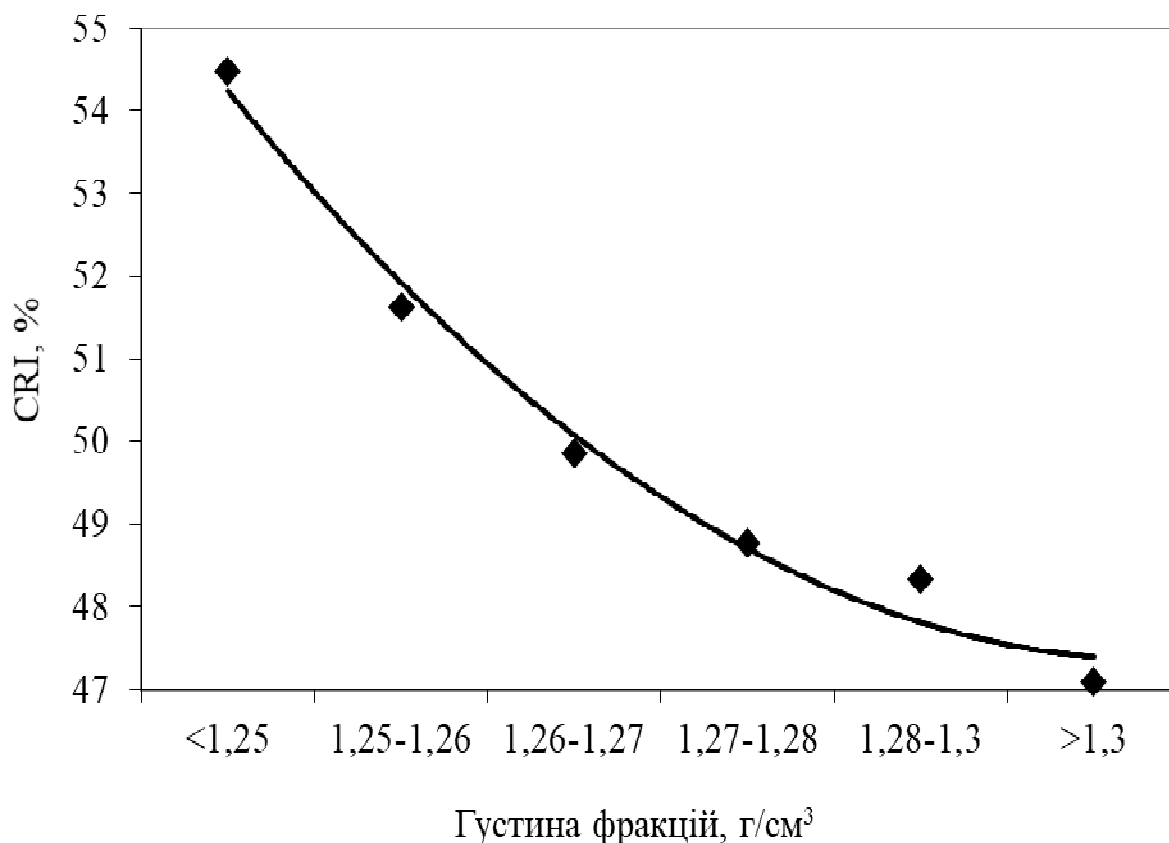


Рисунок 6.16 Зміна реакційної здатності коксу густинних фракцій вугілля марки ДГ

Зважаючи на те, що функція розподілу результатів розрахунку міцності коксу після реакції густинних фракцій слабкоспікливого вугілля є оберненою пропорційною, відповідно до рівняння 6.3, то отримані результати розрахунку показника міцності (рис. 6.17) є дзеркальним відображенням результатів розрахунку реакційної здатності (рис. 6.16) густинних фракцій.

Отже, мінімальне значення (24,8%) має фракція вугілля з мінімальною густиною, тобто $<1,25 \text{ г/см}^3$, а максимальне значення (34,2%) фракція з найбільшою густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$. Решта досліджуваних фракції має значення показника міцності коксу після реакції у межах $31 \pm 2,5\%$.

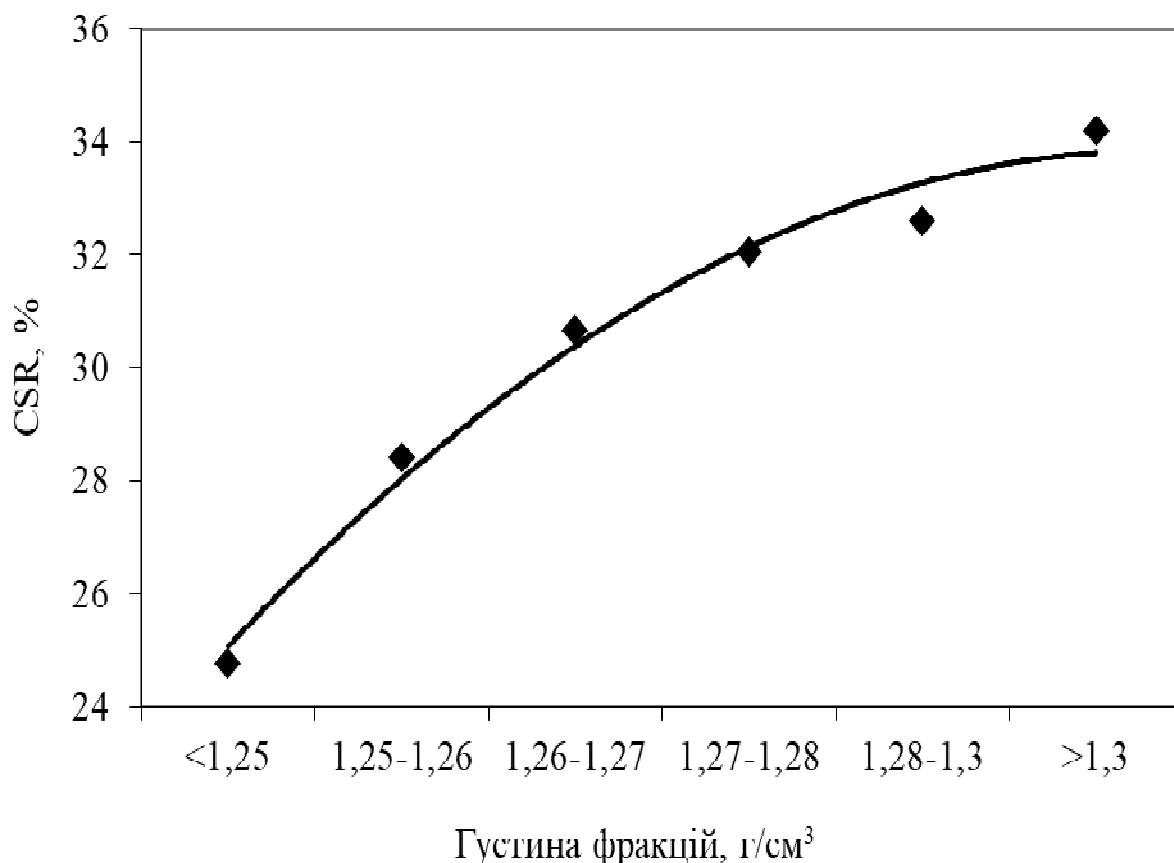


Рисунок 6.17 Зміна міцності коксу густинних фракцій вугілля марки ДГ після реакції

Отримані результати розрахунку показників реакційної здатності, а також міцності коксу після реакції дозволили визначити, що фракція з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$ у шихті для коксування буде суттєво знижувати технологічні характеристики.

Результати досліджень технологічних властивостей фракцій слабкоспікливого вугілля також дозволили виключити можливість використання в шихті для коксування фракцію з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$. Зазначена фракція практично не має пластичної маси і не здатна спікатися, а її використання в промисловості призведе до сильного спінення вугільної шихти. Тут варто зазначити, що ця фракція містить великий вміст мінеральних компонентів, які також негативно вплинуть на показники якості коксу.

Отже, у подальших дослідженнях, спрямованих на вивчення можливості використання окремих фракцій слабкоспікливого вугілля в шихті для коксування було використано виключно проміжні фракції, а саме фракції, що знаходяться в межах $1,25-1,3 \text{ г/см}^3$. Ці фракції додавали до усередненої середньо змінної шихти ПрАТ «Дніпродзержинський КХЗ» у кількості 0,5, 10 і 15%.

Передусім отримані вугільні суміші піддавалися нагріванню без доступу повітря в шахтній печі з температурою до 850°C . Нагрівання тривало 1,2 год., потім гасили водою отриманий твердий коксовий залишок, який після випаровування вологи зважували і визначали вихід твердого вуглецевого залишку залежно від вмісту у вугільній шихті домішки фракції низькометаморфізованого вугілля марки ДГ. Результати проведеного коксування подано на рисунку 6.18.

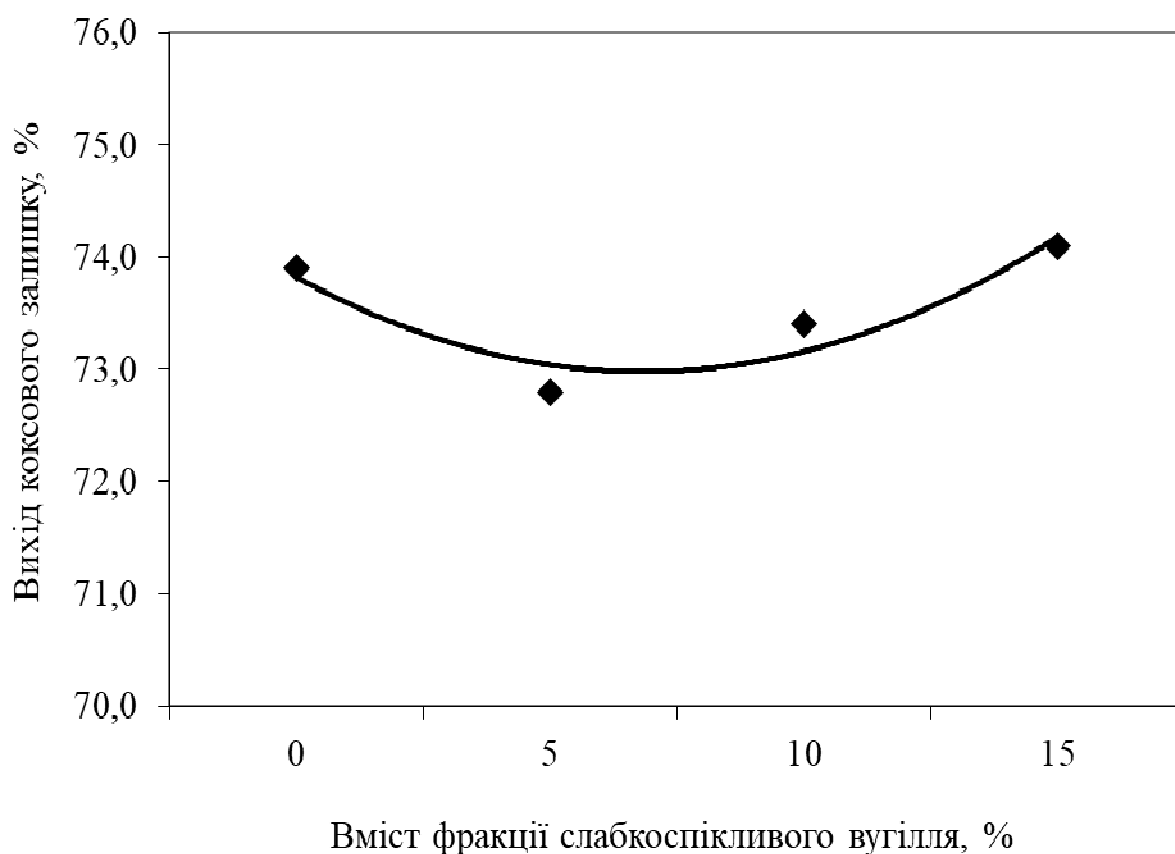


Рисунок 6.18 Вихід коксу з шихти, що містить фракції слабкоспікливого вугілля ДГ

Отримані результати лабораторного коксування показують, що додавання домішки слабкоспікливого вугілля в кількості до 15% практично не впливає на вихід твердого вуглецевого залишку. Зазначений показник – у межах $74 \pm 1\%$, що не виходить за межі проведених паралельних досліджень.

Подальші дослідження було спрямовано на визначення міцності отриманих зразків після лабораторного коксування. Передусім визначення міцності лабораторного коксу здійснювали шляхом чотириразового скидання на сталеву плиту з подальшим розсіюванням за величиною і визначенням утворених класів за розмірами. Результати проведеного дослідження, зображено на гістограмі рисунка 6.19.

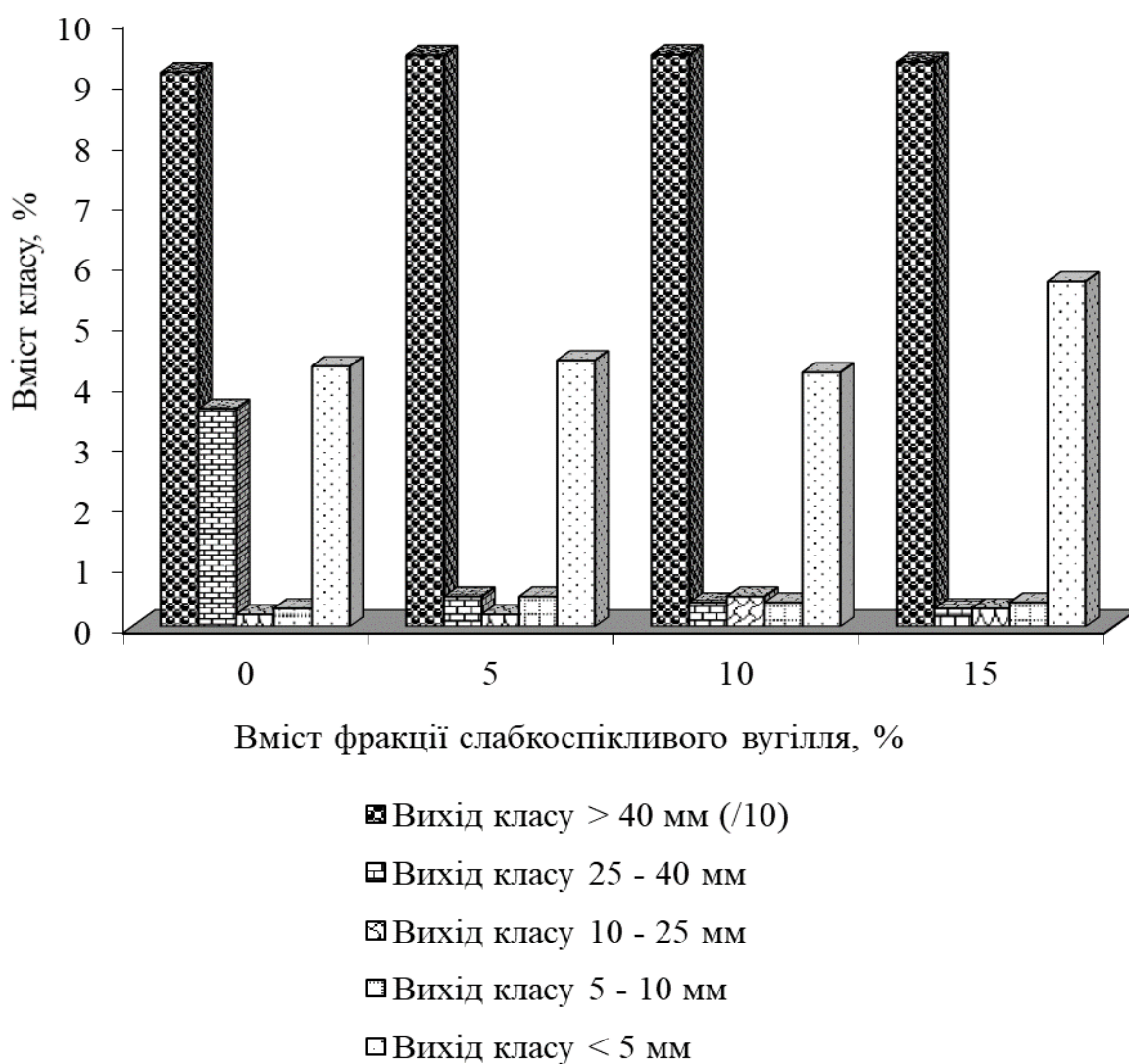


Рисунок 6.19 Визначення якості лабораторного коксу на скидання

Результати визначення міцності лабораторного коксу на скидання (рис. 6.19) показують, що додавання домішки фракції слабоспівного вугілля призводить до зміни розподілу окремоностей лабораторного коксу. Для детального розгляду й аналізу отриманих результатів було зроблено перерахунок даних, отриманих після скидання на вихід класів >25 мм, а також <10 мм. Проведений розрахунок може охарактеризувати як реалізуються тріщини лабораторного коксу, отриманого з вугільної шихти, до складу якої входить фракція слабоспівного вугілля. Результати проведеного розрахунку зображено на гістограмі рисунка 6.20. Необхідно зазначити, що для зручності подання результатів показник >25 мм було поділено на 10.

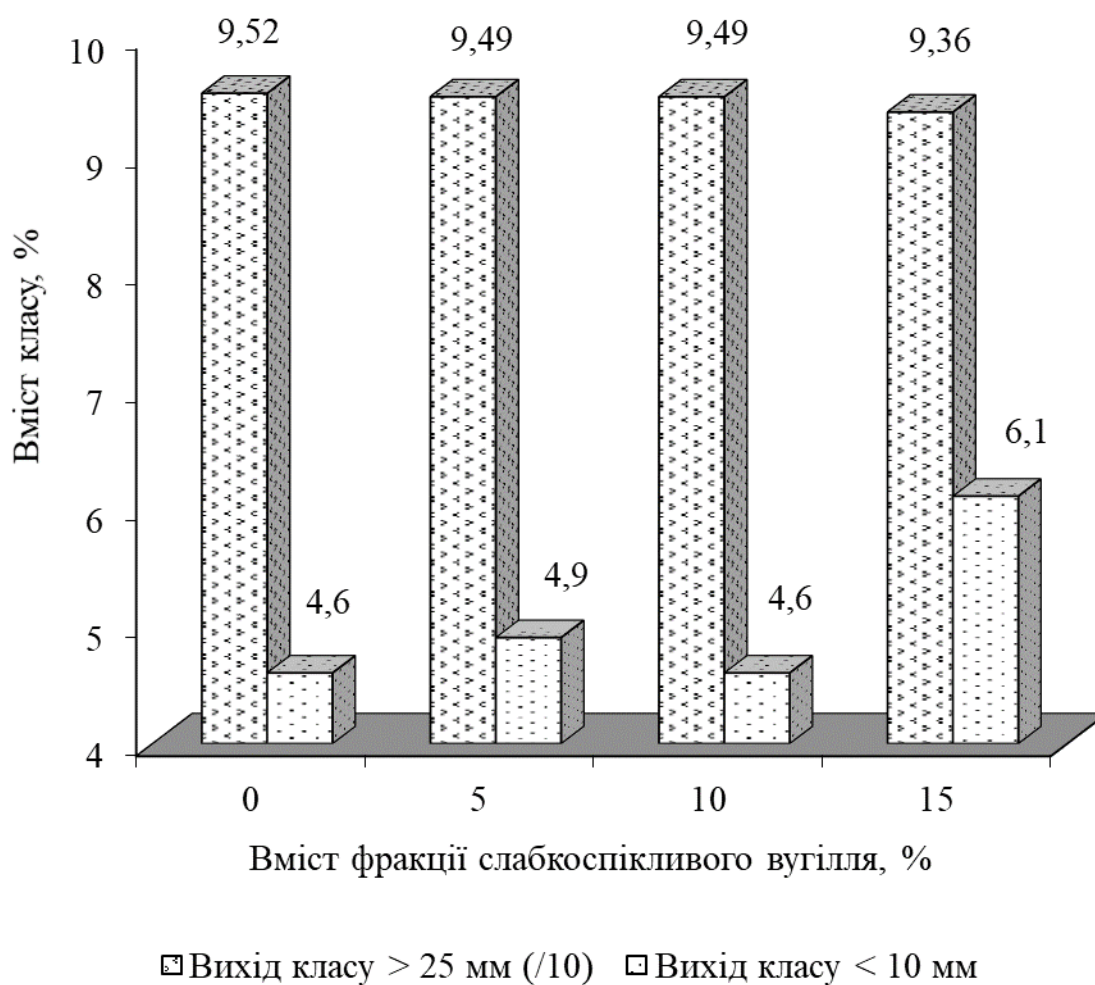


Рисунок 6.20 Визначення якості лабораторного коксу на скидання

Результати проведеного розрахунку (рис. 6.20) показують, що додавання фракції слабкоспікливого вугілля до 10% не призводить до суттєвих змін міцності лабораторного коксу на скидання, тому що вихід окремоостей >25 мм і <10 мм після скидання з додаванням до шихти до 10% густинної фракції практично не змінюється. Додавання 15% фракції слабкоспікливого вугілля до вугільної шихти призводить до того, що кокс після скидання отриманий з вказаної суміші має гірші показники, ніж попередні проби. Відбувається збільшення вмісту окремоостей <10 мм з $4,6 \div 4,9\%$ до $6,1\%$, а вихід класів >25 мм зменшується $95,2 \div 94,9\%$ до $93,6\%$.

Враховуючи незначні відмінності між отриманими усередненими даними, з метою перевірки результатів експерименту було прийнято рішення проаналізувати інтервальні оцінки результатів коксування і визначення механічних властивостей отриманих коксових залишків. Для цього було зроблено розрахунки з визначення статистичної значущості відмінності результатів дослідження механічної міцності «на скидання» лабораторного коксу, отриманого з різним додаванням густинної фракції низькометаморфізованого вугілля марки ДГ.

Для оцінки значущості відмінностей, як показник, був використаний t-критерій Стьюдента [254]:

$$\left| t_{\text{розр}} \right| \geq t_{\text{табл.а; f}} ; \quad (6.4)$$

де: $t_{\text{розр}}$ – розрахункове значення t-критерію Стьюдента;

$t_{\text{табл.а; f}}$ – табличне значення t-критерію Стьюдента.

Отримані результати розрахунку інтервальних оцінок показали, що додавання до вугільної шихти як 5%, так і 10% не впливає на показники якості отриманого лабораторного коксу, тому розраховані значення t-критерію Стьюдента менші за табличні значення. Проте додавання до вугільної шихти 15% домішки густинної фракції слабкоспікливого вугілля

призводить до того, що t-критерій Стюдента для цього інтервалу становить 5,68 для показника виходу класів коксового залишку >25 мм і 5,39 для показника виходу класів коксового залишку <5 мм. При цьому табличне значення t-критерію Стюдента при розглянутих ступенях свободи становить 3,18.

Отже, додавання до вугільної шихти густинної домішки до 10% не призводить до суттєвих змін показників виходу класів коксового залишку після скидання. Проте додавання домішки в кількості 15% призводить до значного зниження показників якості вугілля після скидання.

Подальші дослідження були спрямовані на вивчення механічних властивостей отриманих коксових залишків за показником структурної міцності (рис. 6.21).

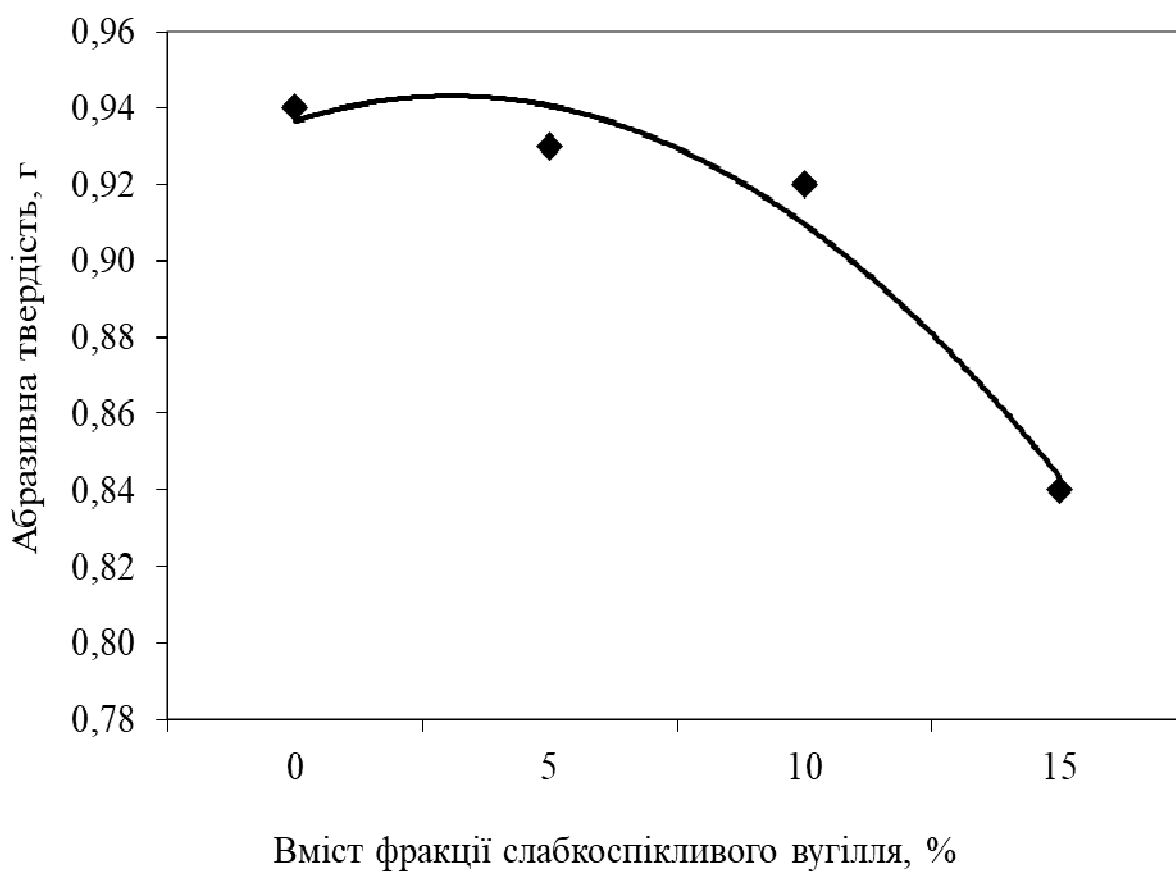


Рисунок 6.21 Визначення якості лабораторного коксу за показником структурної міцності

Результати визначення якості лабораторного коксу за показником структурної міцності, отриманого з шихти з додаванням густинної домішки низькометаморфізованого вугілля, що подано на рисунку 6.21, доводять, що додавання до 10% домішки до вугільної шихти впливає на отриманий лабораторний кокс несуттєво.

Результат дослідження показника структурної міцності з домішкою до 10% знаходиться в межах 63% з інтервалом зміни показника $\pm 1\%$. Проте додавання домішки до вугільної шихти більш ніж 10%, а саме 15% призводить до зниження показника на 7%.

Отже, додавання до вугільної шихти домішки окремої густинної фракції слабкоспікливого вугілля в кількості до 10% не призводить до появи мікротріщин у тілі вуглецевого відновника. Додавання 15% у результаті термічного піролізу через домішки, що неможливо вилучити шляхом густинного фракціонування, спричиняє появу мікротріщин у тілі коксу на макроструктурному рівні.

Отримані результати визначення механічних властивостей після додавання домішки густинної фракції дозволили визначити, що в шихті для коксування можна використовувати домішку в кількості до 10%, а додавання до вугільної шихти 15% призводить до зниження механічних властивостей вуглецевого відновника.

Проте для визначення структури отриманих коксових залишків необхідно провести дослідження з визначення абразивної твердості, що допоможе оцінити вплив доданої домішки густинної фракції слабкоспікливого вугілля на структуру і впорядкованість макромолекул, що утворюють твердий вуглецевий залишок.

Результати визначення якості лабораторного коксу за показником абразивної твердості подано на рисунку 6.22.

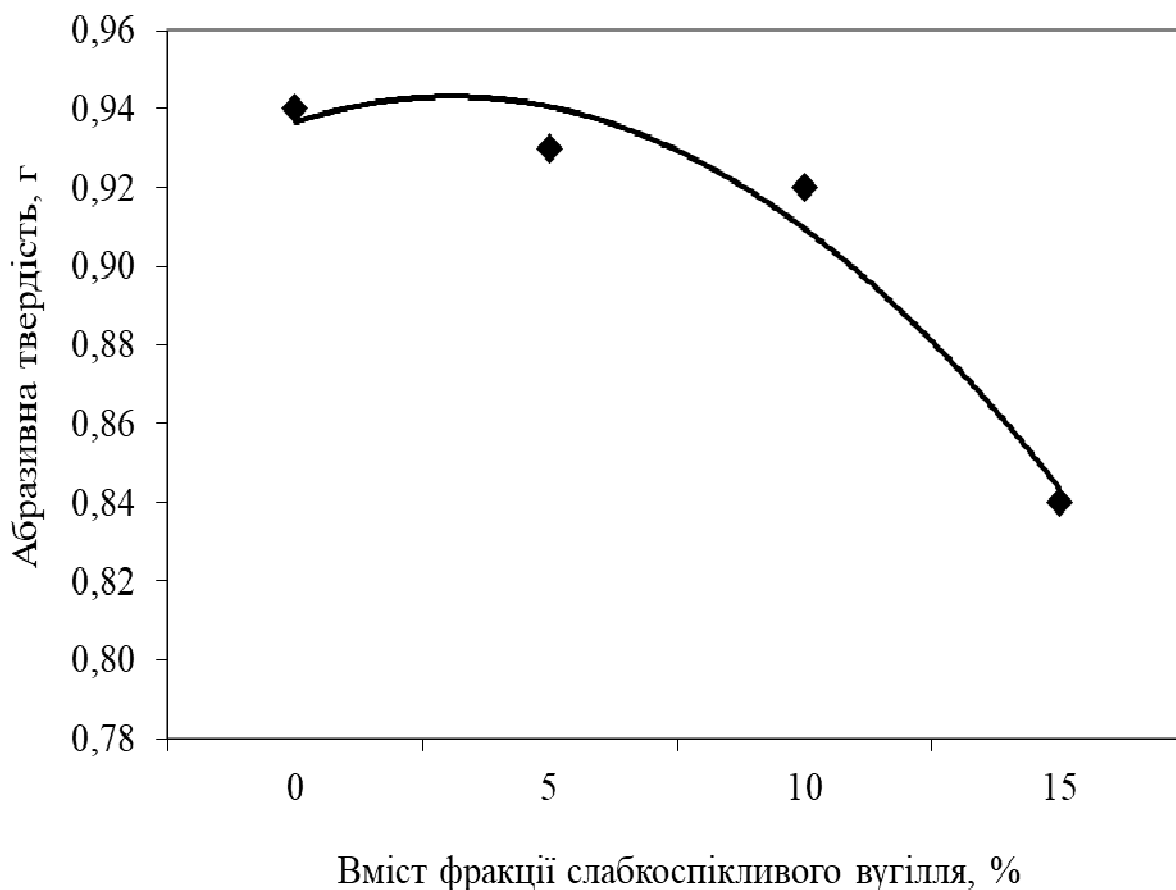


Рисунок 6.22 Визначення якості лабораторного коксу за показником абразивної твердості

Результати визначення впливу домішки густинної фракції низькометаморфізованого вугілля до вугільної шихті на показники абразивної твердості, як і попередні результати визначення механічних властивостей, дозволили визначити, що додавання до 10% домішки не призводить до погіршення властивостей лабораторного коксу. Збільшення вмісту у вугільній шихті густинної фракції низькометаморфізованого вугілля до 15% призводить до значного погіршення якісних показників.

Отримані результати проведених досліджень дозволяють стверджувати, що без погіршення якості вуглецевого відновника можна використовувати фракції низькометаморфізованого вугілля з густиною 1,25-1,3 г/см³ у кількості до 10%.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

1. За результатами дослідження зміни спікливості у фракцій низькометаморфізованого вугілля різної густини максимальні показники мають проби з показниками $<1,25 \text{ г/см}^3$, а також $>1,3 \text{ г/см}^3$. Проміжні густинні фракції мають прийнятні показники спікливості. Найкращі результати розглянутого показника зумовлені, як було висвітлено в попередніх розділах, різною структурою організації вуглеводнів у макромолекулах досліджуваних густинних фракцій.

2. Дослідження, спрямовані на вивчення виходу продуктів термічної деструкції густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля, дозволили визначити, що різні зразки проб фракцій слабкоспікливого вугілля виділяють різну кількість твердих, рідких і газоподібних продуктів. При цьому необхідно зазначити, що фракції з проміжними значеннями густини мають показники спікливого вугілля.

3. Результати досліджень з вивчення особливостей перетворення густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля під час їх нагрівання дозволили визначити, що отримані фракції в результаті термічного впливу здатні утворювати як тверді, так і рідкі, а також газоподібні речовини. Також отримані густинні фракції низькометаморфізованого вугілля мають певну спікливість і спікливу здатність, що можливо, дозволить використовувати їх у шихті для коксування як один з компонентів вугільної шихти.

4. Результати дослідження складу золи густинних фракцій доводять, що фракції з меншою густиною містять меншу кількість кислих оксидів (SiO_2), при цьому вміст амфотерних оксидів змінюється від 20,14% до 20,81%.

5. Розподіл основних оксидів неоднаковий для різних фракцій. Зокрема гематит у густинних фракціях від $1,25 \text{ г/см}^3$ до $1,27\text{-}1,28 \text{ г/см}^3$ знаходиться практично на одному рівні ($21,52 \pm 0,38\%$), а фракції з густиною $>1,28 \text{ г/см}^3$

містять зазначений оксид у більшій кількості з максимальним значенням 30,92% у пробі з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$.

6. За результатами розрахунку індексу основності найбільше значення (6,31%) має густинна фракція $<1,25 \text{ г/см}^3$. Цей показник зумовлений високим вмістом основних оксидів і найменшим вмістом кислих у найменшій фракції. У фракцій з більшою густиною – від фракції $1,25\text{--}1,26 \text{ г/см}^3$ до фракції $>1,3 \text{ г/см}^3$, розрахований показник монотонно знижується з 5,6% до 4,64%, що пов'язано з перерозподілом вмісту в золі густинних фракцій основних і кислих оксидів. Перші знижують свій вміст, а другі – збільшують.

7. Отримані результати розрахунку показників реакційної здатності, а також міцності коксу після реакції дозволили визначити, що фракція з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$ у шихті для коксування буде суттєво знижувати технологічні характеристики.

8. Результати досліджень технологічних властивостей фракцій слабкоспікливого вугілля також дозволили виключити можливість використання в шихті для коксування фракцію з густиною $>1,3 \text{ г/см}^3$. Зазначена фракція практично не має пластичної маси і не здатна спікатися, тому її використання в промисловості призведе до сильного спінення вугільної шихти. Необхідно зазначити, що ця фракція має великий вміст мінеральних компонентів, які також негативно впливатимуть на показники якості коксу.

9. Результати розрахунку інтервальних оцінок доводять, що додавання до вугільної шихти як 5%, так і 10% не впливає на показники якості отриманих зразків лабораторного коксу, оскільки розраховані значення t-критерію Стюдента менші за табличні значення. Проте додавання до вугільної шихти 15% домішки густинної фракції слабкоспікливого вугілля призводить до того, що t-критерій Стюдента для цього інтервалу складає 5,68 для показника виходу класів коксового залишку $>25 \text{ мм}$ і 5,39 для показника виходу класів коксового залишку $<5 \text{ мм}$. При цьому табличне

значення t-критерію Стьюдента при розглянутих ступенях свободи складає 3,18.

10. Отримані результати проведених досліджень дозволяють стверджувати, що без погіршення якості вуглецевого відновника можна використовувати фракції низькометаморфізованого вугілля з густиною 1,25-1,3 г/см³ у кількості до 10%.

РОЗДІЛ 7

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИРОБНИЦТВА КОКСУ З ВИКОРИСТАННЯМ ГУСТИННОЇ ФРАКЦІЇ СЛАБКСПІКЛИВОГО ВУГІЛЛЯ В ШИХТІ ДЛЯ КОКСУВАННЯ

Проведені дослідження з вивчення структури і властивостей густинних фракцій слабкоспікливого низькометаморфізованого вугілля дозволяють стверджувати про можливість використання окремих фракцій вугілля марки ДГ у шихті для коксування і отримання металургійного коксу із заданими властивостями.

Отже, результати з вивчення структури окремих густинних фракцій як добреспікливого, так слабкоспікливого вугілля, а також отриманих даних з вивчення можливості використання окремих фракцій слабкоспікливого вугілля в шихті для коксування дозволяють провести оптимізацію складу вугільних шихт, що містять густинну фракцію слабкоспікливого вугілля для отримання необхідних властивостей металургійного коксу.

Зважаючи на те, що пропонований метод розширення сировинної бази коксування передбачає використання лише окремої фракцію слабкоспікливого вугілля, у цьому розділі здійснена розробка технологічних рекомендацій, що дозволять виділяти зазначену фракцію із загального масиву вугілля марки ДГ. На підставі розроблених рекомендацій можливе створення технологічних параметрів з впровадження в технологічні процеси збагачення рядового вугілля з отриманням окремих густинних фракцій, а, відповідно, і раціонального використання слабкоспікливого вугілля.

Для економічної оцінки запропонованого методу розширення сировинної бази коксування, у цьому розділі було зроблено розрахунок собівартості вугільної шихти, до складу якої входить густинна фракція слабкоспікливого вугілля марки ДГ.

7.1 Оптимізація складу коксованих сумішей з вмістом концентрату слабкоспікливого вугілля для отримання коксу заданих властивостей [255, 256]

Розробка рекомендацій щодо оптимізації коксованих сумішей, що містять густинну фракцію слабкоспікливого вугілля проводилася на підставі результатів досліджень [257], де автор цієї дисертаційної роботи був керівником.

Для опису характеру впливу домішки густинної фракції слабкоспікливого вугілля на якісні показники вуглецевого відновника було використано математичний метод планування експерименту центральне ортогональне планування.

Як фактори використовували:

X_1 – вміст домішки густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ. Інтервал варіювання використовували 5% з нульовим рівнем фактору 10%;

X_2 – гранулометричний склад доданої домішки густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ, при цьому кількісну оцінку гранулометричного складу як фактору використовували вміст у фракції частинок <3 мм. Інтервал варіювання цього фактору становить 10% з нульовим рівнем фактору 80%.

Як параметри оптимізації були обрані показники якості попередньо отриманого лабораторного коксу. Для кількісної оцінки параметрів оптимізації брали такі показники:

Y_1 – структурна міцність лабораторного коксу, %. Цей показник використовувався для оцінки впливу домішки густинної фракції на показники тріщинуватості отриманого лабораторного коксу, при цьому він опосередковано оцінює макроструктуру.

Y_2 – абразивна твердість за Гінсбургом, г. Зазначений параметр оптимізації використовувався для оцінки щільності упаковки та орієнтації

блоків вуглеводнів на мікромолекулярному рівні, що дає можливість оцінити вплив домішки густинної фракції слабкоспікливого вугілля на мікроструктуру вуглецевого залишку;

Y_3 – горючість лабораторного коксу, г/с. Цей показник використовувався як непрямий показник оцінки реакційної здатності лабораторного коксу. При цьому як кількісну оцінку зазначеного параметра оптимізації використовували розраховану швидкість втрати маси зразка лабораторного коксу, нагрітого до 500 °С на ділянці інтенсивного горіння.

За результатами центрального ортогонального планування були отримані статистичні моделі. Практично всі вільні члени рівнянь виявилися значущими, оскільки розрахункове значення t-критерію Стьюдента показали значення вище табличного. Незначущими були лише вільні члени рівняння, що оцінювали взаємний вплив факторів для першого і другого параметра оптимізації.

Отже, рівняння регресії мають вигляд:

– для першого параметра оптимізації, структурної міцності;

$$Y_1 = 61,36 - 2,87X_1 + 1,08X_2 - 2,54X_1^2 + 0,58X_2^2; \quad (7.1)$$

– для другого параметра оптимізації, абразивної твердості;

$$Y_2 = 0,97 - 0,043X_1 + 0,017X_2 - 0,042X_1^2 + 0,015X_2^2; \quad (7.2)$$

– для третього параметра оптимізації, горючості;

$$Y_3 = 0,024 + 0,0033X_1 - 0,0013X_2 - 0,0007X_1X_2 + \\ + 0,0025X_1^2 + 0,0024X_2^2; \quad (7.3)$$

Отримані рівняння регресії є адекватними, оскільки розрахункові значення критерію Фішера мають значення більше табличного значення критерію Фішера (6,256).

Розрахункові значення критерію Фішера склали:

$$F_p = 0,73; (Y_1) \quad (7.4)$$

$$F_p = 0,22; (Y_2); \quad (7.5)$$

$$F_p = 0,34; (Y_3); \quad (7.6)$$

Підставивши значення факторів в отримані статистичні моделі, було отримано графічне зображення поверхонь (рис. 7.1-7.3), що дозволяють оцінити оптимальні зони впливу факторів на параметри оптимізації.

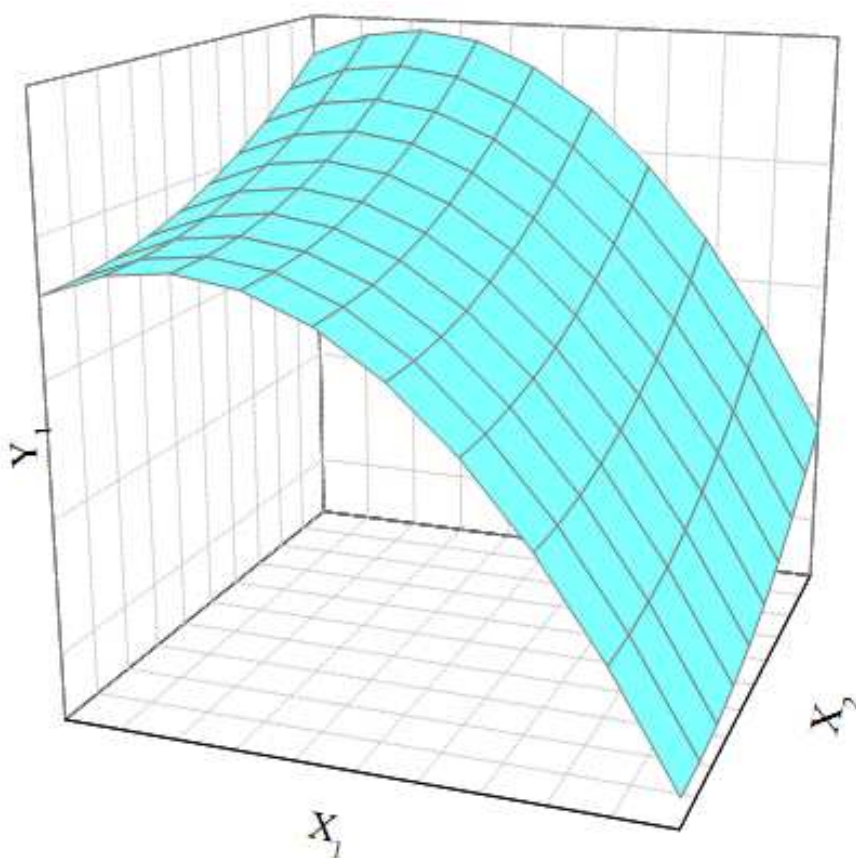


Рисунок 7.1 Поверхня відгуку «структурна міцність»

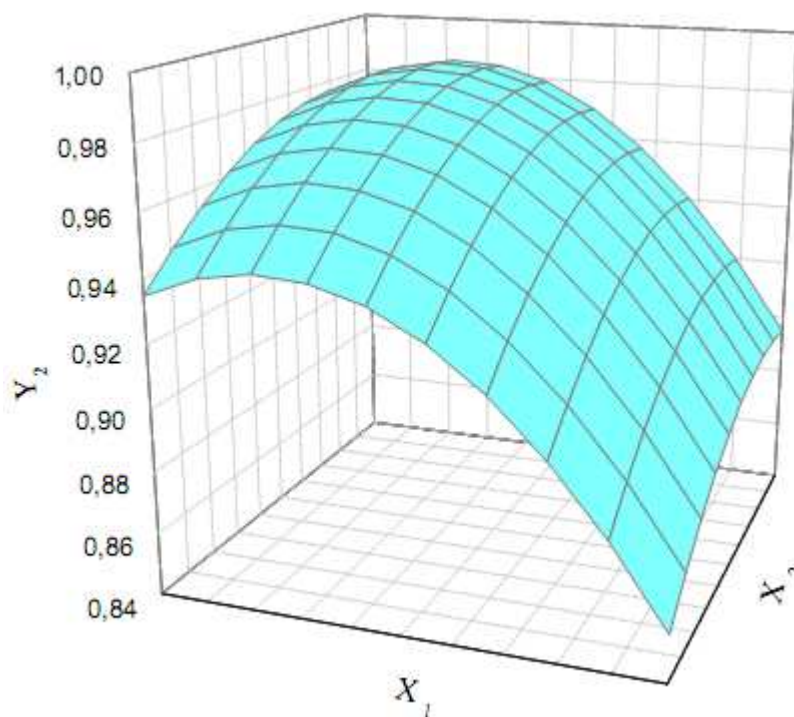


Рисунок 7.2 Поверхня відгуку «абразивна твердість»

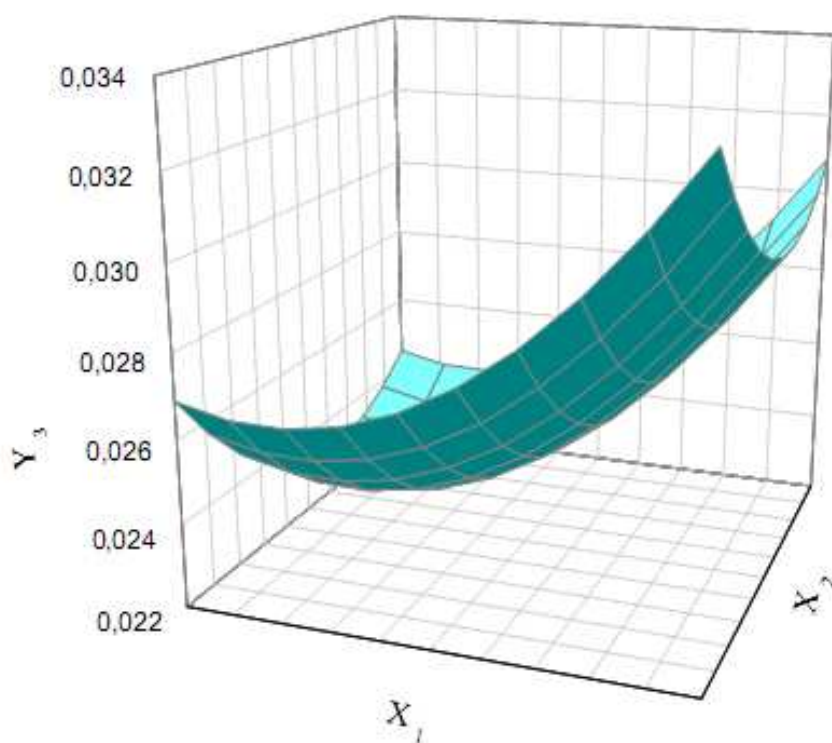


Рисунок 7.3 Поверхня відгуку «горючість»

Аналіз отриманих поверхонь відгуку унаочнює вплив двох факторів на параметри оптимізації. Але отримані поверхні не дозволяють повною мірою

оцінити оптимальні зони, що задовольняють одночасно три параметри оптимізації.

Тому було прийнято рішення провести багатокритеріальну оптимізацію [258]. За допомогою цього методу можна оцінити зону оптимальних значень, що одночасно задовольнить три параметри оптимізації.

Далі, для зручності використання отриманих моделей і адекватної інтерпретації результатів оптимізації рівняння 7.1-7.3 були переведені в натуральний вигляд, де параметр оптимізації (X_1) – вміст домішки густинної фракції вугілля марки ДГ у вугільній шихті, позначений у вигляді змінної V ; а параметр оптимізації (X_2) – гранулометричний склад густинної фракції вугілля марки ДГ у вугільній шихті, позначений у вигляді змінної G .

Отже, підставивши запропоновані змінні, а також подавши рівняння у вигляді функцій, що залежать від змінних, було спрощено вираз рівняння, відповідно отримані вирази матимуть вигляд:

для параметра оптимізації «Структурна міцність»

$$F_1(V, G) = 85,42 + 1,46V - 0,84G - 0,11V^2 + 5,8 \cdot 10^{-3} G^2; \quad (7.7)$$

для параметра оптимізації «Абразивна твердість»

$$F_2(V, G) = 1,71 + 2,5 \cdot 10^{-2} V - 2,23 \cdot 10^{-2} G - 1,68 \cdot 10^{-3} V^2 + \\ + 1,5 \cdot 10^{-4} G^2; \quad (7.8)$$

для параметра оптимізації «Горючість»

$$F_3(V, G) = 0,18 - 2,2 \cdot 10^{-4} V - 3,83 \cdot 10^{-3} G - 1,4 \cdot 10^{-5} VG + \\ + 1,01 \cdot 10^{-4} V^2 + 2,4 \cdot 10^{-5} G^2; \quad (7.9)$$

Для визначення оптимальної зони, що задовольняє одночасно три подані рівняння, насамперед було проведено розрахування значень кожної із зазначених функцій. Розрахунки було зроблено в діапазоні значень, у яких проводився розрахунок центрального композиційного ортогонального планування.

Отже,

- для процентного вмісту густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ, як фактору, діапазон значень було використано $V = 5 \div 15\%$;
- для гранулометричного складу густинної фракції вугілля марки ДГ, як фактору, діапазон значень було використано $G = 70 \div 90\%$.

При цьому крок дорівнював:

- для процентного вмісту густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ, $V = 0,5 \%$;
- для гранулометричного складу густинної фракції вугілля марки ДГ, $G = 1 \%$.

В результаті проведеного розрахунку були отримані дані, за якими розроблено прямокутні матриці, що мають загальний вигляд для всіх параметрів оптимізації, представлений рівнянням 7.10.

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_i \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{j1} & \dots & a_{ji} \end{pmatrix}; \quad (7.10)$$

Далі, проводилося масштабування отриманих даних, кожної з матриць і окремо взятого параметра оптимізації, тобто було проведено нормування від мінімального до максимального значення і так, щоб оптимальні значення

дорівнювали нулю. Зазначені вище розрахунки зроблені за рівняннями 7.11 і 7.12 залежно від характеру описуваної поверхні.

Для опуклих поверхонь, описуваний статистичними рівняннями 7.7 і 7.8 розрахунок проводився за рівнянням:

$$a'_{ij} = \frac{\max a_{ij} - a_{ij}}{\max a_{ij} - \min a_{ij}}; \quad (7.11)$$

Для увігнутої поверхні, описуваної статистичними рівняннями 7.9 розрахунок проводився за рівнянням:

$$a'_{ij} = \frac{a_{ij} - \max a_{ij}}{\max a_{ij} - \min a_{ij}}; \quad (7.12)$$

де в рівняннях 7.11 і 7.12:

a'_{ij} – розраховане значення матриці в кодованій формі, тобто отримані значення – у межах від 0 до 1;

a_{ij} – значення вихідної матриці у певній ланці;

$\max a_{ij}$ – максимальне значення у вихідній матриці;

$\min a_{ij}$ – мінімальне значення у вихідній матриці.

За отриманими даними будувалася окрема матриця. Розрахунок проводився шляхом порівняння результатів попереднього розрахунку. Тобто вводився коефіцієнт значущості і визначалася кількість точок на векторному

просторі, що задовольняють введений критерій одночасно за трьома статистичними рівняннями.

На підставі зазначеного алгоритму, передусім було визначено оптимальну зону, що задовольнить на 80% одночасно оптимальні значення за трьома параметрами оптимізації. Результат проведеного розрахунку зображено у вигляді векторного простору на рисунку 7.4.

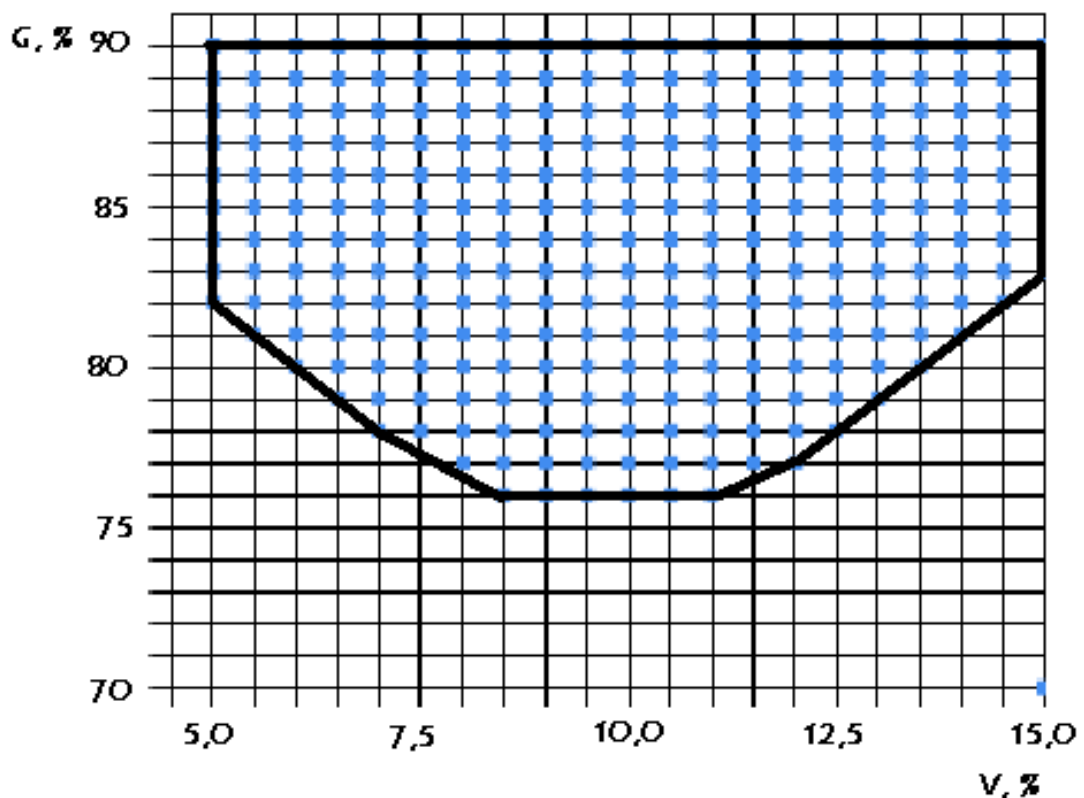


Рисунок 7.4 Векторний простір визначення оптимальних значень при 80% оцінки значущості

Результати проведеного розрахунку показують, що зона оптимальних значень при 80% рівні значимості досить велика. Отже, проведений розрахунок оптимальної зони дозволяє уточнити зону, що визначається для оптимальних значень шляхом збільшення рівня значущості до 85%. Результати проведеного розрахунку зображено графічно на рисунку 7.5.

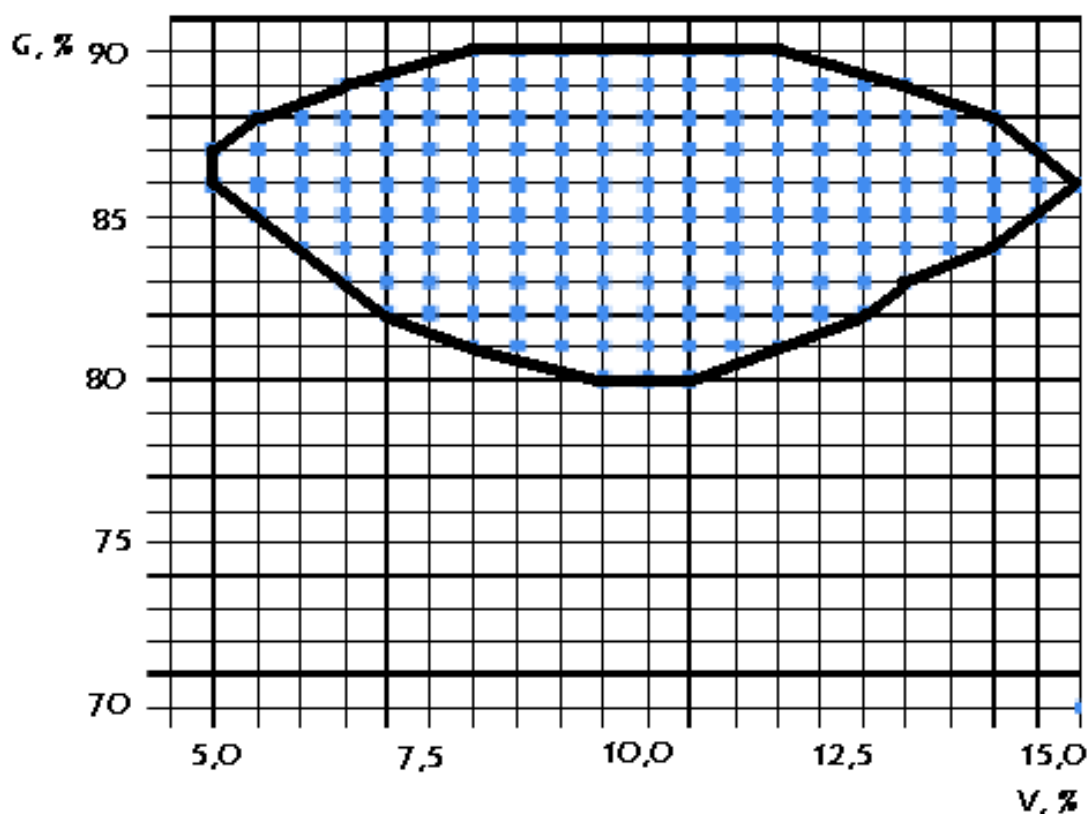


Рисунок 7.5 Векторний простір визначення оптимальних значень при 85% оцінки значущості

Збільшення рівня значущості до 85% призвело до того, що оптимальна зона дещо зменшилася. Отже, при зазначеному рівні значущості зменшилася зона значень функцій параметрів оптимізації, за яких одночасно у всіх точках зазначеної поверхні значення будуть оптимальними з достатнім ступенем точності зробленого розрахунку.

При цьому варто зазначити, що оптимальна площа дещо зміщена до високих результатів за показником, що характеризує гранулометричний склад доданої густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ.

Подальші розрахунки проводили з рівнем значимості 90%, тобто значення функцій параметрів оптимізації відрізнялися від оптимальних не більше ніж на 10%. Результати проведеного розрахунку подано на векторному просторі рисунок 7.6.

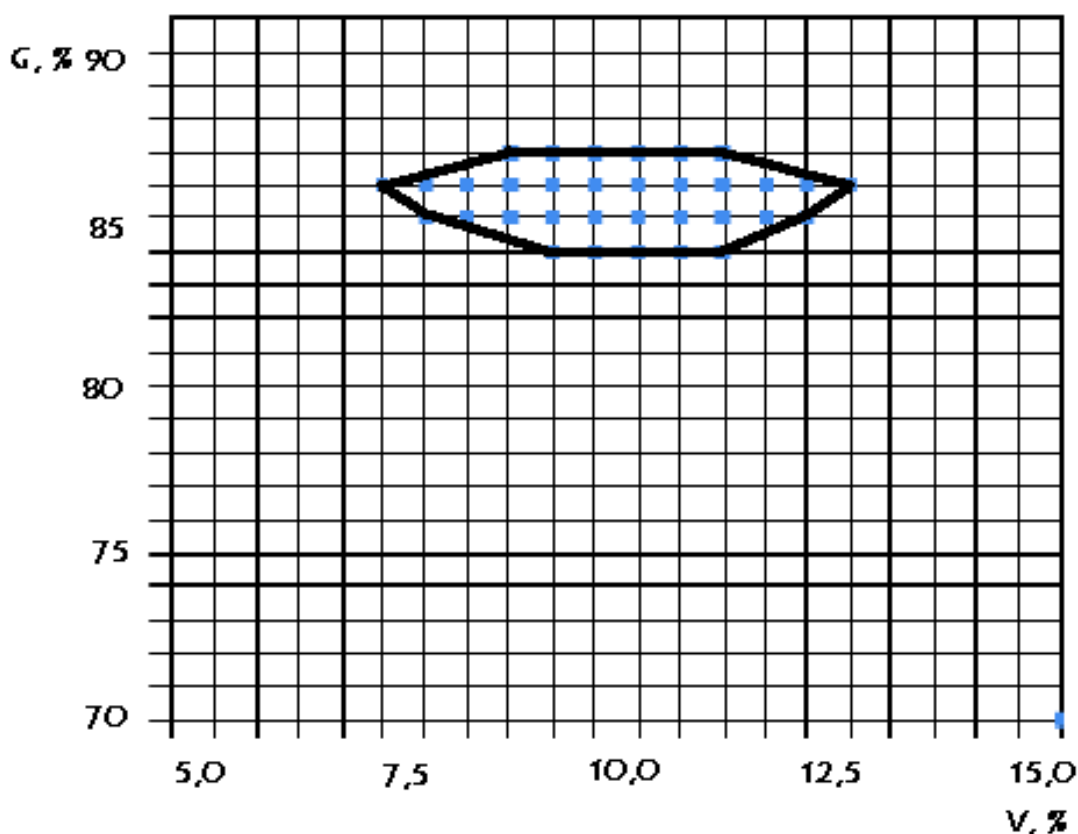


Рисунок 7.6 Векторний простір визначення оптимальних значень при 90% оцінки значущості

Зона оптимальних значень при 90% оцінки значущості значно зменшилася, порівняно з результатами попередніх розрахунків. При цьому оптимальний вміст густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ у вугільній шихті становить від $\sim 7,5\%$ до $\sim 12,5\%$, тобто оптимальним вмістом є 10% домішки.

Зона оптимальних значень для гранулометричного складу має менший діапазон значень, на відміну від попереднього фактору і знаходиться в межах від $\sim 84\%$ до $\sim 86\%$. Зміщення оптимальних значень відносно центра плану в бік більш тонкого помелу свідчить про те, що менші частинки густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ містять у своєму складі менше домішок органічних сполук, які не відносяться за густиною до цієї густинної фракції.

Отже, результати розрахунку оптимальних значень відносно і одночасно за трьома параметрами оптимізації показали, що оптимальним вмістом густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ є 10% при відносно високому вмісті часток $<3 \text{ мм} \sim 85\%$.

Співвідношення величин факторів забезпечить необхідну якість як за показниками міцності, так і за показниками хімічної активності в реакційному просторі.

Отже, застосування густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ у необхідній кількості дозволить вирішувати питання щодо розширення сировинної бази коксування із забезпеченням необхідної якості продукції, що випускається.

Але для визначення адекватності зазначеної зони необхідно провести додаткові дослідження у виробничих умовах. З цією метою було проведено дослідження в сертифікованій виробничій лабораторії на збільшеній лабораторній установці ПрАТ «Дніпровський КХЗ». У результаті проведених досліджень було отримано виробничі показники якості металургійного коксу, міцність коксу після реакції (CRI), а також реакційну здатність коксу (CSR).

Під час проведення досліджень використовувалася середньозмінна шихта ПрАТ «Дніпровський КХЗ». Для наочності, окрім проб з домішками густинної фракції слабкоспікливого вугілля, була також складена вугільна шихта, що містить не конкретну густинну фракцію, а збагачене слабкоспікливе вугілля марки ДГ.

Отже, для дослідження було складено три вугільні шихти:

- шихта №1 Середньозмінна шихта без домішок;
- шихта №2 Середньозмінна шихта, що містить 10% домішки густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ;
- шихта №3 Середньозмінна шихта, що містить 10% домішки збагаченого слабкоспікливого вугілля марки ДГ.

Попередньо перед проведенням коксування наведених вугільних шихт було проведено дослідження з вивчення якісних показників. Як показники визначення якості, використовували результати пластометричного дослідження.

Результати пластометричного дослідження подано на рисунку 7.7.

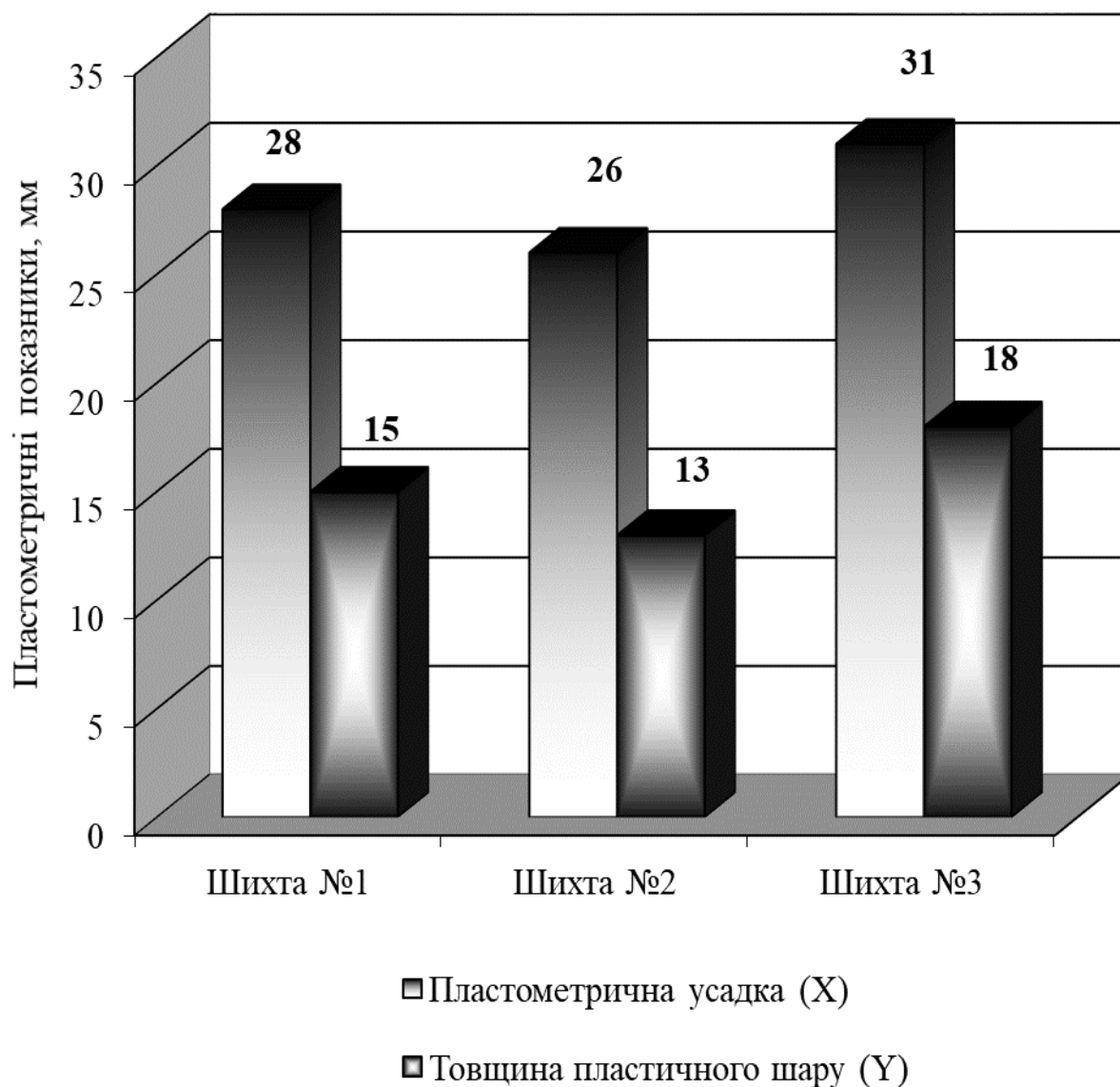


Рисунок 7.7 Результати визначення якості дослідних вугільних шихт за пластометричними показниками

Результати визначення якості вугільних шихт (рис. 7.7) показують, що істотних змін як з додаванням 10% густинної фракції слабкоспікливого

вугілля, так і з додаванням незміненого вугілля не відбулося з пластометричною усадкою і товщиною пластичного шару.

Далі, з отриманими шихтами було проведено дослідження на установці NSC. У процесі дослідження зі складених вугільних шихт було отримано зразки коксу, що вивчалися за показниками реакційної здатності (CRI), а також міцності коксу після реакції (CSR). Результати проведеного дослідження подано на рисунку 7.8.

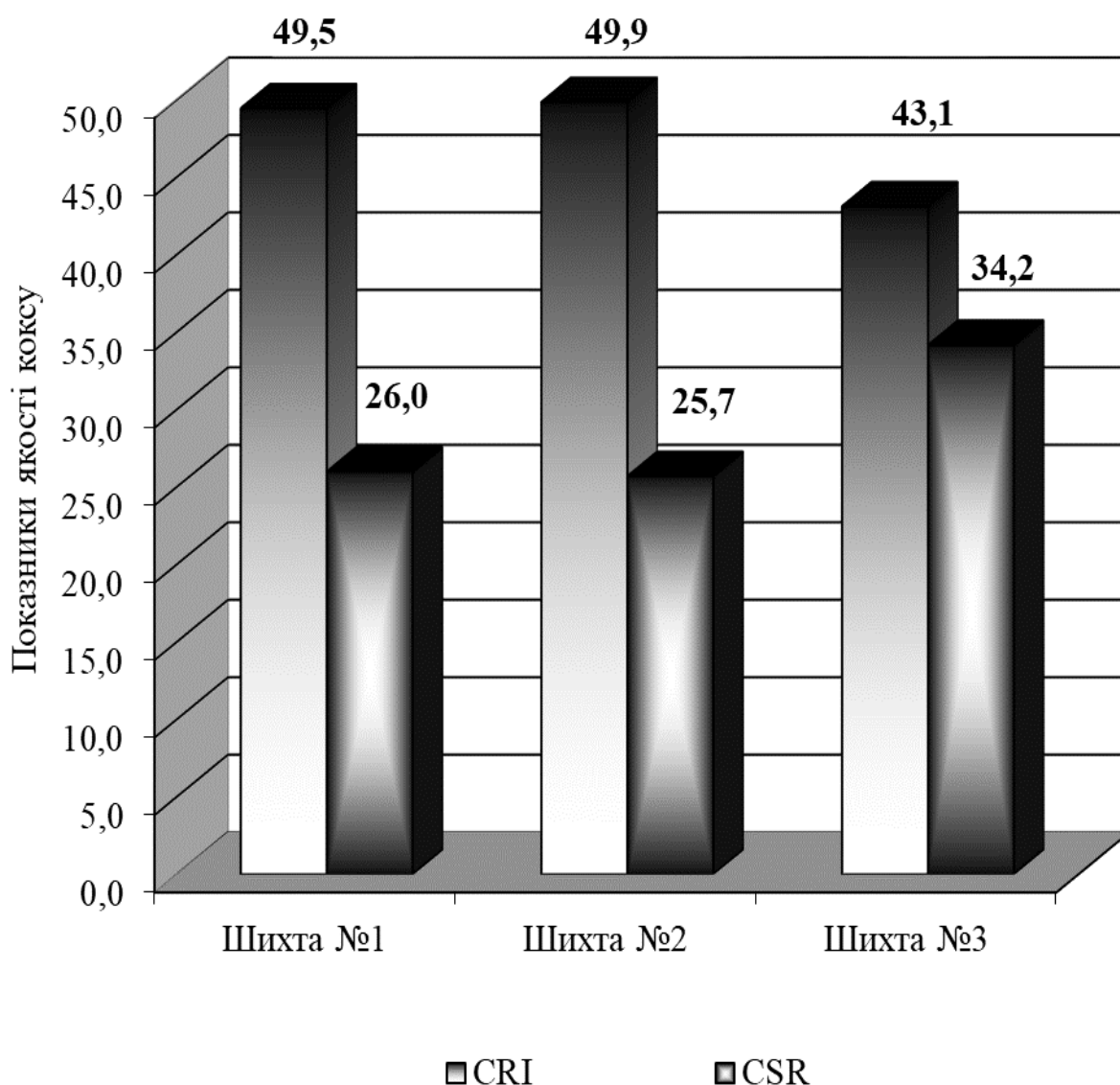


Рисунок 7.8 Результати визначення якості коксу за показниками якості CRI і CSR

Отримані результати визначення якісних показників коксу, який був отриманий з вугільних шихт з додаванням густинної фракції слабкоспікливого вугілля, а також з додаванням збагаченого незміненого слабкоспікливого вугілля показали, що додавання лише густинної фракції слабкоспікливого вугілля не змінює показники якості. При цьому додавання незмінного слабкоспікливого вугілля суттєво підвищує реакційну здатність, і знижує міцність коксу після реакції.

Отже, можна констатувати той факт, що розрахована оптимальна зона при додаванні густинної фракції слабкоспікливого вугілля підтверджується результатами, проведеними на збільшеній промисловій установці.

Також варто зазначити, що додавання незмінного слабкоспікливого вугілля до вугільної шихти, на відміну від додавання густинної фракції, призводить суттєвого погіршення якісних показників коксу. Цей факт зумовлений негативним впливом на якісні показники легкої фракції слабкоспікливого вугілля, а саме впливом низькомолекулярних органічних сполук, які спровокували в результаті термічного піролізу погіршення якості отриманого коксу.

7.2 Розробка рекомендацій щодо отримання густинної фракції слабкоспікливого вугілля

Під час розробки рекомендацій щодо отримання вугільної фракції із заданою густиною необхідно враховувати, що при збагаченні в цьому процесі повинна виділятися вугільна густинна фракція з параметрами 1,25-1,3 г/см³. Тобто необхідно здійснювати виділення не тільки від породи і важких компонентів з густиною >1,3 г/см³, а також варто відокремлювати і вугільні компоненти з густиною <1,25 г/см³. Для здійснення зазначеного процесу з виділення окремої густинної фракції, також необхідно враховувати досить високий помел вугілля, що також ускладнює процес певного збагачення.

Тому перед розробкою рекомендацій щодо виділення окремої густинної фракції необхідно проаналізувати існуючі методи збагачення, що дозволить при певній модифікації існуючих методів запропонувати технологічні рішення для отримання фракції слабкоспікливого вугілля із заданими параметрами за густиною.

Отже, перед розробкою технологічних пропозицій необхідно врахувати стандартні операції, що включають [259]:

- класифікацію рядового вугілля;
- відповідно до заданої густини виділення цільового продукту, а також вилучення отриманих продуктів з агрегатів, у яких здійснювався процес збагачення;
- відділення від продуктів збагачення суспензії і повернення її до сепараторів для збагачення подальшого вугілля;
- очищення поверхні збагаченого вугілля за допомогою води від реагентів, при якому відбувається вимивання глинистих включень породи з вугілля;
- з промислової води вилучення суспензії, а також відділення її від глинистих включень і вугільного шламу;
- вилучену суспензію повертають у цикл для подальшого збагачення рядового вугілля, при цьому контролюється її в'язкість;

Як видно з перерахованих операцій процесу збагачення при розробці технологічних операцій з отримання окремої фракції слабкоспікливого вугілля, зазнає змін лише стадія виділення концентрованого збагаченого вугілля. Оскільки в процесі виділення збагаченого вугілля необхідно використати додатковий сепаратор, що допоможе вирішити задачу з відділення найбільш легкої густинної фракції, а також відокремити шлам від важкої фракції слабкоспікливого вугілля. Це дозволить отримувати одночасно два види промпродукту, а також проміжну густинну фракцію необхідної густини.

В роботі [257] під керівництвом автора цієї роботи було запропоновано рішення з виробництва окремої густинної фракції слабкоспікливого вугілля, що мала б густину $1,25-1,3 \text{ г/см}^3$. У зазначеній роботі, як технологічне рішення, було запропоновано в основі використання стандартного двостадійного методу збагачення. Але замість сепаратора, що використовується на другій стадії збагачення, у схемі використовувати вдосконалений сепаратор, що дозволяє одночасно отримувати два продукти. Зазначений сепаратор фактично працює як два одночасно і дозволяє отримувати цільовий продукт у вигляді проміжної густинної фракції з густиною $1,25-1,3 \text{ г/см}^3$, а також два промпродукти з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$ і $>1,3 \text{ г/см}^3$.

Отже, ілюстрація розглянутого технологічне рішення у вигляді блок-схеми процесу збагачення, матиме вигляд, що подано на рисунку 7.9.

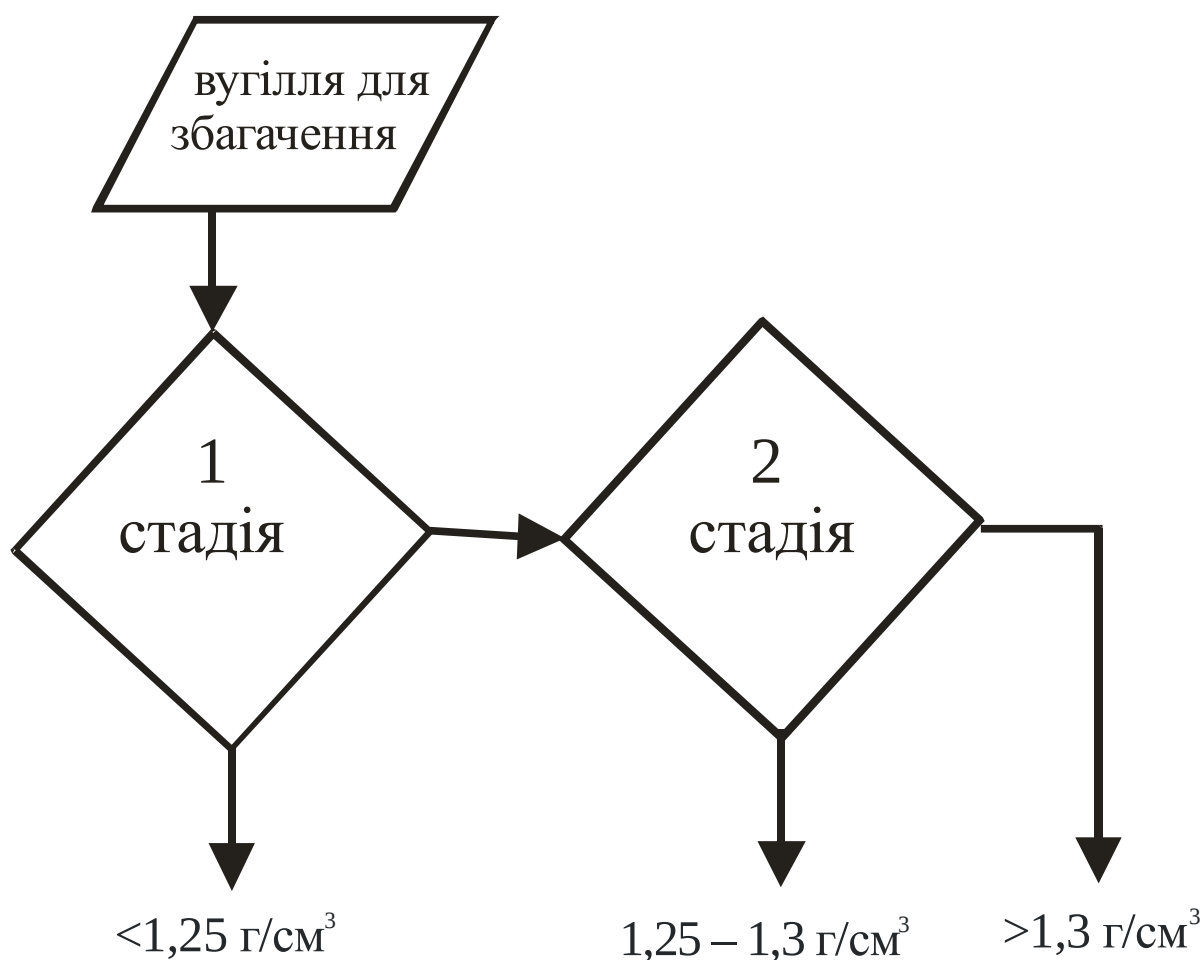
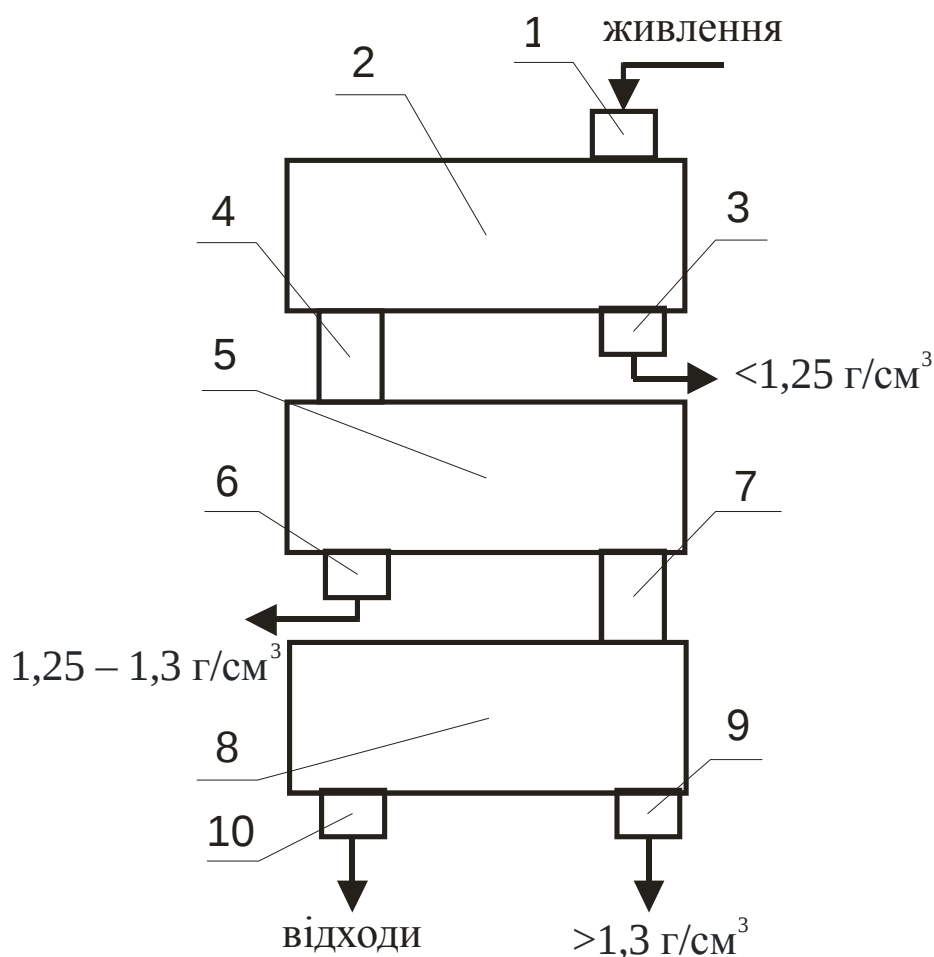


Рисунок 7.9 Блок-схема процесу двостадійного збагачення

Враховуючи, що застосування сепараторів типу гребкового або механічного ускладнює процес збагачення, у цій роботі запропоновано використання сепараторів у вигляді важкосередовищних гідроциклонів. Цей вид сепараторів має досить високу ефективність при поділі дрібного вугілля в суспензіях, оскільки використовуються також сили відцентрового поля.

Також необхідно враховувати, що магнетитова суспензія у відцентровому полі розшаровується, у результаті чого при переході від одного апарату до наступного збільшується. Отже, процес збагачення з використанням гідроциклонів можна подати у вигляді каскаду апаратів (рис. 7.10).



1 – патрубок; 2, 5, 8 – гідроциклон; 4, 7 – сполучні патрубки;
3, 6, 9, 10 – розвантажувальні патрубки

Рисунок 7.10 Блок-схема чотирьохпродуктового каскадного важкосередовищного гідроциклону

Отже, на підставі поданої блок-схеми (рис. 7.10) процес отримання фракції слабкоспіктивного вугілля марки ДГ заданої густини можна представити таким чином:

1. По патрубку 1 вихідна суспензія з нижчою густиною подається до циліндричного гідроциклону 2;

2. Легкі фракції (з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$) під дією відцентрових сил відокремлюються і переміщуються до камери зливу, а далі до розвантажувального патрубка 3.

Важкі фракції (з густиною $>1,25 \text{ г/см}^3$) також під дією відцентрових сил переміщуються до розвантажувальної частини гідроциклону 2 і далі через з'єднувальний патрубок 4 суміш підвищеної густини і твердої вугільної фракції потрапляє до гідроциклону 5;

3. На цьому етапі відбувається відділення густинної фракції слабкоспіктивного вугілля необхідної густини ($1,25\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$), що надходить до розвантажувального патрубка 6.

Решта вугілля і суміш важкої фракції через сполучний патрубок 7 потрапляє до гідроциклону 8;

4. У третьому гідроциклоні 8 відбувається відділення промпродукту з густиною $1,3\text{-}1,4 \text{ г/см}^3$ від породи. Цей вид отримуваних матеріалів розвантажуються через розвантажувальні патрубки 9 і 10 відповідно.

Отже, відповідно до запропонованої схеми збагачення (рис. 7.10) можна отримувати, окрім цільового продукту – густинну фракцію слабкоспіктивного вугілля марки ДГ з показниками густини $1,25\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$.

Проміжні продукти з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$ і $>1,3 \text{ г/см}^3$. Зазначені продукти можна використовувати під час отримання електроенергії шляхом спалювання на електростанціях, оскільки цей продукт має досить низьку зольність.

7.3 Передбачувана економічна ефективність технології виробництва коксу з використанням у вугільній шихті густинної фракції слабкоспікливого вугілля як одного з компонентів

Розвиток ринкової економіки в Україні, а також в умовах конкуренції, що посилюється на зовнішніх і внутрішніх ринках, підприємства різного профілю змушені розробляти і впроваджувати у виробництво принципово нові підходи при виробництві товарної продукції [260]. Запропоновані в цій роботі технологічні рішення, дозволять підвищити економічну ефективність за рахунок використання в шихті для коксування, як одного з компонентів густинну фракцію слабкоспікливого вугілля марки ДГ.

Також необхідно враховувати, що сучасний ринок принципово змінив механізм господарювання підприємств, при цьому прибуток є основною метою, а також умовою розвитку комерційної організації. Сума прибутку, при цьому не визначає ефективність функціонування підприємства. Важливим показником є ресурси, які були задіяні, а також скільки коштів було залучено, обсяг роботи, що був виконаний для отримання цього прибутку тощо. Тому для економічної оцінки запропонованої технології було вирішено зробити розрахунок рентабельності, тому цей показник враховує зіставлення прибутку з витратами.

Отже, при проведенні економічного обґрунтування розроблених технологічних рішень з використання густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ у шихті для коксування був проведений розрахунок рентабельності на підставі порівняння цього показника. Проведений розрахунок дозволить обґрунтувати з економічного погляду доцільність використання слабкоспікливого вугілля марки ДГ в шихті для коксування і отримання металургійного коксу.

Насамперед при економічній оцінці використання густинних фракцій слабкоспікливого вугілля у вугільній шихті для виробництва металургійного коксу відповідно до запропонованих технологічних принципів був

розрахований показник, що відображає вартість вугільної шихти, а також витрати на її отримання. Отже, було зроблено порівняльний розрахунок вартості вугільної шихти з додаванням густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ і без додавання. Враховуючи, що запропоновані технологічні рішення, розроблені у цій роботі, не передбачають змін у технологічній схемі вуглепідготовки, то витрати на приготування вугільних шихт вважали однаковими.

При розрахунку вартості вугільної шихти і, власне в подальших розрахунках оцінки економічних показників, використовували ціни вугільних концентратів згідно з даними УНВА «Укркокс» за період 2017 – 2018 рр.

Отже, вартість вугільних концентратів становить:

- вугілля марки ДГ – 2430 грн/т;
- вугілля марки Г – 2646 грн/т;
- вугілля марки Ж – 4374 грн/т;
- вугілля марки К – 5238 грн/т;
- вугілля марки ПС – 5670 грн/т.

Результати розрахунку вартості вугільної шихти подано в таблиці 7.1, де як склад вугільних шихт, використовувалися дані коксування вугільних шихт на збільшеній лабораторній установці.

Також необхідно зазначити, що вартість вугільної шихти вважалася як вартість вугільних концентратів, змішаних у певному процентному співвідношенні. У вартість вугільної шихти не включалися загальні витрати на складання вугільної шихти, оскільки запропоновані технологічні рішення не передбачають змін у технологічній схемі з підготовки вугільних шихт.

Отже, зміни ціни концентратів, використовуваних при складанні вугільних шихт, будуть відображати результативність використання густинної фракції у вугільній шихті.

Таблиця 7.1

Вартість компонентного складу 1 т вугільних шихт

№ п/п	Марка вугілля	Вартість вугілля, грн/т	Незмінена вугільна шихта		Шихта з густинною фракцією слабкоспікливого вугілля	
			Склад шихти, %	Вартість шихти грн/т	Вартість шихти, %	Вартість шихти грн/т
1	ДГ _ф	2624	0	3964	10	3802
2	Г	2646	40		37	
3	Ж	4374	30		27	
4	К	5238	25		22	
5	ПС	5670	5		4	

Дані в таблиці дещо відрізняються від отриманої вартості вугільних концентратів. Відмінністю є ціна вугільної густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ. Зазначені зміни вартості густинної фракції вугілля марки ДГ враховують витрати на переробку концентрату слабкоспікливого вугілля, що зазнають вуглезбагачувальні фабрики при отриманні фракції з заданою густиною. У розрахунку враховані витрати на переробку та отримання густинної фракції слабкоспікливого вугілля в розмірі 8%.

Отже, на підставі проведених розрахунків вартості вугільної шихти необхідно констатувати, що вартість вугільної шихти знизиться з 3964 грн/т до 3802 грн/т. Зниження вартості вугільної шихти на 162 грн/т відповідно спричинить зниження собівартості продукції, що випускається.

Зважаючи, що зазначені технологічні рішення не передбачають змін класичної технології отримання металургійного коксу, то запропоноване зниження вартості 1 т вугільної шихти спричинить також і зниження

собівартості. Отже, при використанні фракції слабкоспікливого вугілля зниження собівартості умовної продукції складе $\sim 4\%$, при цьому рентабельність виробництва підвищиться, оскільки показник рентабельності безпосередньо залежить від вартості сировинних матеріалів.

Отримані результати розрахунків вартості вугільної шихти дозволяють стверджувати, що використання у вугільній шихті густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ призведе до зниження вартості 1 т вугільної шихти на 162 грн, при цьому знизиться собівартість продукції, що випускається і збільшиться рентабельність виробництва на $\sim 4\%$.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 7

1. За результатами центрального ортогонального планування були отримані статистичні моделі. Практично всі вільні члени рівнянь виявилися значущими, оскільки розрахункове значення t-критерію Стюдента показали значення вище табличного.

2. Отримані рівняння регресії є адекватними, оскільки розрахункові значення критерію Фішера мають значення більше табличного значення критерію Фішера.

3. Шляхом багатокритеріальної оптимізації була визначена зона оптимальних значень при 90% оцінки значущості. При цьому оптимальний вміст густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ у вугільній шихті склав від $\sim 7,5\%$ до $\sim 12,5\%$, тобто оптимальним вмістом є 10% домішки.

4. Результати розрахунку оптимальних значень відносно і одночасно за трьома параметрами оптимізації показали, що оптимальним вмістом густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ є 10% при відносно високому вмісті часток <3 мм $\sim 85\%$.

5. Отримані результати визначення якісних показників коксу, який був отриманий з вугільних шихт з додаванням густинної фракції слабкоспікливого вугілля, а також з додаванням збагаченого незмінного слабкоспікливого вугілля показали, що додавання лише густинної фракції слабкоспікливого вугілля не змінює показники якості. При цьому внесення незмінного слабкоспікливого вугілля суттєво підвищує реакційну здатність і знижує міцність коксу після реакції.

6. Розробка рекомендацій щодо отримання густинної фракції слабкоспікливого вугілля дозволила стверджувати про можливість отримання зазначеного продукту із заданими властивостями.

7. Результати розрахунків вартості вугільної шихти дозволяють стверджувати, що використання у вугільній шихті густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ призведе до зниження вартості 1 т

вугільної шихти на 162 грн, при цьому знизиться собівартість продукції, що випускається, і підвищиться рентабельність виробництва на $\sim 4\%$.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена конкретна науково-практична проблема раціонального використання твердих горючих копалин і розширення сировинної бази коксування шляхом використання у складі вугільних шихт для коксування енергетичного слабкоспікливого вугілля марки ДГ, розділеного за густинними фракціями.

1. Здійсненими дослідженнями стосовно визначення ефективних методів спрямованого регулювання технологічних властивостей кам'яного вугілля для коксування, а саме: густинне фракціонування і глибоке збагачення було встановлено, що метод густинного фракціонування дозволяє виділяти окремі густинні фракції, які визначають марочну приналежність вугілля і відповідають за їх основні властивості.

2. На підставі результатів розрахунку фрактальної розмірності поверхні сколу густинних фракцій слабкоспікливого і добреспікливого вугілля у діапазоні від $<1,25 \text{ г/см}^3$ до $>1,3 \text{ г/см}^3$, отриманих за допомогою атомно-силової мікроскопії виявлено, що конгломерати наноструктурних і надмолекулярних утворень при переході від менш густої до більш густої фракції вугілля мають структуру з розвиненою конфігурацією сформованих надмолекулярних сполук, а зміни в густинних фракціях вугілля низької і середньої стадії метаморфізму ідентичні.

3. Досліджено структуру і властивості органічної маси окремих фракцій спікливого вугілля індивідуальних марок і встановлено, що зміна як ступеня метаморфізму вугілля, так і зміна густини фракцій призводить до трансформації утворюючих їх макромолекул. Зміни структури визначають, що як зі збільшенням ступеня метаморфізму вугілля, так і при зміні густини фракцій вугілля збільшується роль атомів вуглецю в побудові молекулярної структури, що супроводжуються зростанням ступеня ароматичності усередненої молекули вугілля і зниженням відносної розгалуженості бокових ланцюгів.

4. Дослідженнями особливостей перетворень густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля під час термічного нагрівання підтверджена їхня здатність утворювати тверді, рідкі та газоподібні речовини, що вступають у реакції поліконденсації і полімеризації в процесах термічного піролізу, забезпечуючи формування спікливих властивостей і виявлення спікливої здатності, що забезпечує можливість їхнього використання в шихті для коксування як компонента вугільної шихти.

5. За результатами дослідження технологічних властивостей фракцій слабкоспікливого вугілля і розрахунку показників реакційної здатності, а також міцності коксу після реакції було встановлено, що фракція з густиною $<1,25 \text{ г/см}^3$ у шихті для коксування істотно знижує її технологічні характеристики, а густинна фракція $>1,3 \text{ г/см}^3$ не утворює пластичну масу і не здатна спікатися, що виключає доцільність їхнього використання.

6. Реалізована багатокритеріальна оптимізація вугільних шихт, що містять густинну фракцію $1,25\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$ слабкоспікливого вугілля марки ДГ, що дозволяє оцінити вплив фактору на обрані параметри оптимізації: механічні, фізико-хімічні та хімічні властивості твердого вуглецевого залишку. За результатами проведеного розрахунку визначено діапазон оптимальних значень домішки густинної фракції вугілля в межах 7,5 – 12,5%, що забезпечує оптимальне поєднання властивостей параметрів оптимізації, також визначено вміст у шихті для коксування густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ у кількості 10%.

7. На збільшеній лабораторній установці ПрАТ «Дніпровський КХЗ» здійснено дослідне коксування й отримано виробничі показники якості металургійного коксу, виготовленого з вугільної шихти, що містить густинну фракцію слабкоспікливого вугілля ($1,25\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$) марки ДГ і встановлено, що її використання змінює показники якості: міцність коксу після реакції (CRI) – 49% і реакційну здатність коксу (CSR) – 26%.

8. Розроблено рекомендації щодо отримання густинної фракції ($1,25\text{-}1,3 \text{ г/см}^3$) слабкоспікливого вугілля із заданими властивостями з

використанням чотирьохпродуктового каскадного важкосередовищного гідроциклону в технологічній лінії підготовки вугілля. Результати розрахунку вартості вугільної шихти підтверджують економічну доцільність використання густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ, що забезпечує зниження вартості 1 т вугільної шихти на 162 грн і собівартості коксу, підвищуючи рентабельність виробництва на $\sim 4\%$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Рудыка В.И. Реалии с производством и потребностями в коксе и коксующихся углях на современном этапе развития мировой металлургии. //Кокс и химия. – 2006 - №1 - С. 2-5.
2. Ярошевський С.Л. Ресурсозберігаючі технології металургійного виробництва на основі використання українського вугілля : монографія / С.Л.Ярошевський , А.В.Ємченко, І.В.Шульга та ін. – Харків : Контраст,2012 - 204 с.
3. Стогній О.В. Потенціал видобутку вугілля в Україні / О.В.Стогній, В.М. Макаров, М.І. Каплін // Проблеми загальної енергетики. - 2011. – Вип. 2 (25). – С.11-16.
4. Старовойт А.Г. Проблемы и перспективы глобального и европейского рынков стали, кокса и угля. Аналитический обзор материалов саммита «Европейский кокс 2009» / А.Г. Старовойт, В.И. Рудыка, Е.Т.Ковалев // Черная металлургия. – 2009. - №7. – С.35-39.
5. Ковалев Е.Т. Основные тенденции современной технологии коксования / Е.Т. Ковалев // Углекислотный журнал. - 2004. - № 3-4. – С.32-35.
6. Гребенщиков В.П. Современное состояние мировой угольной промышленности / В.П.Гребенщиков, С.М. Гусев // Уголь. – 2002. - № 1. – С. 22-28.
7. Тайц Е.М. Новые методы подготовки и коксования углей. Харьков: Гос.Науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии. - 1996 - 312с.
8. Ахтырченко А.М. Техничко-економічна оцінка нових технологічних процесів коксування. Тематический збірник наукових трудов УХИН. – 1988 - С.66-70.

9. Гончаров В.Ф. Теория и технология новых видов металлургического топлива и восстановителей на основе непрерывного процесса коксования: дис. докт.техн.наук. Днепропетровск - 1982. - 412 с.
10. Саранчук В.И., Ошовский В.В., Власов Г.А. Физико-химические основы переработки горючих ископаемых. Донецк: Східний видавничий дім. – 2001 - 304 с.
11. Давидзон А.Р. Технологические возможности улучшения качества кокса / А.Р.Давидзон, И. Д. Дроздник // Кокс и химия. – 2006. - № 8. – С.15-18.
12. Еремин И.В. Марочный состав углей и их рациональное использование / И.В.Еремин, Т.М. Бронивец. – М : Недра, 1994. – 255 с.
13. Ковалев Е.Т. Возможность получения высококачественного кокса в условиях существующей сырьевой базы Украины / Е.Т. Ковалев, И.Д. Дроздник // Угледохимический журнал. – 2010. - № 3-4. -.С. 11-17.
14. 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.
15. Гюльмалиев А.М.Теоретические основы химии угля. / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г.Гладун. – М : МГГУ, 2003. – 556 с.
16. 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 // Угледохимический журнал. – 2007. - №5-6. – С.11-18.
17. Ухмылова Г.С. Освоение прогрессивных процессов расширения сырьевой базы коксования за рубежом. Обзорная информация ин-т «Черметинформация» / Г.С.Ухмылова // Коксохимическое производство. – 1987. – Вып. 1. – 45 с.
18. Ресурсозберігаючі технології металургійного виробництва на основі використання українського вугілля : монографія / С.Л. Ярошевський, А.В.Ємченко, І.В.Шульга та ін. Харків : Контраст, - 2012. - 204 с

19. Ухмылов Г.С. Оптимизация состава угольной шихты для коксования. //Кокс и химия. - 2006. - №1. - С. 13-15.
20. Глущенко И.М. Прогноз качества кокса. М.: Metallurgy - 1976. - 200 с.
21. Улановский М.Л. Прогноз качества кокса по показателям CSR и CRI : обзор / М.Л. Улановский // Кокс и химия. – 2009. - №10. -.С.17-23.
22. Гуляев В.М. О европейских требованиях металлургов к качеству доменного кокса / В.М. Гуляев, В.Д.Барский, А.Г.Рудницкий // Кокс и химия. – 2012. - № 10. – С. 13-17.
23. Кравцов В.П. Актуальность технологии брикетирования коксовой пыли / В.П.Кравцов, А.В.Папин // Вестник Кузбасского государственного университета, Химическая технология. - 2012. - С. 112-113.
24. Борисенко А.Л. Получение брикетов из угольных шихт и концентратов с использованием различных видов углеводородных добавок. Определение качества угольных брикетов и частично брикетированных шихт / А.Л. Борисенко, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан и др. // Углекимический журнал. – 2018. - №1. – С.10-12.
25. Нефедов П.Я. Роль связующего как спекающегося компонента частично брикетированной угольной шихты / П.Я. Нефедов, Л.В. Копелович, А.Я. Еремин, В.Г.Мишихин, И.Ю. Рывкин, Е.М.Литвин // Кокс и химия. – 1987. _ № 8. – С.18-22.
26. V.Savchuk Assessment of coal quality on the site “uspenivska no 2” in western donbas based on the statistical analysis of its chemical and technological properties / V. Savchuk, D. Rudakov, D. Prykhodchenko // Mining of Mineral Deposits. Volume 10 (2016), Issue 4, pp. 98-104
27. Филатов Ю.В. Концепция развития угольной сырьевой базы для производства кокса марки «Премиум» / Ю.В.Филатов, В.И.Чаленко, Е.Т.Ковалев, И.Д.Дроздник // Углекимический журнал. – 2013. – № 6. – С.12-19.

28. Карпов А.В., Никитин Н.И. Влияние подготовки угольной шихты на качество кокса. // Углекимический журнал. - 2004. - №5-6. - С.35-37.
29. Еленский Ф.З., Беличенко А.Г., Чернышев Ю.А. Мастер подготовки угля к коксованию. М.: Metallurgy - 1975. - 312 с.
30. Хаджиогло А.В., Семисалов Л.П., Долгарев Г.В., Щелкунов Ф.С. Термическая подготовка углей и коксование шихт из углей ЧССР.//Кокс и химия. – 1989 - №8 - С.10-14.
31. Полупромышленная установка для сухого тушения кокса и термической подготовки шихты к коксованию. Экспресс-информация. Серия «Коксохимическое производство». - 1982. - Вып.8. - С.4-5.
32. Тамко В.А. Обработка доменного кокса водным раствором тетрабората натрия / В.А. Тамко, И.В. Золотарев, В.И.Саранчук, Е.И. Збыковский, Т.Г.Шендрик, И.И.Швец // Химия твердого топлива. – 2010. - №1.- С.15-18.
33. Справочник коксохимика. Том 2: производство кокса / под ред. А.Г. Старовойт, Ю.Е. Зингерман. Харьков: ИД «ИНЖЕК», 2014. 728 с.
34. Васильев Ю.С.Десять лет технологии коксования трамбованных угольных шихт / Ю.С.Васильев, В.М.Кузниченко, А.А.Лобода и др.// Углекимический журнал. – 2004. - № 1 – 2. – С. 19 – 22.
35. Васильев Ю.С. Первая промышленная коксовая батарея с установкой термической подготовки шихты в Украине как способ повышения ресурсо- и энергоэффективности металлургической отрасли / Ю. С. Васильев, А.И.Гордиенко, Г.В.Долгарев и др. // Углекимический журнал. - 2010. - № 3-4. - С. 49-52.
36. Борисенко Л.А. Определение эффективности использования углеводородных продуктов коксохимического производства и органического синтеза в качестве связующего для брикетирования части угольной шихты или ее компонентов. Получение брикетов из угольных шихт и концентратов с использованием различных видов углеводородных добавок. Определение качества угольных брикетов и частично брикетированных шихт / А.Л.

Борисенко, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан и др. // Углекислотный журнал. – 2018. - № 1. – С.10-12.

37. Збиковський Є.І. Технологія утилізації відходів коксохімічного виробництва при частковому брикетуванні вугільної шихти перед коксуванням. Ресурсозберігаюча технологія комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва. Покровськ :ДВНЗ «Дон НТУ», 2019.С. 21-28.

38. Збиковський Є.І. Післяпічна обробка коксу. Ресурсозберігаюча технологія комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва. Покровськ :ДВНЗ «Дон НТУ», 2019. С. 43-45.

39. Збиковський Є.І. Технологія виробництва бездимного твердого палива із застосуванням технології термічної підготовки шихти.60с. Ресурсозберігаюча технологія комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва. Покровськ :ДВНЗ «Дон НТУ»,2019. С.60-61

40. Кривонос В.В., Васильев Ю.С., Дроздник И.Д. Освоение технологии трамбования на Алчевском КХЗ с использованием углей Украины и России // Углекислотный журнал. – 2009 - № 5-6 - С.85-89.

41. Справочник коксохимика. Том 1: Производство кокса/ под ред. А.Г.Старовойт, Ю.Е. Зингерман. Харьков : ИД «ИНЖЭК» - 2014. - 728 с.

42. Расширение сырьевой базы коксования // Technocral, 1981, V. 14 № 8. – P.61, Cluskauf, 1981, Bd 117. - № 18. – S.1260

43. Соловьев М.А. Влияние различных факторов на спекаемость и спекающую способность углей разной степени метаморфизма / М.А.Соловьев, В.М. Шмалько // Углекислотный журнал. – 2009. – № 3-4. – С. 19-24.

44. Соловьев М.А. Экспериментальное и статистическое обоснование условий проведения эксперимента по способу определения спекаемости и спекающей способности уплотненных углей и шихт //

М.А.Соловьев, В.М. Шмалько // Углекимический журнал. – 2008. – № 5-6. – С. 86-92.

45. Шмалько В.М. Исследование спекания и спекающей способности уплотненных углей и шихт // В.М. Шмалько, М.А.Соловьев // Кокс и химия. – 2009. – № 3. – С. 14-19.

46. Елишевич А.Т. Брикетирование угля со связующими / А.Т. Елишевич. – М : Недра, 1972. – 216 с.

47. Кегель К. Брикетирование бурого угля / К.Кегель – М : Углетехиздат, 1957. – 659 с.

48. Лобыч А.М. Брикетирование коксовой мелочи со связующим и коксование частично брикетированных шихт в производстве металлургического кокса: дис. канд.тех.наук: 05.17.07 – химическая технология топлива / А.М.Лобыч – Уфа, 2000. – 181 с.

49. Гордиенко А.И. Повышение качества доменного кокса ОАО «Ясиновский КХЗ» путем введения в шихту углеводородных добавок / А.И. Гордиенко, А.Н. Бирченко, А.А. Шевченко и др. // Углекимический журнал. – 2008. – № 5-6. – С. 32-37.

50. Збиковський Є.І. Ресурсозберігаюча технологія комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва / Є.І. Збиковський // Покровськ: ДВНЗ «ДонНТУ». 2019. 271с.

51. Гребенюк А.Ф. О методах прогнозирования выхода продуктов коксования / А.Ф. Гребенюк, Э.И. Збыковский, А.И. Збыковский // Кокс и химия. 2004.-. № 11, С.20-24.

52. Сорокин Е.Л. Изучение характера взаимодействия реактопластов со спекающимся углем. / Е.Л. Сорокин, К.В. Байкина // Кокс и химия. – 2012. – № 2. – С.8-10.

53. Коломийченко А.И. Улучшение качественных показателей CSR и CRI доменного кокса с помощью неорганических веществ. / А.И.Коломийченко, И.В.Золотарев, В.А.Саранчук, Е.И Збыковский, Т.Г.Шендрик // Углекимический журнал. – 2007. - № 5. – С. 50-54.

54. Ильяшов М.А. Возможности использования жидких углеродсодержащих попутных продуктов коксования в качестве связующего при брикетировании угольной шихты / М.А. Ильяшов, И.В. Золотарев, В.А. Тамко и др. // Углехимический журнал. 2012.- № 5-6. С.71-79.

55. Чешко Ф.Ф. Предварительная обработка вторичных продуктов химического производства перед их подачей в шихту для коксования / Ф.Ф.Чешко, И.Н.Питюлин, Э.Т.Торяник и др. // Кокс и химия, - 2002. - № 9, - С. 22-25.

56. Скляр М.Г., Лурье М.В. Пути изучения механизма термохимических превращений углей. Теория и практика подготовки и коксования углей. – 1976 - С.44-54.

57. Васильев Ю.С. Термическая подготовка шихты и качество кокса / Ю.С.Васильев, Л.П.Семисалов, Л.Г.Скорнякова // Кокс и химия. – 1985 - №3 - С.7-12.

58. Ухмылова Г.С. Термическая подготовка шихты для коксования за рубежом. Экспресс-информация. – 1978 - №4 - С.1-12.

59. Хаджиогло А.В. Основные технические решения по термической подготовке шихты. Тематический сборник научных трудов УХИН. – 1988 - С.19-26.

60. Еркин Л.И., Петров В.К.,Бернацкая М.А. Термическая подготовка углей для коксования // Кокс и химия. - 1969. - №2 - С.13-17

61. Зашквара В.Г., Шелков А.К. Об уровне нагрева угольной шихты при термической ее подготовке перед коксованием. // Кокс и химия. – 1973 - №9 - С.10-13.

62. Наумов Л.С., Скляр М.Г. Улучшение качества металлургического кокса // Кокс и химия. – 1982 - №7 - С.13-15.

63. Старовойт А.Г., Малий Є.І., Чемеринський М.С., Старовойт М.А. Теорія і практика процесів модифікації сировини при виробництві доменного коксу поліпшеної якості : монографія. Харків : ФОП Лібуркіна Л.М., 2019. 184 с.

64. Гавриков В.В. О влиянии термической подготовки углей перед коксованием на выход кокса / В.В. Гавриков, Л.Г. Синцеров, А.В. Колосов // Кокс и химия. – 1977. - №3. – С.12-14.

65. Духан В.Н. К вопросам 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.

66. Сперанская Г.В. Научные основы производства формованного металлургического кокса из слабоспекающихся углей / Г.В. Сперанская, Ю.Б. Тютюнников, Л.И. Еркин и др. // - М: Металлургия, 1987. – 272 с.

67. Васильев Ю.С. Первая промышленная коксовая батарея с установкой термической подготовки шихты Украины как способ повышения ресурсо- и энергоэффективности металлургической отрасли / Ю.С. Васильев, А.И. Гордиенко, Г.В. Долгарев и др. // Углекислотный журнал. – 2010. – № 3-4. – С. 48-52.

68. Васильев Ю.С. Опыт промышленного использования термической подготовки угольной шихты перед коксованием / Ю.С. Васильев, А.И. Гордиенко, Г.И. Долгарев // Кокс и химия. – 2008. – № 7. – С. 22-25.

69. Збыковский Е.И., Новицкий П.Л., Логвинов А.В. Термическая подготовка угольной шихты к коксованию на опытной установке Донецкого КХЗ. // Кокс и химия. – 1986 - №12 - С.7-11.

70. Васильев Ю.С. О влиянии качества кокса, полученного из термоподготовленных шихт, содержащих слабоспекающийся уголь, на эффективность доменного процесса, использующего ПТУ / Ю.С. Васильев, А.И. Гордиенко, Г.И. Долгарев и др. // Углекислотный журнал. – 2008. – № 5-6. – С. 38-40.

71. Гордиенко А.И. Опыт освоения и эксплуатации опытно-промышленной установки термической подготовки шихты на ОАО «Ясиновский коксохимический завод» / А.И. Гордиенко, В.А. Редин, Г.В. Долгарев и др. // Углекислотный журнал. – 2008. – № 5-6. – С. 22-31.

72. Чемеринский М.С. Усовершенствование действующих технологий коксования угольных шихт путем внесения газового угля, термически подготовленного в электромагнитном поле: дис. канд. наук: 05.17.07 – химическая технология топлива и горюче-смазочных материалов / М.С. Чемеринский. – Днепропетровск, 2013. – 189с.

73. Чемеринский М.С. Усовершенствование способов подготовки угольной шихты для процесса коксования / М.С. Чемеринский, А.Г.Старовойт, Е.И. Малий // Кокс и химия. 2012. – № 7 – С. 26 – 29.

74. Нетушил А.В. Высокочастотный нагрев в электрическом поле / А.В. Нетушил, Б.Я. Жуховицкий, В.Н.Кудин. М.: Высшая школа. 1960. –143 с.

75. Семисалов Л.П. Разработка процесса термической подготовки угольной шихты и проблемы его промышленного внедрения. Состояние разработок и проблемы внедрения процессов коксования термоподготовки шихт и технологии формированного кокса. – 1982 - С.4-7.

76. Скляр.М.Г.Физико-химические основы спекания углей / М.Г.Скляр.- М: Metallurgy – 1984 - 201с.

77. Диденко В.Е. Технология приготовления угольных шихт для коксования. - М: Высшая школа – 1980 – 432 с.

78. Грязнов Н.С. Основы теории коксования. - М: Metallurgy – 1986 - 312с.

79. Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства. М: Metallurgy – 1982 - 360с.

80. Климовицкая А.Б., Бородина Г.Е. Угольные шихты для коксования и добавки к ним. // Кокс и химия. – 1989 - №6 - С.9-11.

81. Егоров В.М., Малый Е.И. Каменноугольные фусы как связующее и восстановитель при получении рудно-углеродистых брикетов. //Угলেখимический журнал. - 2003. - № 1-2. - С. 47-48.

82. Тютюнников Ю.Б., Синцорова Л.Г., Гречко Ю.І. та ін.. Органічні добавки у виробництві коксу. Київ : Техніка - 1971 - 96 с.

83. Зеленский О.И. Современные направления использования неспекающихся добавок в производстве кокса / О.И. Зеленский // Углекислотный журнал. 2013. – № 3. – С. 21-28.

84. Егоров В.М. Взаимодействие угля марки Г с красным шламом / В.М. Егоров, Е.Л. Сорокин // Углекислотный журнал. – 2003. – № 1 – 2. – С. 6-7.

85. Сорокин Е.Л. Изучение возможности использования «красного шлама» в качестве активной добавки / Е.Л. Сорокин // Сучасні проблеми металургії. – 2014. – № 17. – С. 77-83.

86. Сорокин Е.Л. Повышение качества кокса для недоменных производств / Евгений Леонидович Сорокин // Slovak international scientific journal / Chemistry. – Bratislava, Slovakia, 2019. – Vol. 1. – № 35. – P. 5-8.

87. Изучение кинетики взаимодействия рудной и угольной составляющей при их совместном нагревании / А.Г. Старовойт, Е.Л. Сорокин, Т.А. Кабак, Я.В. Фролов, О.С. Ермакова // Теория и практика металлургии: общегосударственный научно-технический журнал. – Днепропетровск: НМетАУ, 2012. – №3. – С. 62-65.

88. Сорокін Є.Л. Дослідження впливу добавки хромітової руди на фізико-хімічні та фізико-механічні властивості коксу / Є.Л. Сорокін, О.І. Довгополий // Вдосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів, як чинник розвитку металургії та енергетики: матеріали Всеукраїнської наукової конференції студентів та молодих учених. – Дніпропетровськ, 2008. – С. 10-12.

89. Сорокін Є.Л. Дослідження зміни механічних властивостей хромококсу під впливом мінеральної добавки хромітової руди / Є.Л. Сорокін, Д.М. Цисар // Вдосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів, як чинник розвитку металургії та енергетики: матеріали Всеукраїнської наукової конференції студентів та молодих учених. – Дніпропетровськ, 2008. – С. 19.

90. Сорокін Є.Л. Вивчення можливості модифікації спікливої здатності газового вугілля за допомогою залізної добавки / Є.Л. Сорокін, М.А. Онищенко // Вдосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів, як чинник розвитку металургії та енергетики: матеріали Всеукраїнської наукової конференції студентів та молодих учених. – Дніпропетровськ, 2008. – С. 16.

91. Сорокін Е.Л. .Дослідження властивостей фракцій слабкоспікливого вугілля / Е.Л. Сорокін, Л.Г. Кеуш // Теория и практика металлургии: Общегосударственный научно-технический журнал – Днепропетровск: : НМетАУ, 2013, - № 5-6 – С. 30-34.

92. Егоров В.М. Утилизация красных шламов в коксохимической промышленности / В.М. Егоров, Е.Л. Сорокин // Углекимический журнал. – 2002. – № 5-6 – С. 47-48.

93. Патент України № 68102 А, МПК С10В 57/00. Шихта для одержання металургійного коксу / Єгорова А.К., Клименко Ф.К., Сорокін Є.Л.; заявник та власник патенту Єгорова А.К., Клименко Ф.К., Сорокін Є.Л. – № 2003109054; заявл. 06.10.2003; опубл. 15.07.2004, бюл. № 7.

94. Старовойт А.Г.Исследования влияния красных шламов на качество специальных видов кокса / А.Г. Старовойт, Сорокин Е.Л., Улановский М.Л., Мирошниченко Д.В.// Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2005. - № 3. – С. 12-15.

95. Сорокин Е.Л. Изучение химизма спекания каменного угля и минеральной добавки / Е.Л. Сорокин //2014. - С. 399-404.

96. Старовойт А.Г. Исследование температурных интервалов взаимодействия рудной и угольной составляющей / А.Г. Старовойт, Е.Л. Сорокин, Т.А. Кабак // Углекимический журнал: научно-технический журнал. – Харьков: ООО «С.А.М.», 2012. – № 1-2. – С. 63-67.

97. Сорокин Е.Л. Модификация реакционной способности кокса для недоменных производств / Е.Л. Сорокин, Т.А. Кабак, М.О. Загародня

// Угলেখимический журнал: научно-технический журнал. – Харьков: ООО «С.А.М.», 2013. – № 1-2. – С. 34-37.

98. ГОСТ 9414.1.- 94(ИСО 7404.1 – 84) Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 1. Словарь терминов. / Межгосударственный совет по стандартизации метрологии и сертификации. Минск: 1994. – 16 с.

99. Петров, О. В. Петрологический атлас ископаемого органического вещества России / О. В. Петров. – СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. – 604 с.

100. Столбова, Н. Ф. Петрология углей: учебное пособи / Н. Ф. Столбова, Е. Р. Исаева. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 77 с.

101. Волкова, И. Б. Органическая петрология / И. Б. Волкова. – Л.: Недра, 1990. – 299 с.

102. Scot, A. C. Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead? / A. C. Scot // International Journal of Coal Geology. – 2002. – №50. – P. 119-134.

103. Штах, Э. Петрология углей / Э. Штах, М.-Т. Маковски, М. Тейхмюллер. – М: Мир, 1978. – 556 с.

104. Миронов К.В. Справочник геолога-угольщика. – М: Недра, 1991. – 363 с.

105. Клер В.Р. Изучение и геолого-экономическая оценка качества углей при геолого-разведочных работах. – М: Недра, 1975. – 319 с.

106. Иванов, Г.А. Угленосные формации / Г.А. Иванов. – Л: Наука, 1967. – 407 с.

107. Жемчужников Ю.А. Основы петрологии углей. / Ю.А.Жемужников, А.И.Гинзбург. – М: изд-во Академии наук, 1960. – 400 с.

108. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей. М.: Госгортехиздат, 1960.328 с.

109. ДСТУ 3472:2010. Вугілля буре, кам`яне та антрацит. Класифікація. – К.,2010. – 12 с.

110. Еремин, И. В. Влияние типа мацералов на кинетику выделения низкомолекулярных соединений при метаморфизме углей / И. В. Еремин, С. Г. Гагарин // Химия твердого топлива. – 1998. – № 5. – С. 9-20.
111. Соколов, Р. С. Химическая технология. Учебное пособие для ВУЗ-ов в 2 т. / Р. С. Соколов. – М.: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2000. – 1 т.
112. Кричко, А. А. Нетопливное использование углей / А. А. Кричко, В. В. Лебедев, И. Л. Фарберов. – М.: Недра, 1978. – 215 с.
113. Горное дело. Энциклопедический справочник. Т.2. – М.: Госгортехиздат, 1960. – 519 с.
114. Лазаров Л. Структура и реакции углей / Л.Лазаров, Г. Ангелова. – София: БАН, 1990. – 232 с.
115. Шпирт, М. Я. Минеральные компоненты углей / М. Я. Шпирт // Химия твердого топлива. – 1982. – №3. – С. 35-43.
116. Шпирт, М. Я. Неорганические компоненты твердых топлив / М. Я. Шпирт, В. Р. Клер, И. З. Перциков. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
117. Шестакова, О. Е. Петрографический состав, строение и генезис ископаемых углей / О. Е. Шестакова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2010. – С. 3-10.
118. Гофман, М. В. Учебное пособие для вузов по спец. "Химическая технология топлива" / М. В. Гофтман. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 597 с.
119. Воробьев, А. Е. Минеральные включения угольных пластов: формы нахождения и основные способы растворения / А. Е. Воробьев, А. В. Мозолькова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2007. – С. 141-148.
120. Schnitzer, M. Recent advances in humic acid research / M. Schnitzer // Proc. Int. Peat Symp. Bemidji, Minn. – 1982. – P. 17-44.
121. Медведев К.П. Строение органической массы каменных углей. Кокс и химия – 1960 - №3 - С.8-13.

122. Гюльмалиев, А. М. Теоретические основы химии угля / А. М. Гюльмалиев, Г. С. Головин, Т. Г. Гладун. – М.: Изд-во МГГУ, 2003. – 556 с.
123. Егоров, А. П. Содержание и распределение микроэлементов в углях КАТЭКа / А. П. Егоров, Л. К. Петровская // Уголь. – 1989. – № 3. – С. 45-49.
124. Левашова, А. И. Химия и технология природных энергоносителей: учебное пособие / А. И. Левашова, Е. Н. Ивашкина, Е. М. Юрьев. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 194 с.
125. Аронов, С. Г. Химия твердых горючих ископаемых / С. Г. Аронов, Л.Л. Нестеренко. – Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1960. – 371 с.
126. Порфирьев, В. Б. Природа нефти, газа и ископаемых углей / В. Б. Порфирьев. – Киев: Наукова думка, 1987. – 224 с.
127. Соколов, Р. С. Химическая технология. Учебное пособие для ВУЗ-ов в 2 т. / Р. С. Соколов. – М.: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2000. – 2 т.
128. Хоффман, Е. Энерготехнологическое использование угля / Е. Хоффман. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 328 с.
129. Krichko, A. A. Coal processing and conversion progress in the USSR / A. A. Krichko // World Coal. – 1978. – V. 4. – №5. – P. 22-23.
130. Еремин, И. В. Вещественный состав, структура и свойства ископаемых углей в связи с их переработкой в жидкое и газообразное топливо / И. В. Еремин, М. Н. Жарова, Г. Б. Скрипченко // Химия твердого топлива. – 1981. – № 1. – С. 86-91.
131. Кричко, А. А. Развитие углехимии за 50 лет / А. А. Кричко. – М.: Недра, 1984. – С. 52-88.
132. Derbyshire, F. Molecular Structure of Coals: A Debate // F. Derbyshire, A. Marzec, H.-R Schulten / Fuel. – 1989. – V.68. – P. 1091-1106.
133. Бутакова В. И. Создание и развитие полиеновой модели строения углей // Кокс и химия. – 2015. – № 4. – С. 12-22.

134. Касаточкин, В. И. Строение и свойства природных углей / В. И. Касаточкин, Н. К. Ларина, – М.: Недра, 1975. – 159 с.
135. Davidson, R. M. Molecular Structure of Coal / R. M. Davidson // In Coal Science. – 1982. – V. 1. – P. 83-160.
136. Haenel, M. W. Recent Progress in Coal Structure Research / M. W. Haenel // Fuel. – 1992. – V. 71. – P.1211-1223.
137. Van Heek, K. H. Kohle als macromolekulares System / K. H. Van Heek, W. Hodek // Erdol and Kohle Erdgas. – 1992. – Bd. 45. – H. II. – P. 439-442.
138. Канторович, Б. В. Основы горения и газификации твердого топлива / Б. В. Кантарович. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 600 с.
139. Нестеренко, Л. Л. Основы химии и физики горючих ископаемых / Л. Л. Нестеренко, Ю. В. Бирюкова, В. А. Лебедев. – Киев: Вища шк., 1987. – 359 с.
140. Фальбе, Ю. Химические вещества из угля / Ю. Фальбе. – М.: Химия, 1980. – 619 с.
141. Русьянова, Н. Д. Углекимия / Н. Д. Русьянова. – М.: Наука, 2003. – 316 с.
142. Hatcher, P. G. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal / P. G. Hatcher, D. J. Clifford // Organic Geochemistry. – 1997. – V. 27. – P. 251-274.
143. Li, Zhen Correlation between the Concentration of Aromatic Hydrocarbons and BaP from Coke Oven Fugitive Emissions in Shanxi, China / Zhen Li, Ling Mu, Lin Peng, Hui-Ling Bai, Xiao-Feng Liu // Aerosol and Air Quality Research. – 2012. – V. 12. – P. 1373-1378.
144. Laumann, S. Variations in concentrations and compositions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coals related to the coal rank and origin / S. Laumann, V. Micic, M. A. Kruege, C. Achten, T. Hofmann // Environmental Pollution. – 2011. – V. 159. – P. 2690-2697.

145. Гагарин, С. Г. Концепция самоассоциированного мультимера в строении угля / С. Г. Гагарин, А. А. Кричко // Химия твердого топлива. – 1984. – №4. – С. 3-8.
146. Бухаркина, Т. В. Химия природных энергоносителей углеродных материалов / Т. В. Бухаркина, Н. Г. Дигуров. – М.: РХТУ, 1999. – 195 с.
147. Левашова, А. И. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: учеб. пособие / А. И. Левашова, А. В. Кравцов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 119 с.
148. Глущенко, И. М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых / И. М. Глущенко. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.
149. Потокина, Р. Р. Исследование взаимосвязей сорбции метана углями Печорского угольного бассейна с их физико-химическими свойствами : дис. канд. хим. наук : 02.00.04 / Потокина Роза Равильевна. – Кемерово, 2015. – 156 с.
150. Given, P. H. The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals / P. H. Given, A. Marzec, W. A. Barton, L. J. Lynch, B. C. Gerstein // Fuel. – 1986. – V. 65. – P. 155-163.
151. Брижанев, А. М. Метаморфизм, как основной фактор метаноносности угольных месторождений / А. М. Брижанев, Р. А. Галазов // Советская геология. – 1983. – № 3. – С. 19-22.
152. James, G. S. The Chemistry and Technology of Coal / G. S. James. – Press is an imprint of Taylor & Francis Group, 2013. – 807 p.
153. Касаточкин, В. И. Строение и свойства природных углей / В. И. Касаточкин, Н. К. Ларина. – М.: Недра, 1975. – 405 с.
154. Алексеев, А. Д. Физика угля и горных процессов / А. Д. Алексеев. – Киев: Наукова думка, 2010. – 425 с.
155. Агроскин, А. А. Химия и технология угля / А. А. Агроскин. – М.: Недра, 1969. – 240 с.
156. Бартошинская, Е. С. Влияние генетических факторов на образование углей с различными свойствами. Угольные бассейны и условия

их формирования / Е. С. Бартошинская, С. И. Бык // VI Всесоюзное геологическое угольное совещание, г. Львов, 1-4 октября 1980 г. Тезисы докладов, Львов. – 1980. – С. 37-39.

157. Скрипченко, Г. Б. Межмолекулярная упорядоченность в ископаемых углях / Г. Б. Скрипченко // Химия твердого топлива. – 1984. – № 6. – С. 3-11.

158. Колисниченко, Е. А. Природные закономерности содержания метана в угольных пластах / Е. А. Колисниченко, В. Б. Артемьев. – М.: Горная книга, 2011. – 75 с.

159. Алексеев, А. Д. Прогнозирование неустойчивости системы уголь-газ / А. Д. Алексеев. – Донецк: Ноулидж, 2010. – 343 с.

160. Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей.- М.: Металлургия, 1984. – 200 с.

161. Эммануэль Н.М. Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969, 431с.

162. Шовкопляс В.Н. Термохимические превращения спекающегося угля при нагревании / В.Н. Шовкопляс // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 6. – с.88 – 93.

163. Корольов Ю.М. Рентгенографический фазовый анализ органической массы углей / Ю.М. Корольов, С.Г.Гагарин // Кокс и химия. – 1996. - № 1. – с. 6-10.

164. Корольов Ю.М. Рентгенографическое исследование гуминового органического вещества / Ю.М. Корольов // ХТТ. – 1989. - №6. – С.11-19.

165. Головин Г.С. Рентгенографическое исследование структуры гуминовых углей / Г.С. Головын, Ю.М. Корольов, В.В.Лукин //ХТТ. – 1999. - №4. – С. 7-27.

166. Yakar Elbeyli, Pyrolysis Kinetics of Turkish Bituminous Coals by Thermal Analysis Turkish J. Eng. Env. Sci. 28 (2004) , 233 – 239.

167. Jaber, S.D. and Probert., J.O., Non-Isothermal Thermogravimetry and Decomposition Kinetics of Two Jordanian Oil Shales under Different Processing Conditions, *Fuel Processing Technology*, 63, 57- 70, 2000.
168. Arenillas, A., Rubiera, F., Pevida, C. and Pis J.J., A Comparison of Different Methods for Predicting Coal Devolatilisation Kinetics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 685-701, 2001.
169. Бутузова Л. Ф. Вплив хімічної обробки на кінетичні параметри процесу піролізу вугілля / Л. Ф. Бутузова, В. О. Бондалстова, Р. В. Маковський, Д.І. Дедовець // *Хімія і хімічна технологія*. – 2011. – Вип.17(187). – С.132-140.
170. Камнева А.И. Химия горючих ископаемых [Текст] / А.И. Камнева, М.: Химия, 1974, 272 с.
171. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования [Текст] / Н.С. Грязнов, М.: Металлургия, 1983, 184 с.
172. Бутузова Л.Ф. Технологические характеристики нетрадиционных коксовых шихт на основе углей Донбаса / . Бутузова Л.Ф., Маковский Р.В., Ветров И.В., Бутузов Г.Н. // *Хімія і хімічна технологія*. – 2006. – Вип.. – С.109-116.
173. Berkowitz N., *Coal Science and Technology* 7, The Chemistry of Coal. Elsevier, New York, 223, 1985.
174. The contribution of radical reactions during thermal processing of low-quality coals [Text] / L.Butuzova, S. Rozhkov, R. Makovskyi, N. Rozhkova, G. Butuzov // *GeoLines*, Prague (CzechRepublic), 2009, V.22, P. 9–14.
175. Нестеренко Л.Л. Основы химии и физики горючих ископаемых / Л.Л.Нестеренко, Ю.В.Бирюков, В.А.Лебедев. – Киев.: Вища Школа, 1987. – 359 с.
176. Гагарин С.Г. Термодинамика передачи водорода в полиядерных системах / Сергей Гаврилович Гагарин // *ХТТ*. – 1992. – № 6. – С. 24-33.
177. Барышев В.И. Изменение элементного состава гумолитов в процессе углефикации / В.И.Барышев // *ХТТ*. – 1974. – № 5. – С. 47-52.

178. Улановский М.Л. Теплота сгорания от бурых углей до графита / М.Л. Улановский // Кокс и химия. – 2012. - № 8. – с. 2 – 7.
179. Улановский М.Л. Химические аспекты процесса метаморфизма углей и образования его низкомолекулярных летучих продуктов / М.Л. Улановский // Кокс и химия. – 2012. - № 12. – С. 2 – 7.
180. Улановский М.Л. Взаимосвязь свойств углей с изменением содержания водовода при углефикации/ М.Л. Улановский // Кокс и химия. – 2011. - № 2. – С. 2 – 9.
181. Бутузова Л.Ф. Роль гетероатомов в процессах термодеструкции углей / Бутузова Л.Ф., Сафин В.А., Гонсалвеш Л., Маринов С. // Збірник тез доповідей IV науково-практичної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». – Львів, 2007. – с.118-119.
182. Butuzova L.F., Safin V.A., Marinov S., Jankowska A., Shevkoptyas V.N., Butuzov G.N. The influence of the sulphur-containing compounds on the coal pyrolysis mechanism Proc. 7-th European Coal Conferenct. – Lviv, 2008. – P.27 – 28.
183. Бутузова Л.Ф. Влияние гетероатомов на процесс термической переработки углей / Бутузова Л.Ф., Сафин В.А., Гонсалвеш Л., Маринов С., Исаева Л.Н. // Сборник Российской научной конференции с международным участием «Глубокая переработка твердого ископаемого топлива – стратегия России в 21 веке». – Звенигород, 2007. – с.9.
184. Бутузова Л.Ф. Механизм воздействия серосодержащих соединений на процесс пиролиза углей / Бутузова Л.Ф., Сафин В.А., Бутузов Г.Н. // Труды V международной научно-практической конференции «Экологические проблемы индустриальных мегаполисов» - Донецк, 2008. – с.45.
185. Butuzova L.F., Safin V.A., Marinov S., Yaneva N., Shevkoptyas V.N., Butuzov G.N. The pathways for thermal decomposition of coals with high

content of sulphur and oxygen \ Proc. 11th Coal Geology Conference. – Prague, 2008. – P.3.

186. Бутузова Л. Ф. Различие механизма процессов пиролиза спекающихся и неспекающихся углей / Л. Ф. Бутузова, Сафин В.А., Бутузов Г.Н. // Хімія і хімічна технологія. – 2009. – Вип.. – С.109-115..

187. Сопоставление вариантов измерения оптических плотностей полос поглощения в ИК спектрах углей /Примеров В.П., Попов В.К., Бутакова В.И., Русьянова Н.Д. //Химия тв. Топлива, 1989. . №5.

188. Бутузова Л.Ф. Перетворення функціональних груп органічних речовин в процесі вуглефікації / . Бутузова Л.Ф., Шевкопляс В.Н., Зубцов С.С. // Хімія і хімічна технологія. – 2006. – Вип.. – С.109-116..

189. Philip B. Fourier transformation infra-red studies of coal. // Fuel, 1983. . V. 62. . № 9. .P. 1003-1008.

190. Conley R.T. Infrared spectroscopy. . Allyn and Bacon, inc.Boston, 1972. . 355 p.

191. Шевкопляс В.Н. Структурно химические превращения бурого угля при нагревании / В.Н. Шевкопляс , Л.Ф.Бутузова, С.Н.Лящук, Н.Е.Письменова // Вопросы химии и химической технології. – 2008. – №5. С. 87 – 92.

192. Шевкопляс В.Н. Расчет основных кинетических параметров топлива по данным деривотографического анализа // Вопросы химии и химической технології. – 2007. – № 2. С. 179 – 183.

193. Шевкопляс В.Н. Закономерности структурных преобразований в надмолекулярной организации твердых топлив / В.Н. Шевкопляс, Л.Ф.Бутузова, С.Н.Лящук, Н.Е.Письменова // Вопросы химии и химической технології. – 2009. – №3. С. 108 – 113.

194. Маковский Р.В. Влияние сернистых компонентов на свойства угольных шихт при термической переработке / Р.В. Маковский, Л.Ф. Бутузова, С. Маринов, В.А. Сафин, А.О. Наливкина // Науковы працы Донецького нац.. технычного ун-ту. – 2010. – Вип.14(162). – с.97 – 103.

195. Барский В.Д. Элементы теории происхождения и оценка запасов ископаемых топлив. 2.химизм процесса метаморфизма и мировые запасы ископаемых топлив / В.Д.Барский, Г.А. Власов, А.А.Пивоваров, А.В. Кравченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Т.3. – с.55 – 62.
196. Barsky V. Composition and structure of coal organic mass. 3. Dynamics of coal chemical structure during metamorphism / V, Barsky, G.Vlasov, A. Rudnitsky // Chemistry and Chemical Technology. 2011, vol. 5, no. 3, pp. 285-290.
197. Vlasov G.A. О kinetike obrazovaniya parogazovykh produktov pri koksovanse ugol'nykh shikh / G.A.Vlasov, Barskyi V.D., Chuishchev V.M. // Uglekhimicheskii Zhurnal, 2003, no. 3-4, pp. 55-61.
198. Гюльмалиев А.М. Структурно–химическое моделирование перехода углей в пластическое состояние / А.М. Гюльмалиев, С.Г.Гагарин// Химия твердого топлива. 2007, № 1, с. 23 – 31.
199. Бровенко А.Л. Переработка углей для получения синтетических топлив / А.Л. Бровенко, А.М. Гюльмалиев, С.Г.Гагарин // Сб. науч. Тр. ИГИ. М.: ИОТТ, 1986, С.110.
200. Gagarin S.G. Inter-relation between indices of structure and thermal plasticity of coals / S.G Gagarin // кокс и химия 2002, № 9 с.2 – 7.
201. Гюльмалиев А.М. Структурно-химическое моделирование перехода углей в пластическое состояние / А.М. Гюльмалиев, С.Г.Гагарин // ХТТ. – 2007. - №1, с. 23 – 31.
202. Гагарин С.Г. Проблемы маркировки угольных смесей // С.Г. Гагарин, Т.М. Броновец // Кокс и химия. 2003. № 12. С. 4-10.
203. Гагарин С.Г. Оценка выхода летучих веществ по мацеральному составу углей и степени их метаморфизма / С.Г. Гагарин // Кокс и химия. 2000. № 11-12. С. 510.

204. Гагарин С.Г. Фракционирование углей по плотности для решения проблемы сырьевой базы коксования //Кокс и химия. – 2010. – № 9. – с. 16 – 21.
205. Гагарин С.Г., Головин Г.С., Гюльмалиев А.М., Гладун Т.Г. Технологические аспекты реализации энергетического потенциала углей // ХТТ. 2001. № 2. С. 14 – 24.
206. Основи хімії і фізики горючих копалин / В.І.Саранчук, М.О.Ільяшов, В.В. Ошовський, В.С.Білецький–Донецьк: Східний видавничий дім, – 2008. – 640с.
207. Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых / М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюнников.– К.: Вища школа; Головное изд-во, 1985. – 247 с.
208. Yurov V.Y. Scanning tunneling microscope calibration and reconstruction of real image: Drift and slope elimination / V.Y. Yurov, A.N. Klimov // Review of Scientific Instruments: journal. – USA: AIP, 1994. – Vol. 65. – № 5. – P. 1551-1557.
209. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: «Институт компьютерных исследований», 2002. – 400 с.
210. Потапов А.А. Фрактальный метод, фрактальная парадигма и метод дробных производных в естествознании / Александр Александрович Потапов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2012, №5(2). – С. 172-180.
211. Журба А.О., Михальов О.І. Фрактальні характеристики зображень металоструктур та особливості їх обчислення // Системные технологии моделирования сложных систем / Монография под общей редакцией проф. А.И. Михалёва. – Днепр: НМетАУ-ИБК “Системные технологии”, 2016. – С. 299 – 327.
212. Авгушевич И.В., Сидорук Е.И., Броновец Т.М. Стандартные методы испытания углей. Классификация углей. – М.: «Реклама мастер», 2018. – 576 с.

213. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса: учеб. пособие. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. – 272 с.
214. Москаленко Т.В. Математическая модель расчета молекулярной массы угля / Т.В. Москаленко, В.А. Михеев, Е.В. Ворсина // Современные наукоемкие технологии. – 2018. – № 10. – С. 82-86.
215. Власов Г.А. Научные основы и технология получения химических продуктов термодеструкции угля : дис. ... д.т.н. : 05.17.07 / Власов Геннадий Александрович. – Днепропетровск, 2005. – 424 с. Библиогр. : с. 400-424.
216. Обуховский Я.М. Дилатометрия углей, примененных для коксования / Я.М. Обуховский, А.М. Шейхет, П.Я. Гольдберг. – М.: Metallurgy, 1967. – 180 с.
217. Определение спекающей способности углей / М.Г. Скляр, Е.М. Солдатенко, В.М. Шмалько и др. // Кокс и химия. – 1984. – № 10. – С. 8-10.
218. Расчеты коксовых печей и процессов коксования с применением ЭВМ: Учеб. пособие/ И.В. Вирозуб, Н.С. Ивницкая, Р.Е. Лейбович и др. – К.: Выща шк. Головное изд-во, 1989. – 303 с.
219. Барский В.Д., Коган Л.А. Практический математико-статистический анализ в коксохимии.– М.: Metallurgy, 1975.– 184 с.
220. Пинчук С.И. Основы научных исследований и организация эксперимента (раздел “Планирование эксперимента”). Конспект лекций для студентов специальностей: 7.090401, 7.090103. – Днепропетровск: НМетАУ, 2002.– 62 с.
221. Starovoi A.G. Modification of the Clinkering Properties of Coal 1. Profound Enrichment / A.G. Starovoi, E.L. Sorokin, T.A. Kushnareva // Coke and Chemistry, 2019. – Vol. 62. – № 5. – P. 174-176.
222. Kushnareva T.A. Clinkering Properties of Individual Fractions of Enriched Poorly Clinkering Coal / T.A. Kushnareva, E.L. Sorokin // Coke and Chemistry, 2018. – Vol. 61. – № 2. – P. 38-41.

223. Сорокін Є.Л. Дослідження компонентного складу слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ / Є.Л. Сорокін, О.В. Біла, Т.О. Кушнарєва // Теорія і практика металургії : загальнодержавний науково-технічний журнал. – Дніпро: НМетАУ, 2018. – № 3-5. – С. 98-100.

224. Старовойт А.Г. Дослідження властивостей низькометаморфізованого слабкоспікливого вугілля / А.Г. Старовойт, Є.Л. Сорокін, Т.О. Кабак // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: зб. тез доп. VI Науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих учених, Львів, 25-28 квітня 2012 р. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2012. – С. 168.

225. Сорокін Є.Л. Розробка методу регулювання якістю коксу // Євгеній Леонідович Сорокін // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: зб. тез доп. VI Науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих учених, Львів, 25-28 квітня 2012 р. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2012. – С. 164.

226. Сорокин Е.Л. Изменение спекающих свойств углей / Евгений Леонидович Сорокин // Углекимический журнал: научно-технический журнал. – Харьков: ООО «С.А.М.», 2016. – № 1-2. – С. 34-37.

227. Сорокин Е.Л. Анализ надмолекулярной структуры отдельных фракций углей, отличающихся по плотности / Е.Л. Сорокин, О.С. Максакова, Т.А. Кушнарева // Slovak international scientific journal / Chemistry. – Bratislava, Slovakia, 2019. – Vol. 1. – № 32. – P. 12-19.

228. Балалаев А.К. Тенденции развития молекулярной структуры органического вещества каменного угля / А.К. Балалаев, А.В. Бурчак // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. – Днепропетровск, 2011. – № 9. – С. 68-76.

229. Петухов В.Н. исследование влияния флокулянтов различного элементного состава и строения на эффективность сгущения угольных пульп / В.Н. Петухов, С.С. Погуца // Теория и технология металлургического производства – Магнитогорск, 2014. – № 2(15). – С. 12-15.

230. Фрактальность микроструктуры угля / В.В. Лукинов, В.И. Барановский, Л.И. Пимоненко, Л.Д. Кузнецова // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. — Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2010. — Вип. 87. — С. 15-23.

231. Шестакова О.Е. Визуальная диагностика природных видов и технологических марок ископаемых углей / О.Е. Шестакова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2010. – Вып. 1. – № 1. – С. 1-8.

232. Sapoval B. Fractal geometry impact on nuclear relaxation in irregular pores / B.Sapoval, S.Russ, D.Petit, J.P.Korb // Magn. Reson. Imaging. – 1996. – Vol. 14. – P. 863-867.

233. Булат А.Ф. Фракталы в геомеханике / А.Ф. Булат, В.И. Дырда; НАН Украины, Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова. – К.: Наукова думка, 2005. – 357 с.

234. Журба А.О. Комп'ютерна програма «AnalysisFS». Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір №46963 від 28.12.2012.

235. Кушнар'ова Т.А. Изучение мацерального состава углей разной стадии метаморфизма / Т.А. Кушнар'ева, Е.Л. Сорокин // Хімічні проблеми сьогодення: зб. тез доп. II Міжнародної (XII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, Вінниця, 19-21 березня 2019 р. – Вінниця, 2019. – С. 173.

236. Сорокін Є.Л. Визначення складу вугільної шихти, що містить слабкоспікливе вугілля / Є.Л. Сорокін, Т.О. Кушнар'ова // Актуальные проблемы современной науки: сб. тез. науч. тр. XXXVIII Международной научно-практической конференции, 30 января 2019 р. – Харьков-Вена-Берлин-Астана, 2019. – С. 90-93.

237. Изучение электронной структуры и структурных параметров углей / А.Г. Старовойт, Е.Л. Сорокин, Т.А. Кушнарєва и др. // Slovak international scientific journal / Chemistry. – Bratislava, Slovakia, 2019. – Vol. 1. – № 30. – Р. 7-12.

238. Сорокин Е.Л. Изучение особенностей структуры углей для эффективного использования / Евгений Леонидович Сорокин // Сучасні технології переробки паливних копалин: зб. тез доп. II Міжнародної науково-технічної конференції, Харків, 18-19 квітня 2019 р. / укл. Мірошніченко Д.В. – Харків, НТУ «ХПІ». – С. 54-55

239. Гюльмалиев А.М. Обобщенная модель структуры органической массы углей / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун и др. // Химия твердого топлива. – 1994. – № 4-5. – С. 14-27.

240. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса: учеб. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 273 с.

241. Москаленко Т.В., Михеев В.А., Ворсина Е.В. Математическая модель расчета молекулярной массы угля // Современные наукоемкие технологии. – 2018. – № 10. – С. 82-86.

242. Химия и переработка угля / В.Г. Липович, Г.А. Калабин, И.В. Калечиц и др. – М.: Химия, 1988. – 336 с.

243. Сорокін Є.Л. Визначення структурних груп спікливого вугілля в окремих фракціях методом ІЧ-спектроскопії. Повідомлення 1. Якісний аналіз ІЧ-спектрів окремих фракцій спікливого вугілля / Євгеній Леонідович Сорокін // Теорія і практика металургії: загальнодержавний науково-технічний журнал. – Дніпро: НМетАУ, 2019. – №2. – С. 32-40.

244. Кушнарєва Т.О. Вивчення структурних фрагментів фракцій слабкоспікливого вугілля різної щільності / Т.О. Кушнарєва, Є.Л. Сорокін // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи: зб. тез доп. II Всеукраїнської наукової конференції, Житомир, 16 травня 2018 р. – Житомир, 2018. – С. 282-283.

245. Сорокін Є.Л. Визначення структурних груп спікливого вугілля в окремих фракціях методом ІЧ-спектроскопії. Повідомлення 2. Кількісний склад структурних груп в окремих фракціях спікливого вугілля / Євгеній Леонідович Сорокін // Теорія і практика металургії: загальнодержавний науково-технічний журнал. – Дніпро: НМетАУ, 2019. – № 3. – С. 41-52.

246. Старовойт А.Г. Изменение свойств угольных фракций слабоспекающегося угля / А.Г. Старовойт, Т.А. Кабак, Е.Л. Сорокин // XXXIX Міжнародна науково-технічна конференція молоді ВАТ «Запоріжсталь» 2013: зб. тез доп., Запоріжжя, 5-6 грудня 2013 р. – Запоріжжя, 2013. – С. 13.

247. Кушнарева Т.А. Изучение возможности использования слабоспекающегося угля в шихте для коксования / Т.А. Кушнарева, Е.Л. Сорокин // Хімічна проблема сьогодення: зб. тез доп. IX Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, Вінниця, 29-30 березня 2016 р. – Вінниця, 2016. – С. 194.

248. Кушнарева Т.А. Разработка метода расширения сырьевой базы коксования / Т.А. Кушнарева, Е.Л. Сорокин // Хімічна проблема сьогодення: зб. тез доп. X Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, Вінниця, 27-29 березня 2017 р. – Вінниця, 2017. – С. 204.

249. Сорокін Є.Л. Розширення сировинної бази коксування за рахунок використання слабоспікливого малометаморфізованого вугілля у вугільній шихті / Євгеній Леонідович Сорокін // Углекислотный журнал: научно-технический журнал. – Харьков: ООО «С.А.М.», 2018. – № 2. – С. 27.

250. Сорокін Є.Л. Дослідження хімічного складу золи густинних фракцій слабоспікливого вугілля для обґрунтування вибору компонентів шихти для коксування / Є.Л. Сорокін, Л.В. Камкіна // Теорія і практика металургії: загальнодержавний науково-технічний журнал. – Дніпро: НМетАУ, 2019. – № 5. – С. 93-96.

251. Старовойт А.Г. Аналітичне визначення раціональної кількості слабоспікливого вугілля марки ДГ в шихті для одержання коксу заданих

властивостей / А.Г. Старовойт, Є.Л. Сорокін, Т.О. Шумейко // Теорія і практика металургії: загальнодержавний науково-технічний журнал. – Дніпро: НМетАУ, 2019. – № 1. – С. 93-96.

252. Сорокін Є.Л. Аналітичне визначення складу вугільних шихт, які містять густинну фракцію слабоспівного вугілля / Євгеній Леонідович Сорокін // Теорія і практика металургії: загальнодержавний науково-технічний журнал. – Дніпро: НМетАУ, 2019. – №4. – С. 29-33.

253. Козлов В.А. Влияние химического состава золы углей на технологические свойства кокса / Вадим Анатольевич Козлов// Горный информационно-аналитический бюлеть. – 2012. – № 5. – С. 231-237.

254. Пинчук С.И. Организация эксперимента при моделировании и оптимизации технических систем: учебное пособие. – Днепропетровск: ООО Независимая издательская организация «Дива», 2008. – 248 с.

255. Кушнарєва Т.О. Визначення технологічних властивостей коксу з домішкою слабоспівного вугілля певної густини / Т.О. Кушнарєва, Є.Л. Сорокін // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи: зб. тез доп. III Всеукраїнської наукової конференції, Житомир, 17 квітня 2019 р. – Житомир, 2019. – С. 39.

256. Пат. на винахід 85624 Україна, МПК C10B 57/04. Склад вугільної шихти для одержання металургійного коксу / А.Г. Старовойт, Є.Л. Сорокін, Т.О. Кабак; заявник і патентовласник Національна металургійна академія України. – № u2013 06844; заявл. 31.05.2013; опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22.

257. Кушнарєва Т.О. Розробка технологічних способів застосування слабо співного вугілля для розширення сировинної бази коксування : дис. ... к.т.н. : 05.17.07 / Кушнарєва Тетяна Олександрівна. – Дніпро, 2018. – 130 с. Библиогр. : с. 112-122.

258. Анализ напряженно-деформированного состояния металла при холодной пильгерной прокатке труб средствами математического моделирования / В.Н. Данченко, А.С. Бобух, В.С. Дехтярев, Я.В. Фролов, Е.Л. Сорокин // Теория и практика металлургии: общегосударственный

научно-технический журнал. – Днепропетровск: НМетАУ, 2012. – № 3. – С. 24-27.

259. Циперович М.В. Обогащение углей в тяжелых средах / М.В.Циперович. – Свердловск: Metallurg издат, 1959. – 422с.

260. Лазаренко А.Я. О рачительном производстве доменного и недоменного кокса / А.Я. Лазаренко // Кокс и химия.– 2002.– № 8.– С. 38–44.

ДОДАТКИ

Додаток А



ТОВ «МЕТІНВЕСТ ХОЛДИНГ»

www.metinvestholding.com

Тел.: +38 062 388 16 16

Факс: +38 062 388 16 00

E-mail: metinvest@metinvestholding.com

АКТ

щодо перспективи впровадження результатів теоретичних та експериментальних досліджень викладених в дисертаційній роботі Сорокіна Є.Л. «Розвиток наукових основ внутрішньої будови та властивостей вугілля для розширення сировинної бази коксування» яка представлена на здобуття вченого ступеня доктора технічних наук

Управлінням технічного розвитку ООО «Метінвест Холдинг» розглянуті матеріали теоретичних та експериментальних досліджень відносно властивостей різного ступеню метаморфізму.

В роботі на високому науковому рівні, з залученням надсучасних методів досліджень, встановлені закономірності вмісту у вугіллі низької стадії метаморфізму (ДГ) мікрокомпонентів з властивостями відповідними до мікрокомпонентів характерних для вугілля середнього ступеня метаморфізму. Розподіл цих компонентів залежить від густини фракцій, які виділялись при збагаченні у важких середовищах.

Обґрунтування отриманих результатів відкриває перспективу суттєвого поліпшення стану з сировинною базою для коксування за рахунок частки ресурсів вугілля марки ДГ не порушуючи загального балансу забезпечення енергетичного комплексу.

Рахуємо, що матеріали дисертаційної роботи можливо розглядати на предмет впровадження їх в подальшій роботі при плануванні розвитку холдингу.

Директор з
технічного розвитку
ООО «МЕТІНВЕСТ ХОЛДИНГ»



А.В. Ємченко

Додаток Б



Громадська організація
Товариство українських вуглезбагачувальників
Coal Preparation Society of Ukraine

49044, г. Дніпро,
пров. Південний, 4-6
www.cpsu.org.ua

тел./ф: (+38 056) 370-47-79; 791-15-66, 744-21-49
e-mail: ceo@cpsu.org.ua

Исх. № 182-11/8 от 26.11.2019

На № _____

РЕКОМЕНДАЦІЇ

по використанню та впровадженню результатів
теоретичних та експериментальних досліджень
к.т.н. доц. Сорокіна Євгена Леонідовича.

Значне погіршення якості видобуваної мінеральної сировини у світі ставить питання перед науковцями о принципово нових підходах у створенні сучасних технологій та раціонального використання ресурсів. Певний дефіцит коксової сировини у світі змушує шукати нові підходи, щоб задіяти додаткові енергетичні ресурси у металургійну галузь. З цього приводу українськими вченими декілька років тому на світових вугільних Конгресах була висунута пропозиція розширити традиційну категорійність вугілля по збагаченню з чотирьох до семи категорій, розставивши категорію T>15 на більш вузькі класи: $15 < T < 25$, $25 < T < 50$ та $T > 50$. Це призвело до змінення технології збагачення вугілля по густині у діапазоні від 1,5 до 1,8 г/см³. Низька категорія густини ніколи до цього часу з технологічного боку не розглядалась.

Представлені в дисертаційній роботі Сорокіна Євгенія Леонідовича уявлення про будову та властивості спіклого вугілля, а також технологічні прийоми регулювання властивостями слабкоспекливого вугілля шляхом виділення речовини з певною густиною 1,25 – 1,3 г/см³ дозволяють вирішувати питання щодо раціонального використання твердих горючих копалин.

Наукові розробки к.т.н. доц. Сорокіна Євгена Леонідовича дають основу для розширення пошуку технічних та технологічних рішень при збагаченні вугілля у напрямку, де раніше не було сенсу – при густині фракцій менше 1,4 г/см³. Це дозволяє задіяти суто енергетичне вугілля у коксовому сировинному балансі. Ці дослідження рекомендовані для впровадження у вуглезбагачувальну галузь.

Отримані результати теоретичних та експериментальних досліджень можуть використовуватись на коксохімічних підприємствах при отриманні металургійного коксу із застосуванням енергетичного слабкоспекливого вугілля низької густини у якості одного з компонентів вугільної шихти для коксування, що дозволить розширити сировинну базу та підвищити конкурентоздатність виробництва.

Голова правління
ГО «Спілка вуглезбагачувальників України»,
Постійний член орг.комітету від України
International Coal Preparation Congress,
канд. техн. наук



О.І.Єгурнов

Додаток В

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор ПрАТ

«Дніпровський КХЗ»

Є.В.Дідусь

20__р.



АКТ

Про результати проведення дослідно-промислового
коксування шихти з участю вугільної фракції
певної щільності на ПрАТ «Дніпровський КХЗ»

Мета дослідної роботи – вивчити вплив слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ, певної щільності, на якісні показники коксу, що дозволить розширити сировинну базу коксування, та отримати металургійний кокс з необхідними показниками.

Для проведення дослідження використовувалась виробнича шихта заводу до складу якої входила фракція слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ щільністю $1,25-1,3 \text{ г/см}^3$.

Для дослідно-промислового коксування було підготовлено три вугільні шихти: 1. Шихта середньозмінна; 2. Шихта середньозмінна з додаванням 10% фракції слабкоспікливого вугілля; 3. Шихта середньозмінна з додаванням 10% збагаченого слабкоспікливого вугілля. Технічний аналіз шихт представлено в таблиці 1, також в таблиці представлені данні по пластометричним показникам кожної дослідної шихти.

Додаток В

Таблиця 1

Технічний аналіз та пластометрія вугільних шихт, що досліджуються

№ шихти	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм	
	Ad	Vdaf	Sd	X	Y
1	8,6	28,4	1,76	28	15
2	7,5	28,9	1,89	26	13
3	8,2	28,0	2,01	31	18

Наступні дослідження проводили на установці NSC в процесі дослідження отримані кокси вивчали на показники реакційної здатності (CRI) та міцності коксу після реакції (CSR). Виконано три паралельні досліді, результати представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

Результати дослідження коксу на показники CRI та CSR

№ шихти	CRI, %				CSR, %			
	1	2	3	Ср.	1	2	3	Ср.
1	49,6	48,6	50,2	49,5	26,2	26,1	25,8	26,0
2	49,5	49,7	50,4	49,9	25,8	25,9	25,5	25,7
3	42,8	43,0	43,8	43,1	33,2	33,9	35,5	34,2

Від НМетАУ

к.т.н., доцент кафедри МПВ

асистент




Сорокін Є.Л.

Кушнар'ова Т.О.

Від ПрАТ «Дніпровський КХЗ»

Начальник ЦЗЛ



Кавецька В.В.

Додаток Г

"ЗАТВЕРДЖУЮ"



20 р.

АКТ

**про використання результатів, що містяться у
дисертаційної роботи Сорокіна Євгенія Леонідовича «Розвиток
наукових основ внутрішньої будови та властивостей вугілля для
розширення сировинної бази коксування»**

Матеріали дисертаційної роботи Сорокіна Євгенія Леонідовича «Розвиток наукових основ внутрішньої будови та властивостей вугілля для розширення сировинної бази коксування» використовуються в навчальному процесі викладачами кафедри металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України при підготовці випускних кваліфікаційних робіт та на лекціях і практичних заняттях при викладанні дисциплін «Будова речовини і методи її дослідження», «Фізика і хімія твердих горючих копалин», «Підготовка твердих горючих копалин до переробки» в процесі практичної підготовки студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Декан металургійного факультету
НМетАУ

Камкіна Л.В.

Додаток Д

Перший проректор
ДВНЗ «Український державний
хіміко-технологічний університет»
к.т.н., доцент
Зайчук О.В.

АКТ

про впровадження матеріалів дисертаційної роботи Сорокіна Є.Л.
«Розвиток наукових основ внутрішньої будови та властивостей вугілля для
розширення сировинної бази коксування» в практику навчального процесу
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

В дисертаційній роботі Сорокіна Євгенія Леонідовича науково обгрунтовані закономірності між структурною організацією компонентного складу макромолекул вугілля та його фізико-хімічними властивостями, що дозволило вирішити науково-технічну проблему, яка полягає в реалізації сировинного потенціалу слабкоспікливого вугілля шляхом спрямованого регулювання його спікливими властивостями для раціонального використання і розширення сировинної бази коксування.

Наукові та практичні результати дисертаційної роботи Сорокіна Є.Л. впроваджено в навчальний процес кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів ДВНЗ УДХТУ за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», зокрема, за вибірковими блоками «Хімічна технологія палива та вуглецевих матеріалів» та «Хімічна технологія альтернативних енергоресурсів». Теоретичні та практичні результати досліджень використані в курсах лекцій, практичних та лабораторних занять з дисциплін «Технології переробки горючих копалин», «Теоретичні основи технологічних процесів переробки горючих копалин», «Теоретичні основи технологічних процесів одержання альтернативних енергоресурсів».

В.о. декану факультету
харчових та хімічних
технологій,
к.т.н., доцент



Соколова Л.О.

Додаток Е



УКРАЇНА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Україна, 61002, м. Харків, вул. Карпичова, 2, тел.: +38(057) 707-66-00, факс: +38(057) 707-66-01
E-mail: omsroot@kpi.kharkov.ua

17.02.2020 № 66-180-187/22

На № _____

Довідка

про впровадження результатів, що містяться у
дисертаційної роботи Сорокіна Євгенія Леонідовича «Розвиток наукових основ
внутрішньої будови та властивостей вугілля для розширення сировинної бази
коксування»

Отримані Євгенієм Леонідовичем Сорокіним наукові і практичні результати дисертаційної роботи щодо наукових основ і уявлень про структуру і властивості спіктивного вугілля, а також процеси термічних перетворень для раціонального використання і розширення сировинної бази коксування широко висвітлені у багатьох спеціалізованих журналах як вітчизняних так і закордонних.

Наведені матеріали використовуються у навчальному процесі кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний університет» при підготовці студентів за спеціальністю 161 «хімічні технології та інженерія».

Директор Інституту хімічних технологій
та інженерії НТУ «ХПІ», д.т.н., проф.

І.М.Рищенко

Доцент кафедри «Технології переробки
нафти, газу та твердого палива», к.т.н.

О.В. Богоявленська

