

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

КУШНАРЬОВА ТЕТЯНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 662.7:552.57

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ СПОСОБІВ ЗАСТОСУВАННЯ
СЛАБКСПІКЛИВОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ РОЗШИРЕННЯ
СИРОВИННОЇ БАЗИ КОКСУВАННЯ**

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпро – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національній металургійній академії України
Міністерство освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат технічних наук
Сорокін Євгеній Леонідович,
Національна металургійна академія України (НМетАУ),
м. Дніпро, доцент кафедри металургійного палива та
вогнетривів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук
Пиш'єв Сергій Вікторович
Національний університет «Львівська політехніка»,
м. Львів, професор кафедри хімічної технології
переробки нафти та газу.

кандидат технічних наук
Збиковський Євген Іванович,
ДВНЗ «Донецький національний технічний
університет», м. Покровськ,
завідувач кафедри хімічних технологій.

Захист відбудеться «13» грудня 2018 року о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.084.05 у Національній металургійній академії України за адресою: 49006, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4.
Факс: +38 (0562) 47-44-27, e-mail: gubinmv@ukr.net

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національної металургійної академії України (49006, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4).

Автореферат розісланий «8» листопада 2018р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 08.084.05
к.т.н., доц.

М.С. Чемеринський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. На даний час істотна кількість запасів вугілля основних басейнів України – це малометаморфізовані слабкоспікливі марки, які використовуються у складі шихти для коксування лише до 18%. Збільшення частки вітчизняного малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля у складі шихти дуже важливо, для вугільної та металургійної промисловості України.

Коксохімічне виробництво є провідною і невід'ємною ланкою, металургійної промисловості України. Від якості коксу залежить якість і вартість металургійної продукції, тому металургійні підприємства висувають певні вимоги до властивостей коксу. Варто зазначити, що склад вугільної шихти суттєво впливає на показники якості кінцевого продукту – коксу.

Сьогодні основною проблемою коксохімічних підприємств є нестабільна сировинна база коксування, зокрема дефіцит добреспікливого вугілля у зв'язку зі зменшенням його видобування, а також неможливістю постачати необхідної кількості імпортного добреспікливого вугілля. Отже, розширення сировинної бази коксування є актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано відповідно науково-дослідній роботі «Дослідження технологій та сировинної буровугільної бази для отримання енерготехнологічних газів і рідкого палива», державний реєстраційний номер 0111U004892 (2011 р.), рівень участі здобувача – виконавець.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка технологічних способів використання слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ у шихті для коксування, що дозволить розширити сировинну базу коксування, та отримати доменний кокс з показниками, що потребує споживач.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- проаналізувати сучасні технології розширення сировинної бази коксування;
- дослідити можливість отримання фракцій слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ різного за густиною;
- дослідити якісні властивості отриманих вугільних фракцій слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ;
- дослідити кокс, отриманий з вугільної шихти, у складі якого є фракція слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля;
- розробити технологічні схеми, що дозволять використовувати фракцію слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля у шихті для коксування.

Об'єкт дослідження – процес отримання металургійного коксу з використанням окремих фракцій слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ різного за густиною.

Предмет дослідження – вплив компонентного складу слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля різного за густиною та

його співвідношення у вугільній шихті для коксування з метою отримання якісного металургійного коксу.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань дисертаційної роботи було використано математико-статистичні методи, лабораторні установки для дослідження фракцій слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ різного за густиною, а також для коксування вугілля та вугільних сумішей.

Для розподілу слабкоспікливого вугілля за фракціями, різними за густиною, використовувався модифікований метод збагачення у важких середовищах. Під час оцінки якісних показників отриманих фракцій слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ різних за густиною використовували стандартні методики: технічний аналіз, петрографічний аналіз, дилатометричний метод (ІГК-ДМетІ), пластометричний метод, метод Рога, метод УХІНа. Для вивчення функціональних груп фракцій вугілля використовували ІЧ-спектроскопію.

Оцінку якості отриманого коксу з вугільних шихт, що містять фракції слабкоспікливого вугілля здійснювали з використанням стандартних методів дослідження: міцності коксу після скидання, структурної міцності, абразивної твердості, горючості, міцності коксу після реакції з CO_2 (CSR) та індексу реакційної здатності коксу (CRI).

Наукова новизна отриманих результатів. В роботі запропоновано нове вирішення наукового завдання, що полягає в розробці принципів розширення сировинної бази коксування шляхом зміни властивостей слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ за рахунок виділення окремих компонентів різних за густиною.

Наукова новизна дисертаційної роботи:

Вперше встановлено і підтверджено методом ІЧ - спектроскопії, що в фракціях підвищеної густини слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ показник ароматичності тісно пов'язаний з метаморфізмом вугілля. Показник ароматичності отриманих фракцій збільшується шляхом зниження інтенсивності полос поглинання, що відповідають за коливання аліфатичних С - Н зв'язків.

Отриманий подальший розвиток уявлення про розподіл компонентів слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ різного за густиною, що дозволило встановити вміст окремих фракцій і перерозподіл мацерального складу. Здійснені дослідження доводять, що основна маса слабкоспікливого вугілля є в легкій та важкій фракціях з густиною $<1,25$ і $>1,30$ г/см³, але найкращі показники мацерального складу мають проміжну густину.

Вперше за результатами теоретичних та експериментальних досліджень доведено можливість використання слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля, за допомогою виділення окремих фракцій різної густини, що відповідають за формування необхідних для коксування технологічних властивостей. із слабо спікливого малометаморфізованого вугілля. Отримані результати здійснених досліджень підтверджують

можливість використання окремих за густиною фракцій вугілля марки ДГ як компонента вугільної шихти.

Практичне значення отриманих результатів дослідження:

Практичне значення дисертаційної роботи полягає в такому:

– отримані результати теоретичних та експериментальних досліджень дозволили запропонувати принципові технологічні схеми виробництва доменного коксу з використанням одного з компонентів фракції слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ різного за густиною.

– розроблені рекомендації і технічні рішення можуть застосовуватися на збагачувальних вугільних фабриках для отримання компонента вугільної шихти, а також на коксохімічних підприємствах для розширення сировинної бази коксування під час виробництва доменного коксу.

– отримані в результаті планування експерименту математико-статистичні моделі, можуть стати основою математичної моделі технологічного регулювання властивостей коксу шляхом додавання домішок фракції слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ.

– результати дисертаційної роботи використовуються під час викладання спеціальних дисциплін на кафедрі металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України для студентів спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія».

Особистий внесок здобувача. Спільно з науковим керівником автором дисертаційної роботи було сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи, розроблено план проведення досліджень, проведено критичний аналіз літературних джерел за темою роботи, узагальнено отримані результати та зроблено висновки, а також опубліковано наукові статті та зроблено доповіді на наукових конференціях і семінарах.

Апробація результатів роботи. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на таких конференціях:

- VI Науково-технічна конференція «Поступ в нафто- газопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2012 р.);

- XXXIX Міжнародна науково-технічна конференція молоді (м. Запоріжжя, 2013 р.);

- IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічна проблема сьогодення» (м. Вінниця, 2016 р.);

- X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічна проблема сьогодення» (м. Вінниця, 2017 р.).

- II Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (м. Житомир, 2018 р.)

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 наукових робіт, у тому числі 4 статті за фахом, 1 стаття у науково метричному журналі Scopus, 5 тез доповідей і 1 патент на корисну модель. Усі публікації містять результати

безпосередньої роботи автора на окремих етапах дослідження і відображають основні положення та висновки дисертаційної роботи.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, загальних висновків, налічує 131 сторінок загального тексту, містить 26 таблиць, 35 рисунків, бібліографічний список джерел – 104 позицій і 5 додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та основні завдання для її досягнення, зазначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Вказані відомості про апробацію роботи та публікації, а також висвітлено особистий внесок автора в дисертаційну роботу.

В першому розділі дисертаційної роботи проведено критичний аналіз, зокрема розглянуті переваги та недоліки вітчизняних та зарубіжних методів і методик розширення сировинної бази коксування. Встановлено, що технологія коксування вугільної шихти до складу якої входить значна частина слабкоспікливого вугілля є досить перспективною.

Аналіз методів розширення сировинної бази коксування дозволив встановити, що можливо використовувати значну частину слабкоспікливого вугілля в шихті для коксування та отримати доменний кокс необхідної якості. Згідно з цим було встановлено, що для отримання коксу зі слабкоспікливого вугілля, необхідно більш детально дослідити його потенціал, для подальшого використання.

У другому розділі за допомогою науково-дослідної роботи над бурим та слабкоспікливим вугіллям, було встановлено, що «сепараційний» метод є більш перспективним для розширення сировинної бази коксування. Обґрунтовано вибір предмету та висвітлено методи дослідження. Вивчено можливість отримання вузьких фракцій слабкоспікливого вугілля різного за густиною. Подано характеристики використаного для дослідження слабкоспікливого молотаморфізованого вугілля марки ДГ, характеристики отриманих фракцій та характеристики вугільної шихти, що було використано для проведення коксування. Описані методики дослідження фракцій слабкоспікливого вугілля та коксу, до складу якого входила фракція слабкоспікливого вугілля певної густини.

У третьому розділі подано експериментальний матеріал, що є основою виконаного дослідження з вивчення окремо отриманих фракцій слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ для розширення сировинної бази коксування.

Слабкоспікливе вугілля було розділено у важкому середовищі водного розчину $ZnCl_2$ на фракції. Після розділення вугілля, було отримано фракції слабкоспікливого вугілля з густиною: <1,25; 1,25 – 1,26; 1,26 – 1,27; 1,27 – 1,28; 1,28 – 1,3; >1,30 г/см³.

Результати розподілу слабкоспікливого вугілля на фракції різного за густиною подано на рис 1.

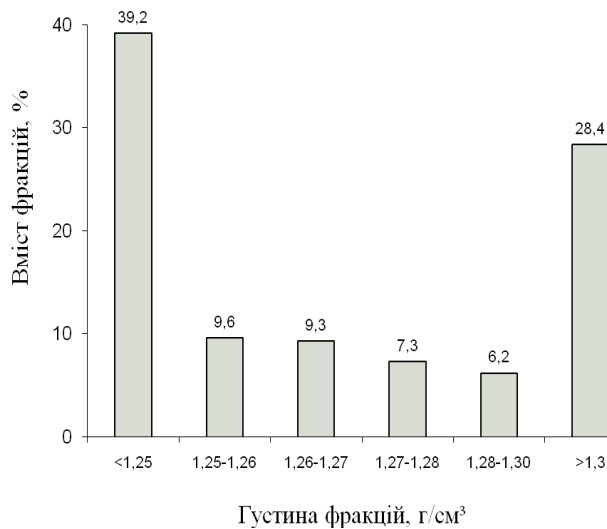


Рис. 1 - Зміна вмісту фракцій за густиною

Як видно з графіку на рис.1, слабкоспікливе вугілля складається з компонентів, що відрізняються за густиною та нерівномірно розподілені. Основна маса вугілля знаходиться в легкій та важкій фракціях з густиною $<1,25$ і $>1,30$ г/см³, що складає 67,6% від загальної маси вугілля марки ДГ. У той час як інші 33% практично рівномірно розподілені між собою в вугільних фракціях з густиною (від 1,25 – 1,26 до 1,28 – 1,30 г/см³).

Отримані дані свідчать про те, що основна маса вугілля марки ДГ складається з речовин з малою молекулярною масою, що сконцентровані в легкій вугільній фракції з густиною менше 1,25 г/см³. Підвищений вміст вугільного компонента в найважчій фракції з густиною більше ніж 1,30 г/см³, свідчить про скупчення в ній основної частини високомолекулярних і мінеральних речовин.

Подальші дослідження, були спрямовані на вивчення властивостей отриманих окремих фракцій, зокрема вивчення технічного аналізу (табл. 1).

Таблиця 1

Результати технічного аналізу окремо отриманих фракцій вугілля марки ДГ

Густина, г/см ³	Технічний аналіз, %		
	A ^d	V ^{daf}	S ^d _t
<1,25	2,6	48,8	1,43
1,25-1,26	1,8	46,5	1,25
1,26-1,27	2,2	46,1	1,27
1,27-1,28	2,0	43,5	1,23
1,28-1,3	2,6	42,4	1,35
>1,3	20,8	42,2	5,25

З отриманих даних видно, що мінеральні компоненти та показник сірки практично рівномірно розподілені за всіма дослідженнями вугільними фракціями. Однак у фракції вугілля з густиною більше ніж 1,3 г/см³ міститься значно більша кількість мінеральних речовин та сірки. Отже, фракції вугілля з густиною від $<1,25$ до 1,28 – 1,3 г/см³ належать до малосірчаного вугілля, а фракція з густиною $>1,3$ г/см³ належать до високо сірчаного вугілля. Було припущено, що сірка в цьому вугіллі є сульфатною і піритною, і в загальній

масі сконцентрована в мінеральній частині, тому що у важкій фракції показник зольності найбільший.

Досліджуючи отримані фракції слабкоспікливого вугілля за показником «вихід летких речовин», була визначена залежність, що має практично лінійний характер. Зокрема у вугільних фракціях з меншою густиною міститься більша кількість мікрокомпонентів, що при нагріванні без доступу повітря переходять в паро- і газоподібний стан.

Подальші дослідження були спрямовані на вивчення мацерального складу отриманих фракцій, для чого було використано петрографічний метод (табл. 2).

Таблиця 2

Результати петрографічного аналізу окремо отриманих фракцій слабкоспікливого вугілля марки ДГ

Густина вугілля, г/см ³	Петрографічний аналіз, %				
	Мацеральний склад			ΣСК	R ₀
	Vt	L	I		
<1,25	53,4	13,2	33,4	66,6	0,54
1,25-1,26	60,5	10,0	29,5	70,5	0,55
1,26-1,27	61,2	10,1	28,7	71,3	0,53
1,27-1,28	62,7	7,4	29,9	70,1	0,54
1,28-1,3	62,1	8,0	29,9	70,1	0,55
>1,3	49,4	6,4	44,2	55,8	0,55

Отримані результати доводять, що вугільні фракції з густиною 1,25 – 1,30 г/см³ мають найбільш оптимальний мацеральний склад, оскільки фракції зазначеної густини містять найбільшу кількість вітриніта і най меншу кількість інертиніта порівняно з іншими фракціями.

За результатами дослідження вугільних фракцій різних за густиною, показник (R₀) знаходиться в межах 0,53 – 0,55%, тобто в межах помилки. Однак варто зазначити, що показник суми спікливих компонентів істотно змінюється в окремо отриманих фракціях вугілля та має поліноміальний вигляд. Зокрема в найбільш легкій фракції з густиною менше ніж 1,25 г/см³ показник суми спікливих компонентів складає 66,6%, далі відбувається збільшення зазначеного показника у фракції з густиною 1,25 – 1,30 г/см³, що свідчить про певне поліпшення спікливості зазначеної фракції. Далі з підвищенням густини понад 1,30 г/см³ сума спікливих компонентів стає мінімальною та відповідає значенню 55,8%. Отже, зміна густини вугільних фракцій не впливає на зміну показника відбиття вітриніту, проте призводить до суттєвої зміни показника суми спікливих компонентів.

Подальші дослідження були спрямовані на вивчення структурних фрагментів фракцій вугілля марки ДГ, відмінних за густиною. Для отримання даних, що характеризують молекулярну структуру, а також властивості вугільних фракцій слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля використовували метод ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри проб фракцій вугілля

реєстрували на спектрометрі з використанням Фур'є перетворення. Корекція базової лінії була зроблена з використанням програми Origin Pro 8.0.

Результати ІЧ- Фур'є спектроскопії подано на рисунку 2.

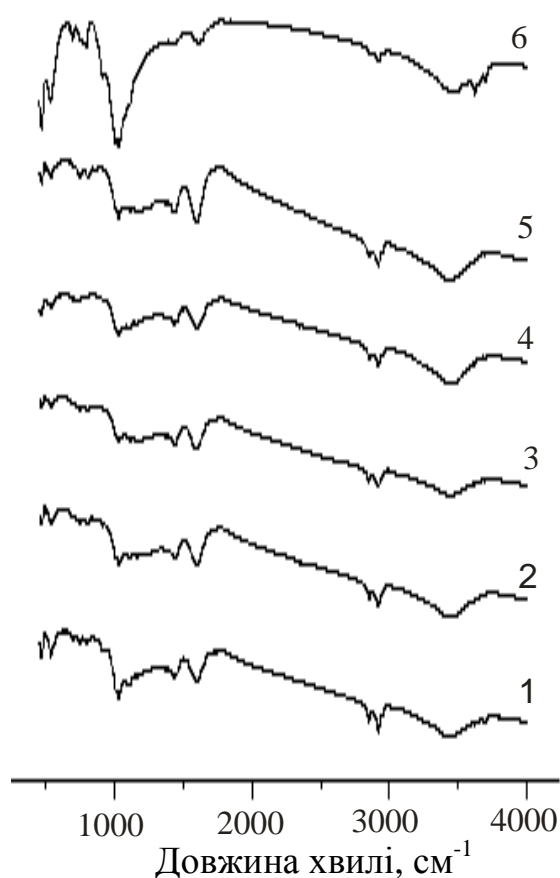


Рис. 2 – ІЧ – спектри досліджуваних проб:

- 1 – фракція густиною $< 1,25 \text{ г/см}^3$;
- 2 – фракція густиною $1,25 - 1,26 \text{ г/см}^3$;
- 3 – фракція густиною $1,26 - 1,27 \text{ г/см}^3$;
- 4 – фракція густиною $1,27 - 1,28 \text{ г/см}^3$;
- 5 – фракція густиною $1,28 - 1,3 \text{ г/см}^3$;
- 6 – фракція густиною $> 1,3 \text{ г/см}^3$.

доводять, що цей показник змінюється лінійно, тобто з підвищенням густини фракцій вугілля показник ароматичності збільшується. Зазвичай показник збільшується за рахунок зниження інтенсивності полос поглинання, що відповідають за коливання аліфатичних С-Н зв'язків (2920 см^{-1}).

Отримані результати попередніх досліджень доводять, що досліджуване вугілля містить певну кількість органічних та неорганічних речовин, які нерівномірно розподілені в масиві вугілля, зокрема в отриманих фракціях. Отже, зміна густини вугільних фракцій може призводити до зміни фізичних, хімічних і фізико-хімічних властивостей, що в тією чи іншою мірою впливають на спікливу здатність.

Привівши до базової лінії отриманні ІЧ-спектри були отримані інтенсивність поглинання при вказаних піках (табл. 4).

Отримані результати розрахунків доводять, що інтенсивність полоси поглинання, які відповідають за коливання поверхневих –ОН груп, пов'язана слабким водневим зв'язком ($\sim 3620 \text{ см}^{-1}$) змінюється обернено пропорційно змінам густини отриманих фракцій слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля.

Інтенсивність полоси поглинання аліфатичних зв'язків С-Н що відповідають частоті поглинання 2920 см^{-1} змінюється лінійно з підвищенням густини отриманих фракцій слабкоспікливого вугілля.

Отже, можна припустити, що зі збільшенням густини вугільних фракцій буде відбуватися збільшення ароматичності. Для перевірки цієї гіпотези було розраховано показник ароматичності, тобто отримані відношення інтенсивності полоси поглинання при 3040 см^{-1} до інтенсивності при 2920 см^{-1} (рис. 3).

Отримані результати розрахунку показника ароматичності

Зміна інтенсивності частоти поглинання

№ з/п	Густина фракції, г/см ³	Інтенсивність частоти поглинання, см ⁻¹								
		3620	3420	3040	2920	2850	1600	1440	1375	1032
1	<1,25	2,12	4,91	2,5	10,07	8,2	4,98	4,98	4,21	11,89
2	1,25-1,26	1,9	4,34	2,82	8,36	6,99	5,67	5,4	4,55	8,23
3	1,26-1,27	1,72	4,95	2,94	7,81	6,23	5,81	5,77	4,71	4,53
4	1,27-1,28	1,15	4,5	2,64	5,15	3,39	3,57	3,36	2,87	3,2
5	1,28-1,3	1,53	4,46	2,63	5,07	4,3	5,2	4,57	3,9	4,14
6	>1,3	1,47	6,44	2,61	4,84	6,99	6,71	7,9	3,66	5,62

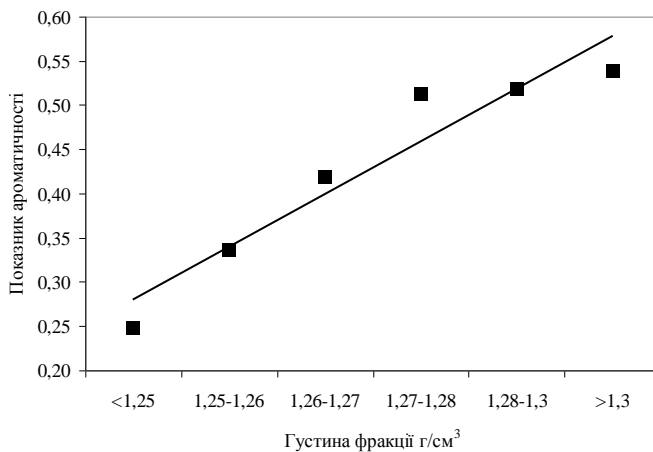


Рис. 3. Зміна показника ароматичності

Співклинність фракцій вугілля визначали двома методами, за дилатометричними показниками методу ІГК – ДМетІ та пластометричних показниками за методом Л.М.Сапожнікова.

Отримані результати співклинності за методом ІГК - ДМетІ доводять, що при збільшенні густини вугільних фракцій індекс спучування змінюється лінійно (рис.4), з максимальним значенням 58 мм (<1,25 г/см³) і мінімальним значенням 2 мм (>1,3 г/см³). Така зміна індексу спучування умовлена збільшенням вмісту мінеральних і органічних речовин, що мають надмолекулярну структуру та не переходять у пластичну рідиннорухливу масу. У найважчій фракції з густиною >1,3 г/см³ індекс спучування зменшується до нуля, що є наслідком великого вмісту мінеральних речовин і найменшою кількістю співклинних компонентів. А також зі збільшенням густини вугільних фракцій змінюються й інші показники динаміки спучування, при найбільшому значенні індексу спучування (<1,25 г/см³) період до початку спучування (рис.5) у цій точці також має максимальне значення, тобто речовинам, що знаходяться в цій вугільній фракції необхідно витратити більшу кількість енергії, що необхідна для переходу вугілля в пластичний стан цієї фракції.

Тому подальші дослідження були спрямовані на вивчення технологічних властивостей отриманих фракцій слабкоспівклинного малометаморфізованого вугілля марки ДГ.

Для цього отримані фракції досліджувалися за показниками співклинності і співклинної здатності.

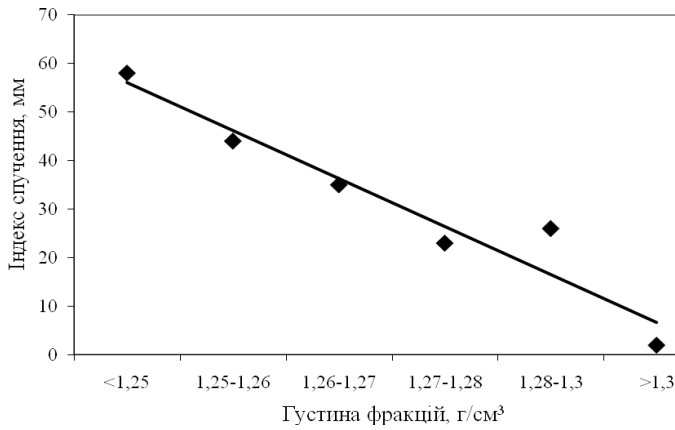
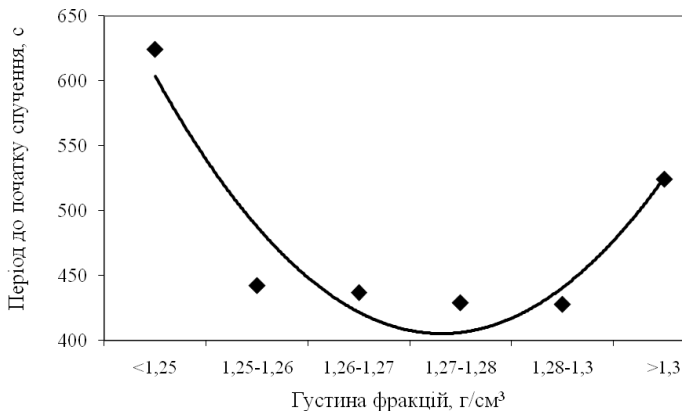
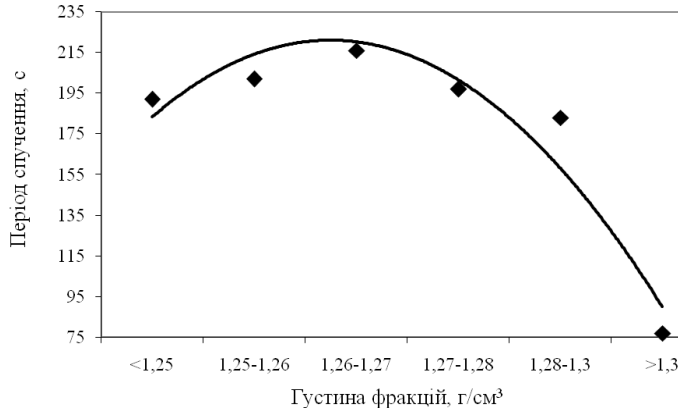
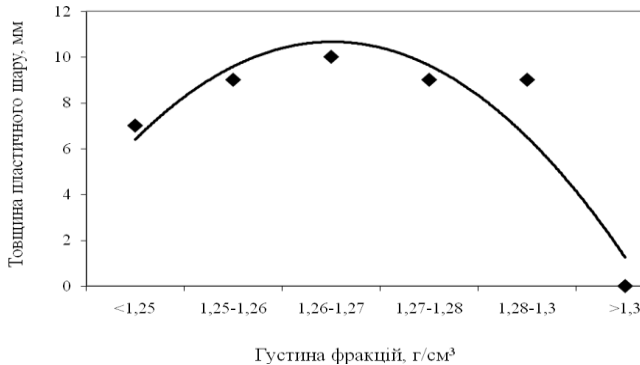
Рис. 4 – Зміна показників індексу спучення (I_c)Рис. 5 – Зміна показників періоду до початку спучення (P_p)Рис. 6 – Зміна показників періоду спучення (P_c)

Рис. 7 – Зміна показника товщини пластичного шару

Можна припустити, що в зазначеній фракції містяться речовини, на деструкцію яких витрачається більше енергії, ніж на речовини інших фракцій, що мають більшу густину.

Взаємозв'язок між періодом спучування і густиною вугільних фракцій показана на рисунку 6, з якого видно, що майже всі фракції слабкоспікливого вугілля утворюють текучу, термічно більш стійку пластичну масу, що знаходиться в межах 183 – 216 с. Зниження періоду спучування (77 с) відбувається лише при густині $> 1,30$ г/см³, за рахунок погіршення пластичних властивостей, пов'язаних з якісними особливостями пластичної маси, а саме недостатньою і великою кількістю мінеральних компонентів.

Далі досліджували властивості пластичної маси, з використанням методу пластометричного Л.М. Сапожнікова.

Зміна товщини пластичного шару (рис. 7) має вигляд параболи. Найбільш легка фракція слабкоспікливого вугілля має товщину пластичного шару 7мм, подальше підвищення густини фракцій призводить до підвищення цього показника і досягає свого максимального значення при густині фракцій вугілля 1,26 - 1,27 г/см³.

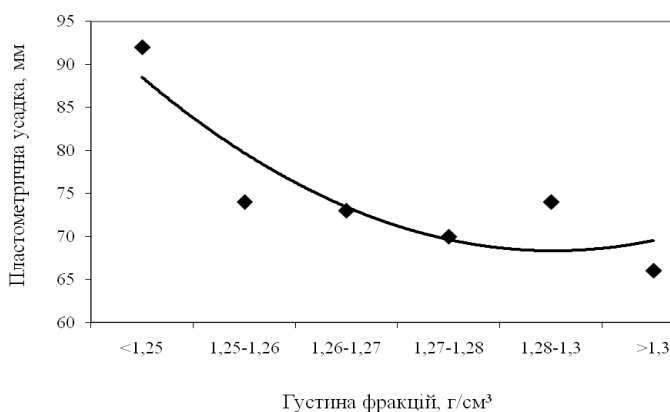


Рис. 8 – Зміна показника пластометричної Усадки

Зміна показника пластичного шару свідчить про те, що в легких фракціях містяться речовини, що меншою мірою здатні до утворення рідкої пластичної маси, а в більш важких, що мають густину понад $1,27\text{г/см}^3$ для утворення великої кількості пластичної маси заважає висока зольність.

У свою чергу показники пластометричної усадки (рис. 8) мають іншу залежність, пов'язану з густиною вугільних частинок. Найбільшим значенням усадки володіє вугільна фракція густиною менше ніж $1,25\text{ г/см}^3$. Можна припустити, що до складу зазначеної вугільної фракції входять компоненти, що містять велику кількість низькомолекулярних органічних сполук, під час нагрівання яких без доступу повітря велика частина речовин залишає реакційний простір, а ті речовини, що залишилися, утворюють продукти, які мають найбільшу усадку. Відносно невелика усадка у найважчій фракції, як і в попередніх дослідженнях, пояснюється великим вмістом мінеральних речовин.

З огляду на те, що до складу вугільної шихти для коксування, входить частина спіснюючого вугілля, яке необхідно запекти, то подальші дослідження спрямовані на вивчення спікливої здатності окремо виділених фракцій слабкоспікливого вугілля, шляхом використання модифікованого методу УХІНу і методу Рога (рис. 9 і 10).

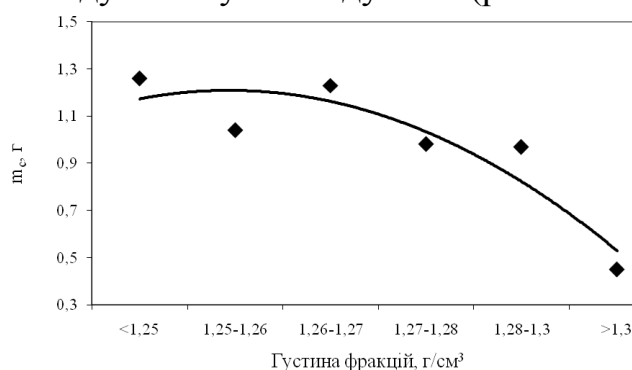


Рис. 9 – Результати спікливої здатності вугільних фракцій за модифікованим методом УХІНа

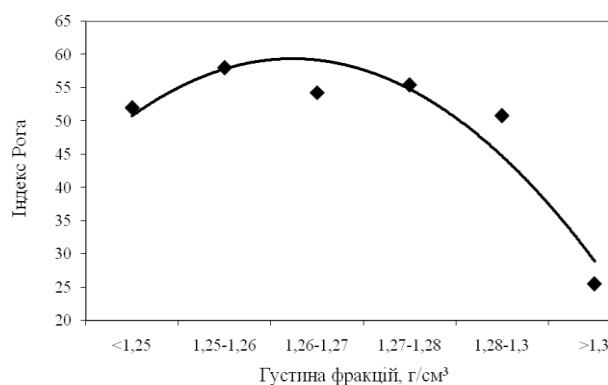


Рис. 10 – Результати спікливої здатності вугільних фракцій за методом Рога

Аналіз здійснених досліджень за вищезазначеними методами виявив подібні результати, за винятком легкої фракції ($<1,25\text{ г/см}^3$). За методом УХІНу легка фракція має найбільший показник. Така зміна пояснюється тим, що з вугільних зерен виділяється велика кількість рідких речовин з низькою в'язкістю. Отже, загальна органічна маса слабкоспікливого вугілля марки ДГ різна за складом, тому вона забезпечує різний ступінь спікання. Це припущення підтверджує метод Рога, за показниками якого легка фракція

має гірші властивості спікливої здатності, оскільки цей метод передбачає механічний вплив на отримані «корольки». Отже, рідкі речовини, що виділилися з легкої фракції вугілля, запекли в собі недостатню кількість пісного компонента, а лише склеїли його, що при механічному впливі призвело до руйнування твердого залишку.

Вугільні частки, що мають густину від 1,25 до 1,30 г/см³ показали більш стабільні результати спікливої здатності. Тобто органічна маса вугільних частинок, вищезазначеної густини при термічному впливі утворює достатню кількість вузьких рідких продуктів, що не тільки змочують але й запікають спіснюючий компонент.

В четвертому розділі було вивчено основні положення щодо використання фракцій слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ у шихті для коксування і отримання коксу високої якості.

Для вивчення впливу и кількісного співвідношення фракцій було проведено лабораторне коксування вугільних шихт, що містять домішку, фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ (1,25-1,3 г/см³) у кількості 5, 10 і 15% (табл. 4).

Таблиця 4

Результати лабораторного коксування

№ п/п	Вміст домішки вугільної фракції в шихті, %	Кінцева температура нагріву, °С	Час нагріву, год	Вихід залишку	
				г	%
1	0	850	1.2	369,5	73.9
2	5			364,0	72.8
3	10			367,0	73.4
4	15			370,5	74.1

Далі проводили дослідження відносно визначення оптимального складу вугільних шихт за рахунок механічного впливу. За результатами проведеного дослідження можна зазначити, що внесення фракції слабкоспікливого вугілля впливає на вихід коксового залишку з крупністю більше ніж 25 мм і менше ніж 5 мм. Домішка в шихту до 10% не призводить до суттєвих змін виходу фракцій (таблиці 5).

Таблиця 5

Результати дослідження міцності коксових залишків на скидання

№ п/п	Вміст домішки фракції в шихті, %	Вихід класів, %				
		>40мм	25-40мм	10-25мм	5-10мм	<5мм
1	0	91,6	3,6	0,2	0,3	4,3
2	5	94,4	0,5	0,2	0,5	4,4
3	10	94,5	0,4	0,5	0,4	4,2
4	15	93,3	0,3	0,3	0,4	5,7

Для оцінки впливу зазначеного фактора був використаний однофакторний дисперсійний аналіз, зокрема використовувалися показники дослідження міцності отриманих коксових залишків >25 мм і < 5мм.

Далі були розраховані інтервальні оцінки проведеного дослідження.

Подальші розрахунки проводили для перевірки гіпотези про статистичну значимість відмінності результатів, отриманих при різних домішках фракції слабкоспікливого вугілля.

Отримані результати зробленого розрахунку (рис. 11, 12) показують, що зміна вмісту домішки слабкоспікливого вугілля від 10 до 15%, і як показують результати експерименту, такі зміни призводять до погіршення механічних властивостей коксового залишку.

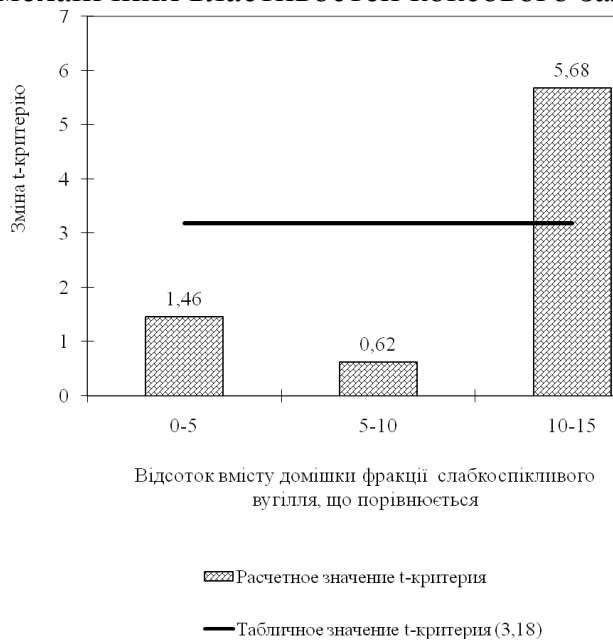


Рис. 11 – Зміна t – критеріїв для показника класів коксового залишку більше ніж 25 мм.

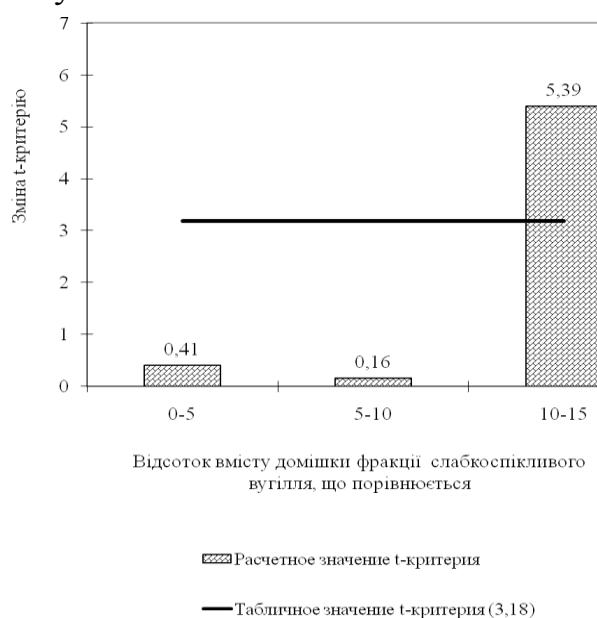


Рис 12 – Зміна t – критеріїв для показника класів коксового залишку менше ніж 5 мм.

Отже, результати однофакторного дисперсійного аналізу показали, що оптимальним вмістом фракції слабкоспікливого вугілля у вугільній шихті становить 10%. При такому вмісті малометаморфізованого вугілля властивості коксу знаходяться в межах похибки експерименту та дозволяють отримати кокс необхідної якості.

Для визначення складу вугільних шихт, що містять в своєму складі фракцію слабкоспікливого вугілля марки ДГ було використано метод математичного планування експерименту.

Для визначення складу вугільних шихт необхідно проаналізувати взаємодії компонентів суміші на всіх стадіях термічних перетворень і виявити визначальні фактори, що впливають на формування необхідних властивостей коксу. Для кількісної оцінки зазначеного фактора в дослідженні використовувався показник вмісту в шихті фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ (X_1). Для кількісної оцінки цього фактора в дослідженні використовувався показник вмісту часток фракції слабкоспікливого вугілля (X_2).

Для оцінки впливу зазначених факторів у дослідженні використовували як параметри оптимізації показники аналізів структурної

міцності (Y_1), твердості за методом Гінсбурга (Y_2), а також горючість лабораторного коксу (Y_3).

Результати здійснених досліджень подано в дисертації.

Шляхом обробки результатів, за допомогою статистичного аналізу, були отримані такі рівняння регресії:

$$Y_1=59,5-2,25X_1+1,3X_2 \quad (1)$$

$$Y_2=0,911-0,043X_1+0,021X_2 \quad (2)$$

$$Y_3=0,029+0,003X_1-0,001X_2 \quad (3)$$

Підставивши значення факторів у рівняння регресії, були отримані графічні зображення отриманих рівнянь (рис. 13 - 15).

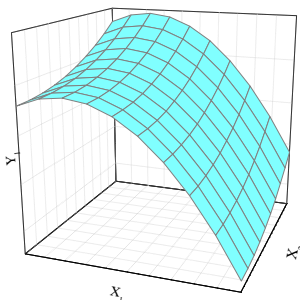


Рис. 13 - Поверхня відгуку для структурної міцності при ЦКОП

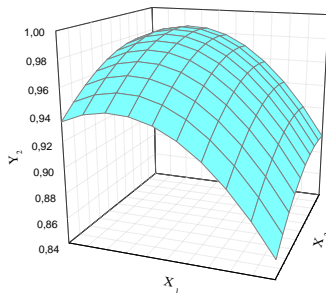


Рис. 14 – Поверхня відгуку для абразивної твердості при ЦКОП

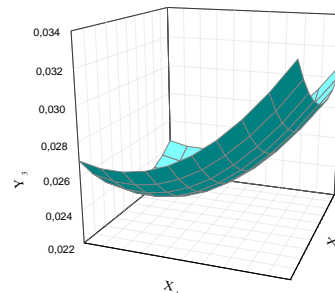


Рис. 15 – Поверхня відгуку для показника горючості при ЦКОП

Для зручності використання рівняння регресії були перераховані в натуральний вигляд, де вміст фракції вугілля марки ДГ позначений V , а гранулометричний склад фракції вугілля марки ДГ позначений G .

$$f_1(V,G)=85,42+1,46 \cdot V-0,84 \cdot G-0,11 \cdot V^2+5,8 \cdot 10^{-3} \cdot G^2 \quad (4)$$

$$f_2(V,G)=1,71+2,5 \cdot 10^{-2} \cdot V-2,23 \cdot 10^{-2} \cdot G-1,68 \cdot 10^{-3} \cdot V^2+1,5 \cdot 10^{-4} \cdot G^2 \quad (5)$$

$$f_3(V,G)=0,18-2,2 \cdot 10^{-4} \cdot V-3,83 \cdot 10^{-3} \cdot G-1,4 \cdot 10^{-5} \cdot VG+1,01 \cdot 10^{-4} \cdot V^2+2,4 \cdot 10^{-5} \cdot G^2 \quad (6)$$

Для перевірки гіпотези щодо оптимального вмісту фракції слабкоспікливого вугілля було проведено лабораторне коксування вугільних шихт на укрупненій лабораторній установці на ПрАТ «Дніпровському КХЗ»: 1. Шихта середньозмінна; 2. Шихта середньозмінна з додаванням 10% фракції слабкоспікливого вугілля; 3. Шихта середньозмінна з додаванням 10% збагаченого слабкоспікливого вугілля. Показники якості вугільних шихт подано на рис. 16.

Отже, проведені лабораторні коксування, що були проведені на ПрАТ «Дніпровському КХЗ» доводять, що внесення фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ у кількості 10% істотно не впливають на технологічні параметри металургійного коксу (рис. 17). Отже, розроблені технологічні параметри технологічного режиму дозволяють використовувати слабкоспікливе вугілля марки ДГ під час виробництва металургійного коксу.

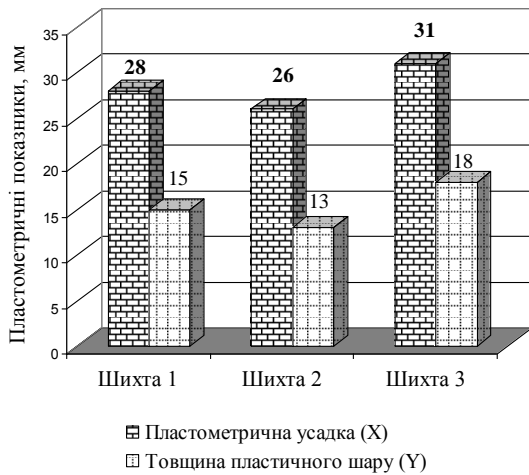


Рис. 16 Зміна пластометричних показників досліджуваних шихт

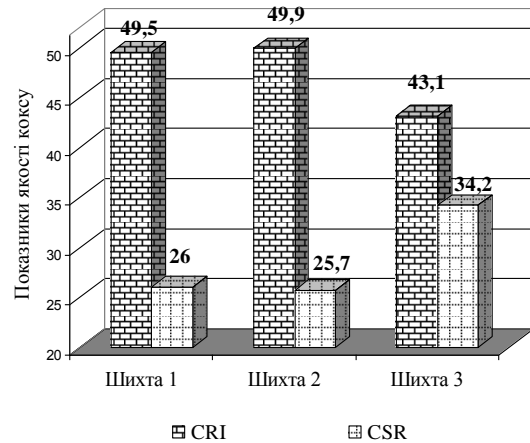


Рис. 17 – Зміни показників якості коксу з модельних шихт

У п'ятому розділі відповідно до отриманих результатів, проводилася розробка технологічних режимів отриманих фракцій слабкоспікливого вугілля, розробка технологічних режимів додавання фракцій слабкоспікливого вугілля в шихту для коксування, а також подано розрахунок потенційної економічної ефективності використання фракцій слабкоспікливого вугілля для виробництва металургійного коксу.

Для розробки технологічних режимів отримання вузької фракції слабкоспікливого вугілля ($1,25 - 1,3 \text{ г/см}^3$) за основу була обрана стандартна двох стадійна технологічна схема збагачення вугілля у важкому середовищі. Зміна стандартної схеми торкнулася лише сепаратора другого етапу збагачення, оскільки в роботі ставилась задача не стандартного збагачення, а виділення фракції вугілля з густиною $1,25 - 1,3 \text{ г/см}^3$. Отже, останній сепаратор (гребковий чи механічний) стандартної схеми збагачення був замінений на вдосконалений, який фактично працює як два послідовно з'єднані сепаратори. Це дозволило отримати необхідну фракцію слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля ($1,25 - 1,3 \text{ г/см}^3$) та два класи промислового продукту з густиною $1,35-1,3$ та $<1,25 \text{ г/см}^3$ (рис. 18).

Для оцінки економічного обґрунтування використання фракцій слабкоспікливого вугілля в шихті для коксування, зроблено порівняльний розрахунок собівартості виробництва коксу як за стандартною технологією, так і за технологією, за якою використовуються фракції вугілля марки ДГ.

При розрахунку потенційної економічної ефективності використовувались економічні показники, що були надані УНПА «Укркокс», за період 2017 – 2018 рр. Отже, вартість вугільної сировини складає:

- 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.

В таблиці 6 подано результати розрахунку потенційної вартості вугільної шихти та вугільної шихти, до складу якої входить фракція слабкоспікливого вугілля.

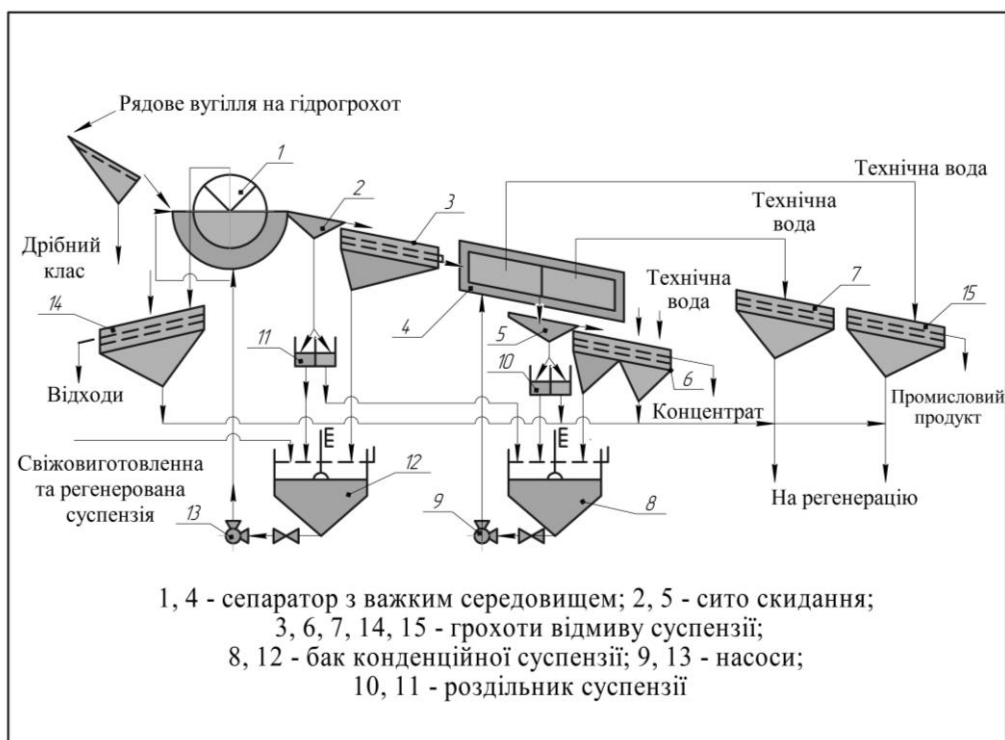


Рис. 18 – Технологічна схема отримання вузьких фракцій слабоспівного вугілля певної густини

Таблиця 6.

Собівартість вугільних шихт

Марка вугілля	Вартість вугілля, грн./т	Стандартна вугільна шихта		Шихта з фракцією слабоспівного вугілля марки «ДГ»	
		Склад шихти, %	Вартість шихти, грн/т	Склад шихти, %	Вартість шихти, грн./т
ф ДГ	2551,50	0	4438,80	10	4170,15
Г	2646,00	25		25	
Ж	4374,00	25		25	
К	5238,00	35		25	
ПС	5670,00	15		15	

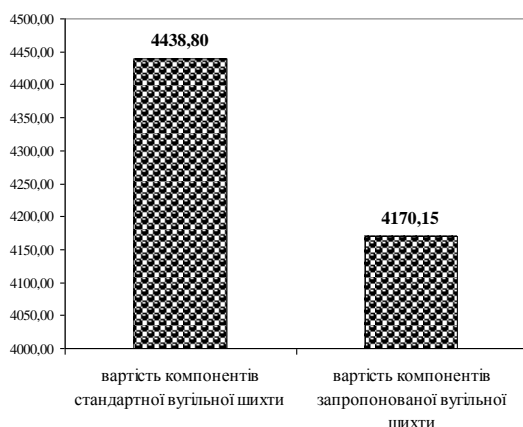


Рис. 19 – Вартість 1 т. вугільної шихти

розрахунків вартості компонентів як стандартної вугільної шихти, так і шихти, до складу якої входить слабоспівне вугілля марки ДГ, то використання останнього під час виробництва металургійного коксу є

Результати стосовно вартості фракції слабоспівного вугілля, що подано в таблиці 6, дещо відрізняються від вартості чистого вугілля. Різниця вартості включає витрати на отримання вугільної фракції слабоспівного вугілля необхідної якості, що складають 10% від вартості вугілля.

за отриманими результатами була побудована діаграма, що подана на рис.19. Як видно з представлених

економічно обґрунтованим. Оскільки вартість вугільної шихти з фракцією слабкоспівливого вугілля на 6% менша від собівартості стандартної вугільної шихти.

ВИСНОВКИ

1. Отримані наукові та експериментальні результати дозволили вирішити конкретну прикладну науково-господарчу задачу – розробити технологію використання слабкоспівливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ у вугільній шихті при виробництві металургійного коксу.

2. Запропонований автором принципово нове науково-технічний напрям виробництва металургійного коксу з використанням у шиті для коксування як одного з компонентів вітчизняного слабкоспівливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ, що ґрунтується на використанні останнього як окремої фракції відмінної за густиною.

3. Методи розширення сировинної бази коксування поділяються на декілька груп, що відрізняються за способом впливу. До першої групи відносяться механічні методи. До другої – термічні методи. До третьої – методи впливу на вугілля за допомогою різноманітних домішок. До четвертої – методи, що передбачають виділення зі співливого вугілля цінної речовини, тобто «сепараційні».

4. Слабкоспівливе малометаморфізоване вугілля марки ДГ складається з компонентів різних за густиною, що нерівномірно розподілені. Основна маса слабкоспівливого вугілля знаходиться в легкій та важкій фракціях з густиною $<1,25$ і $> 1,30$ г/см³.

5. Зміна густини вугільних фракцій не впливає на зміну показника відбиття вітриніта, проте призводить до суттєвої зміни показника суми співливих компонентів. Вугільні фракції з густиною 1,25 – 1,30 г/см³ мають найбільш оптимальний мацеральний склад, оскільки фракції зазначеної густини містять найбільшу кількість вітриніта і меншу кількість інертиніта порівняно з іншими фракціями.

6. Показник ароматичності отриманих фракцій збільшується за рахунок зниження інтенсивності полос поглинання, що відповідають за коливання аліфатичних С-Н зв'язків (2920 см⁻¹), при цьому інтенсивність полоси поглинання, що відповідає за валентне та диференційне коливання С_{ар} – Н зв'язків, що знаходяться практично на одному рівні у всіх фракціях слабкоспівливого малометаморфізованого вугілля.

7. Оптимальні результати спікання і співливої здатності мають вугільні фракції з густиною від 1,25 до 1,30 г/см³. Отже, при складанні вугільної шихти для коксування доцільніше використовувати саме ці фракції малометаморфізованого слабкоспівливого вугілля.

8. Лабораторні коксування, що були проведені на ПрАТ «Дніпровському КХЗ» доводять, що внесення фракції слабкоспівливого вугілля марки ДГ у кількості 10% істотно не впливають на технологічні параметри металургійного коксу, тобто розроблені технологічні параметри

технологічного режиму дозволяють використовувати малометаморфізоване слабкоспільне вугілля марки ДГ при виробництві металургійного коксу.

9. Розроблений метод та технологічна схема внесення окремих фракцій слабкоспільного малометаморфізованого вугілля марки ДГ до вугільної шихти для коксування. Ці методи дозволяють використовувати фракції слабкоспільного малометаморфізованого вугілля у шихті для коксування без суттєвої зміни класичної технології підготовки вугільних шихт.

10. Отримано результати економічного розрахунку, з'ясовано, що використання фракції слабкоспільного малометаморфізованого вугілля в шихті для коксування для виробництва металургійного коксу не потребує додаткових витрат на виробництво. Можна стверджувати, що собівартість при застосуванні запропонованої технології призведе до зниження на 6%.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Старовойт А.Г. Исследование температурных интервалов взаимодействия угольной и рудной составляющих / А.Г. Старовойт, Е.Л. Сорокин, Т.А. Кабак // Углекимический журнал. – 2012. – №1-2. С. 63 – 66. *Дисертант приймав участь при обґрунтуванні та оформленні висновків.*
2. Старовойт А.Г. Изучение кинетики взаимодействия рудной и угольной составляющей при их совместном нагревании / А.Г. Старовойт, Е.Л. Сорокин, Т.А. Кабак, Я.В. Фролов, А.С. Ермакова // Теория и практика металлургии. – 2012. – № 3, С. 62 – 65. *Дисертантом проведено аналіз літературних та електронних інформаційних.*
3. Сорокин Е.Л. Модификация реакционной способности кокса для недоменного производства / Е.Л. Сорокин, Т.А. Кабак, М.О. Загородня // Углекимический журнал. – 2013.- № 1-2. С. 34 – 37. *Дисертант приймав участь при обґрунтуванні та оформленні висновків.*
4. Кабак, Т.А. Изучения свойств слабоспекающегося угля марки ДГ / Татьяна Александровна Кабак // Теория и практика металлургии. – 2013. – №3 – 4. – С.15 – 17. *Дисертантом зроблено вибір об'єкта дослідження та проведено аналіз дослідження.*
5. 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, No. 2 , pp. 38 – 41. *Дисертант проводив експериментальні дослідження та провів обробку отриманих результатів.*
6. Пат. UA 85624 Україна. Состав вугільної шихти для одержання металургійного коксу / А.Г. Старовойт, Є.Л. Сорокін, Т.О. Кабак // Оpub. 2013. Бюл. № 22. *Дисертант провів дослідження та визначив основні фактори взаємодії вугільних компонентів між собою під час коксування.*
7. Старовойт А.Г. Дослідження властивостей низькометаморфізованого слабкоспільного вугілля / А.Г. Старовойт, Є.Л. Сорокін, Т.О. Кабак // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: VI міжнар. наук.-техн. конф. Студентів, аспірантів та молодих вчених, 25-28 квітня 2012 р.:

тези доповідей. – Львів, НУ «Львівська політехніка», 2012. – С.168. *Дисертант провів дослідження та брав участь в оформленні цілей та висновків.*

8. Старовойт А.Г. Изменение свойств угольных фракций слабоспекающегося угля / А.Г. Старовойт, Є.Л. Сорокин, Т.А. Кабак // XXXIX Міжнародна науково-технічна конференція молоді ВАТ «Запоріжсталь» 2013, 5 – 6 грудня 2013 р. Тези доповідей – Запоріжжя, 2013. – С. 13 *Дисертант провів експериментальні дослідження та брав участь у оформленні доповіді.*

9. Кушнарєва Т.А. Изучение возможности использования слабоспекающегося угля в шихте для коксования / Т.А. Кушнарєва, Є.Л. Сорокин // IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічна проблема сьогодення» 29 – 30 березня 2016 р. Тези доповідей – Вінниця, 2016. – С. 194. *Дисертант провів дослідження та підготував доповідь.*

10. Кушнарєва Т.А. Разработка метода расширения сырьевой базы коксования / Т.А. Кушнарєва, Є.Л. Сорокин // X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічна проблема сьогодення» 27-29 березня 2017 р. Тези доповідей. – Вінниця, 2017. – С. 204. *Дисертант провів дослідження та підготував доповідь.*

11. Кушнарєва Т.А. Вивчення структурних фрагментів фракцій слабо спікливого вугілля різної щільності / Т.А. Кушнарєва, Є.Л. Сорокин // II Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» 16 травня 2018 р. Тези доповідей. – Житомир, 2018. – С. 282 – 283. *Дисертантом зроблено доповідь.*

АНОТАЦІЯ

Кушнарєва Тетяна Олександрівна. Розробка технологічних способів застосування слабоспікливого вугілля для розширення сировинної бази коксування – кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національна металургійна академія України, м. Дніпро, 2018.

Дисертація присвячена розширенню сировинної бази коксування за рахунок використання в шихті для коксування слабоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ, як одного з компонентів вугільної шихти, а саме добреспікливого і коксівного вугільного компонента.

В роботі проведено критичний аналіз вітчизняних і зарубіжних способів розширення сировинної бази коксування. Досліджено вугільну складову слабкоспікливого вугілля різної густини за допомогою дилатометричного і пластометричного методів, ІЧ-спектроскопії, лабораторного коксування. У результаті чого було встановлено, що виділена зі слабкоспікливого вугілля фракція певної густини має необхідні властивості.

Встановлено і описано характер впливу фракції слабкоспікливої домішки на якість отриманого доменного коксу. Розроблено технологічні режими отримання фракції слабкоспікливого вугілля певної густини та подальше внесення її до вугільної шихти під час виробництва коксу. Розроблено рекомендації складу вугільної шихти з домішкою фракції слабкоспікливого вугілля для формування оптимальних властивостей доменного коксу, підтверджено результатами лабораторного коксування на ПрАТ «Дніпровський КХЗ».

Розроблені технологічні режими по розділенню слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля марки ДГ на фракції та подальше його використання, можуть бути використані на вуглезбагачувальних та коксохімічних підприємствах при збагаченні вугілля та отриманні коксу з вмістом фракцій слабкоспікливого вугілля певної густини.

Ключові слова: кокс, слабкоспікливе малометаморфізоване вугілля, фракція, вугільна шихта, густина, технологічні властивості, лабораторне коксування, вуглезбагачення.

SUMMARY

Kushnaryova Tetyana Alexandrovna Development of technological methods for the use of weakly coarse coal for the expansion of the raw material base of coking – qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for obtaining the scientific degree of the candidate of technical sciences on the specialty 05.17.07 - Chemical technology of fuel and fuel and lubricants. - National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro city, 2018.

The dissertation is devoted to the expansion of the raw material base of coking due to the use in the charge of low-grade low-metamorphosed coal of the mark of DH as one of the components of the coal charge, as well as the largest and coking coal component.

In this paper, a critical analysis of domestic and foreign ways of expanding the raw material base of coking is carried out. The coal component of weakly coarse coal of different density was investigated by dilatometric and plastometric methods, IR spectroscopy, laboratory coking. In results, it was found that the fraction of a certain density isolated from weakly sparing coal has the necessary properties.

The character of the influence of fraction of weakly impurity on the quality of the received blast furnace coke has been established and described. The technological regimes of obtaining a fraction of weakly coarse coal of a certain density and further introducing it into a coal charge during the production of coke have been developed. The recommendations of the composition of the coal charge with the admixture of the fraction of weakly volatile coal for the formation of optimal properties of the blast furnace coke have been worked out, confirmed by the results of laboratory coking at PJSC "Dniprovsky Coke Plant" .

The developed technological regimes for the separation of poorly sparing low-metamorphosed coal of the mark of DH on the fraction and its further use can be used in coal-fueled and coke-chemical enterprises with coal enrichment and production of coke containing fractions of weakly sparing coal of a certain density.

Key words: coke, weakly cooled coal, fraction, coal charge, density, technological properties, laboratory coking, coal extraction.