

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

СОРОКІН ЄВГЕНІЙ ЛЕОНІДОВИЧ

УДК 662.741.002.33(043)

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

Спеціальність 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів»

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дніпро – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Національній металургійній академії України
Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Старовойт Анатолій Григорович,
Національна металургійна академія України,
м. Дніпро,
завідувач кафедри металургійного палива та
вогнетривів

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

доктор технічних наук, професор
Мірошніченко Денис Вікторович
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут», м. Харків,
завідувач кафедри хімічної переробки нафти, газу
та твердого палива

доктор технічних наук, професор
Бойченко Сергій Валерійович
Національний авіаційний університет, м. Київ,
декан факультету екологічної безпеки, інженерії та
технологій

Захист відбудеться «27» березня 2020 року о 12 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України за адресою: 49600, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4.

Факс: +38(0562)745-41-96, e-mail: d0808405-nmetau@metal.nmetau.edu.ua

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

Автореферат розісланий «21» лютого 2020 р.

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

М.С. Чемеринський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 добреспівливого і слабкоспівливого вугілля на фракції, а також здійснити дослідження його петрографічних і технологічних властивостей;
- дослідити макромолекулярну і надмолекулярну будови конгломератів густинних фракцій слабкоспівливого і добреспівливого вугілля;
- визначити структуру і властивості органічної маси окремих фракцій слабкоспівливого і добреспівливого вугілля;
- визначити можливість і ступінь використання слабкоспівливого низькометаморфізованого вугілля в шихті для коксування без суттєвих змін класичної технології;
- вивчити процеси термічної деструкції і синтезу вугільної шихти, що містить густинну фракцію слабкоспівливого низькометаморфізованого вугілля як один з компонентів;
- розробити рекомендації щодо оптимізації складів коксованих сумішей, що містять густинну фракцію слабкоспівливого 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 слабкоспівливого вугілля для здійснення допроектної розробки.

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

Предмет дослідження – вплив компонентного складу органічної маси густинних фракцій слабкоспівливого 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 $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$), 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 слабкоспікливого 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі висвітлено загальну характеристику дисертаційної роботи: обґрунтовано вибір обраної теми; розкрито зв'язок роботи з науковими, програмами, планами, темами; поставлено мету і сформульовано завдання дослідження; описано основну ідею, об'єкт, предмет і методи дослідження; подано наукові положення, що виносяться на захист роботи; зазначено наукову новизну отриманих результатів, їх обґрунтованість і достовірність, наукове і практичне значення роботи; розкрито реалізацію результатів роботи, а також визначено особистий внесок автора; висвітлено апробацію роботи, публікації за напрямом досліджень та зазначено структуру і обсяг роботи.

Розділ 1 Сучасний стан проблеми розширення сировинної бази коксування

В сучасних умовах головним напрямом комплексної переробки вихідного кам'яного вугілля в Україні є коксохімічне виробництво. Коксове виробництво залежить від функціонування металургійної галузі, тому перебуває у постійній невизначеності стосовно сировинної бази. Виробництво необхідної кількості коксу з високими якісними показниками з вугільної сировинної бази коксування України відчуває сильну залежність від нестачі добрекоксівного низькосірчаного вугілля.

Діюче коксохімічне виробництво є унікальним комплексом хіміко-технологічної переробки вугілля. Враховуючи це, стає можливим 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, що буде адаптована до сучасних ринкових умов. Це потребує ретельного дослідження та виявлення особливостей нової комплексної технології, що складається насамперед з технології підготовки вугільної шихти.

До числа найголовніших методів розширення сировинної бази коксування можна віднести такі класифікації:

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

В роботі зазначено, що представлені методи мають достатньо велику кількість недоліків, що в сучасному становищі унеможливають впровадження, тому що задля цього потребують насамперед достатньо велику кількість капіталовкладень. Отже, сучасне коксохімічне виробництво потребує нових методів, що дозволять розширити сировинну базу коксування без суттєвої зміни класичної технології. Для розробки наведених технологій необхідно на достатньо високому рівні вивчати будову вугілля та характер взаємодії вугілля при термічному піролізі.

Показано, 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 включень різного складу, в тому числі і мінеральних, тісно пов'язаних з органічними речовинами, так і в неоднаковому складі та будові органічної маси навіть візуально найбільш однорідних петрографічних компонентів вугілля. Через що багато властивостей вугілля дійсно є статистично усередненими величинами, залежними від властивостей і співвідношення петрографічних складових у досліджуваних об'єктах.

Розділ 2 Аналіз предметів і методів дослідження

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 $>1,3 \text{ г/см}^3$.

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

Для поділу за густинами фракціями вугілля різних марок використовувався водний розчин хлористого цинку (ZnCl_2), тобто проводилося розділення за густиною у важких середовищах. Для цього були виготовлені розчини з густиною: 1,25; 1,26; 1,27; 1,28; 1,3 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 густинами фракціями, при цьому поділ за густинами фракціями не є пропорційним.

Зважаючи на зазначений метод виділення за окремими густинами фракціями спікливого вугілля, загальну схему поділу можна подати у вигляді схеми, зображеної на рисунку 1, згідно з якою відбувається диференціювання слабкоспікливого вугілля за густинами фракціями зазначеним вище.

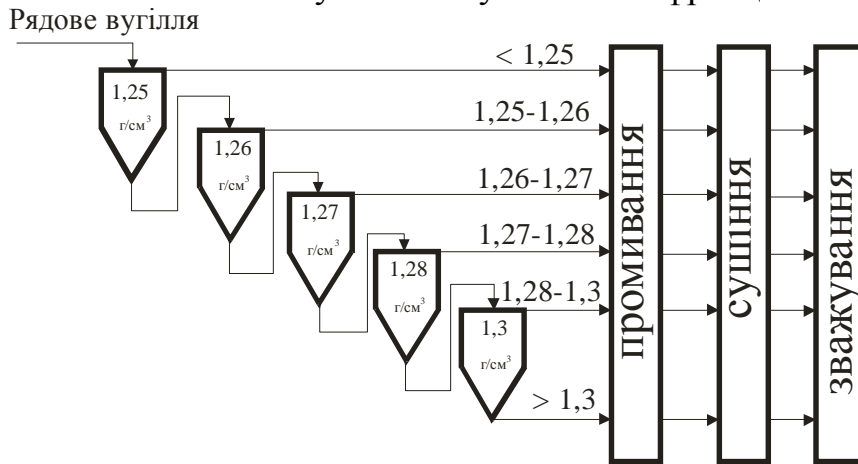


Рисунок 1 Принципова схема поділу спікливого вугілля за густинами фракціями

Згідно з поданою схемою (рис. 1), процес поділу досліджуваного вугілля за густинами фракціями проводився таким чином. Спочатку вугілля подрібнювалося до розміру $>1 \text{ мм}$. 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 $>1,3 \text{ г/см}^3$.

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

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.

Для аналізу отриманих знімків поверхні сколів добреспікливого і слабкоспікливого вугілля було використано фрактальний метод аналізу.

Також у другому розділі наведене обґрунтування вибору предметів і методів досліджень. Висвітлені характеристики вугілля, що використовується при дослідженні, а також характеристики отриманих вузьких густинних фракцій, вивчені властивості вугільних шихт. Наведені стандартні методики досліджень.

Розділ 3 Аналіз методів регулювання властивостей кам'яного вугілля

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 спікливого 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.

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

Першочергово вивчалася можливість зміни властивостей спікливого вугілля шляхом глибокого збагачення у важких середовищах з густиною розчину $1,3 \text{ г/см}^3$.

Зміна властивостей вугілля до і після збагачення визначалася за допомогою показників технічного аналізу (табл. 1).

Таблиця 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

Отримані дані технічного аналізу показують, що глибоке збагачення суттєво не впливає на досліджуване вугілля, окрім показників зольності вугілля. Необхідно зауважити, що глибоке збагачення найбільше впливає на низькометаморфізоване вугілля.

Подальші дослідження з вивчення можливості зміни властивостей спікливого вугілля шляхом глибокого збагачення здійснені за допомогою петрографічних методів дослідження. Для детального вивчення даних петрографічного дослідження проб вугілля за отриманими результатами було розраховано показник суми спікливих компонентів (Σ СК), що подано на діаграмі (рис. 2).

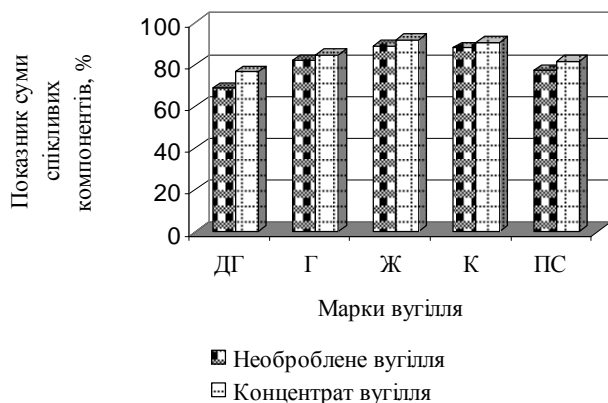


Рисунок 2 Вплив глибокого збагачення на показник суми спікливих компонентів

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 в низькометаморфізованого вугілля додатково демонструють його нестабільну структуру.

Результати здійснених досліджень доводять, що глибоке збагачення як спосіб зміни властивостей спікливого 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.

Подальші дослідження проводилися шляхом зміни властивостей вугілля за допомогою поділу його на окремі густинні фракції.

Дослідження з вивчення можливості зміни властивостей вугілля шляхом поділу на фракції за густиною проводилися з використанням як слабкоспікливого вугілля, так і добреспікливого. 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 технічного аналізу окремих густинних фракцій показали, що показник виходу золи спостерігається в більш важких фракціях вугілля, що суттєво впливає на виходи отриманих проб. 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 $>1,3 \text{ г/см}^3$ (рис. 3).

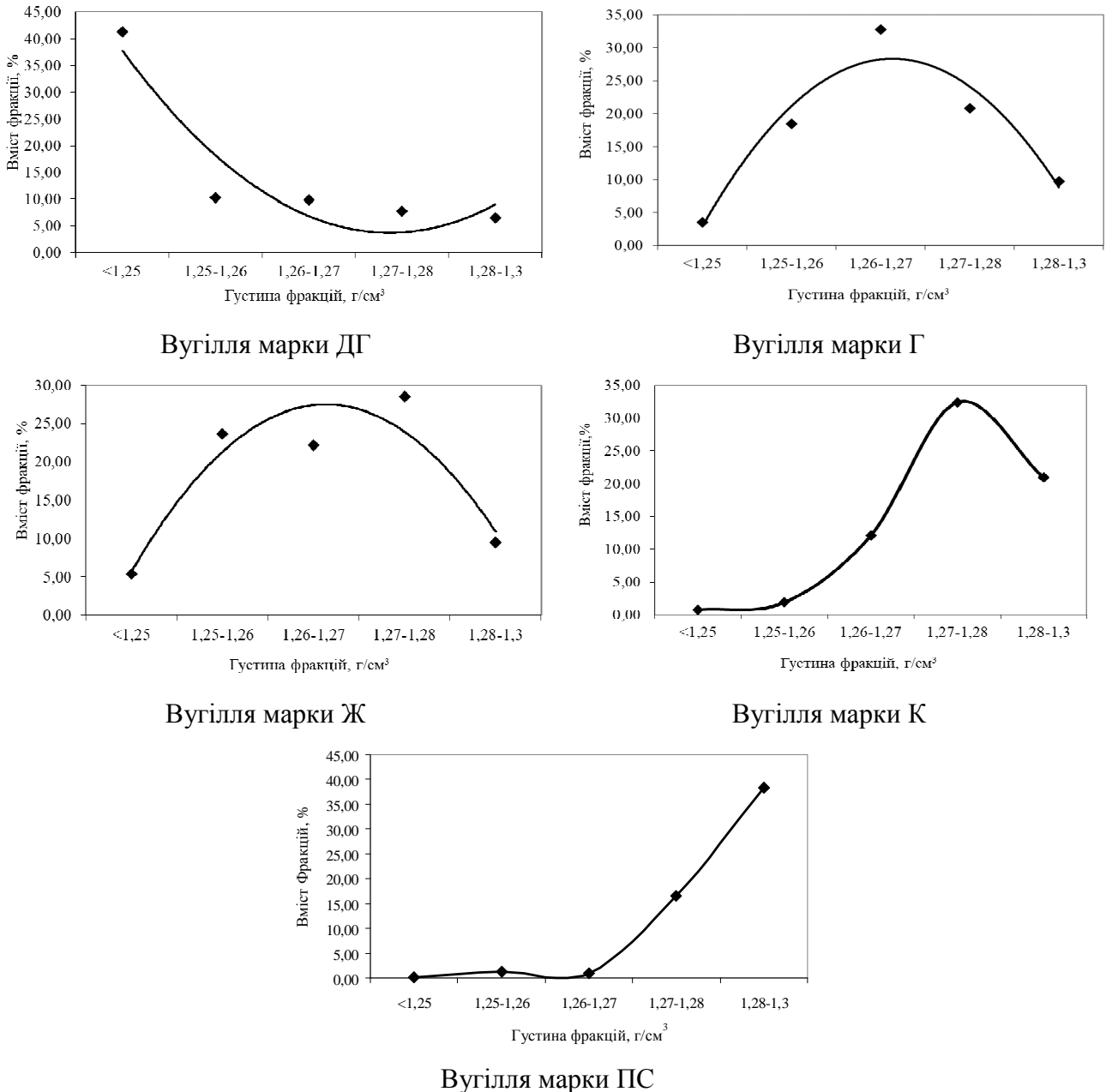


Рисунок 2 Розподіл за густинними фракціями вугілля при поділі

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 4.

Здійснений розрахунок показує, що середня густина органічних речовин, які входять до складу вугілля, змінюється практично лінійно з порогом для

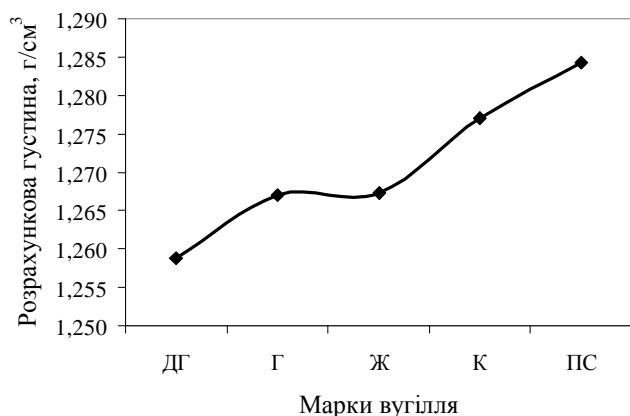


Рисунок 4 Середня густина вугілля різної стадії метаморфізму

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 г/см³, що і характеризує це вугілля. Однак навіть низькометаморфізоване вугілля містить у своєму складі речовини, що визначають марку добреспікливого вугілля.

Проведені дослідження показують, 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, вугілля різної стадії метаморфізму розподіляється, маючи максимальну концентрацію з певною густиною.

Розділ 4 Вивчення молекулярної і надмолекулярної структури окремих фракцій вугілля, відмінних за густиною

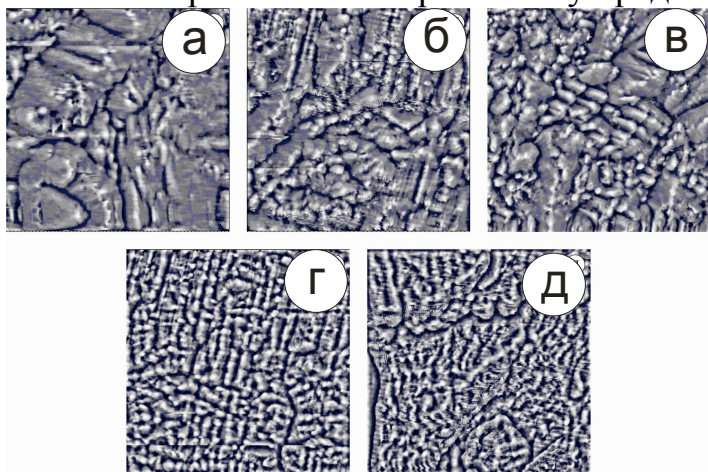
Для ефективної модифікації властивостей вугілля, а, відповідно, і управління якістю отриманого коксу, проводилися дослідження, що демонструють зміни макромолекулярної і надмолекулярної будови, до яких призводить поділ за густинними фракціями.

Для визначення макромолекулярної і надмолекулярної будови отримуваних густинних фракцій, було застосовано петрографічний метод дослідження, а також здійснено аналіз поверхні сколів вугілля методом атомно-силової мікроскопії.

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. 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. 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.

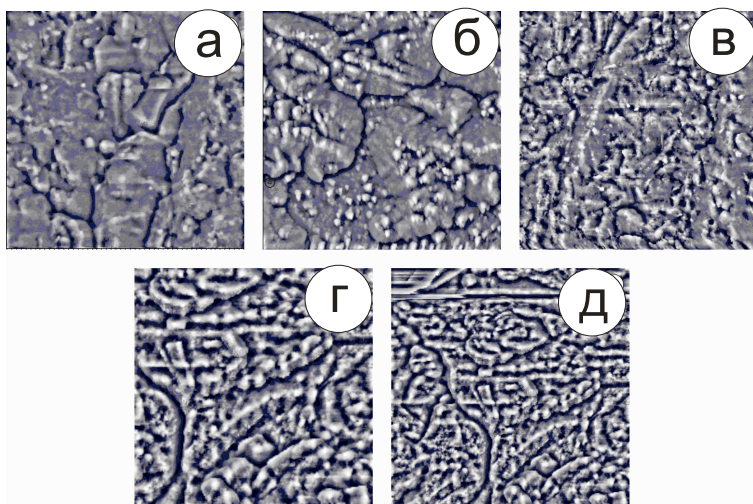
Для дослідження надмолекулярної будови вугілля було використано вугілля марки ДГ (Павлоградської ЦЗФ) і К (Київської ЦЗФ), що попередньо подрібнювалося і розділялося за густинними фракціями г/см³: <1,25; 1,25-1,26; 1,26-1,27; 1,27-1,28; 1,28-1,3. У цьому дослідженні фракція >1,3 г/см³ не

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. Поверхні сколу представлені на рисунках 5, 6.



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 5 Поверхня сколу густинних фракцій вугілля марки ДГ



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 5 Поверхня сколу густинних фракцій вугілля марки К

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 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.

Подані зображення поверхні сколу густинних фракцій вугілля середньої стадії метаморфізму (вугілля марки К, рис. 6) мають характер змін спільний з низькометаморфізованим вугіллям (вугілля марки ДГ, рис. 5). Однак динаміка

зміни надмолекулярних утворень і їхній розподіл на поверхні дещо відрізняються. Однією з відмінностей, що можна спостерігати на отриманих зображеннях, є густинна фракція 1,25-1,26 г/см³ 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.

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.

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

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». Для розрахунку фрактальної розмірності було використано програму «AnalysisFS».

За результатами розрахунку фрактальної розмірності було побудовано гістограму (рис.7).

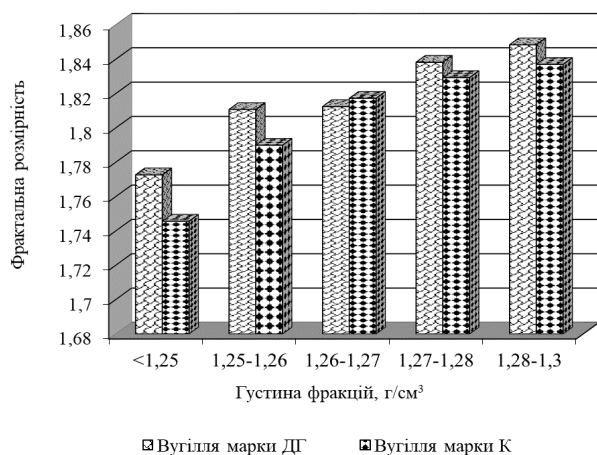


Рисунок 7 Результати розрахунку фрактальної розмірності поверхні сколу вугілля марок ДГ і К

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. 7) 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 г/см³, 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.

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.

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 відображення вітриніту.

Проведені дослідження з вивчення мацералів вугілля різних стадій метаморфізму, розділених за густинними фракціями, показали, що вугілля містить у своєму складі групи мацералів, які можуть відрізнитися 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. 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, можна дійти висновку, що уклавши систему рівнянь (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.

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

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;

$C_{2(VI)}, C_{2(L)}, C_{2(I)}$ – концентрація групи мацералів вітриніту, ліптиніту й інертиніту відповідно з умовною густиною проби вугілля $1,265 \text{ г/см}^3$;

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

$P_{f_1}, P_{f_2}, P_{f_3}$ – умовна густина досліджуваної проби вугілля $1,255, 1,265$ і $1,275 \text{ г/см}^3$ відповідно.

Після апроксимації результатів розрахунку було визначено лінійну залежність. За отриманими даними щодо визначення густини мацералів вугілля з різною стадією метаморфізму можна визначити, що всі макрокомпоненти змінюють свою густина 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.

При диференціюванні отриманих рівнянь розподілу густини мацералів вугілля в ряді метаморфізму, можна схарактеризувати інтенсивність зміни густини макрокомпонентів вугілля, що має різну ступінь зрілості (рис. 8).

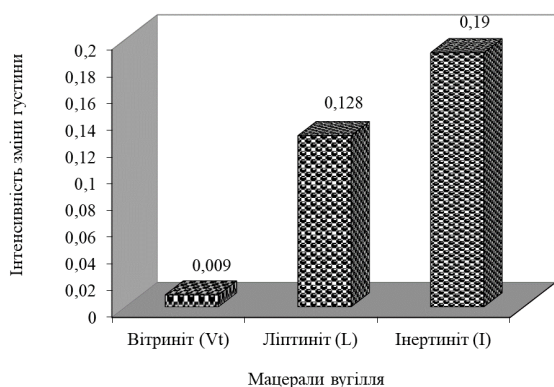


Рисунок 8 Інтенсивність зміни густини мацералів вугілля в ряді метаморфізму

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.

На підставі результатів досліджень, спрямованих на вивчення макромолекулярної і надмолекулярної структури окремих фракцій вугілля, відмінних 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. Поділ вугілля за густинними фракціями дозволяє змінювати як макромолекулярну, так і надмолекулярну структуру.

Розділ 5 Вивчення хімічної будови окремих фракцій спікливого вугілля

У цьому розділі проведені дослідження з вивчення хімічної будови

окремих фракцій спікливого вугілля. Ці дослідження дозволили визначити перерозподіл хімічних елементів і зміни структурних параметрів у окремих густинних фракціях вугілля, а також з'ясувати зміну їхніх структурних груп.

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 з погляду будови речовин, що входять до складу органічної маси вугілля, дозволяють зробити припущення, 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. Однак отримані результати не дають повного уявлення про характер впливу окремих елементів на будову 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.

Для визначення ролі окремих елементів органічної маси вугілля було розраховано атомні відношення Н/С і О/С (табл. 2). Зазначені відношення дозволять оцінити зміну молекулярної будови окремих густинних фракцій вугілля, що відбувається в ряді метаморфізму.

Таблиця 2

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

При обробці отриманих даних необхідно враховувати, що відношення атомів Н/С, що подано в таблиці 2, залежить від типу будови молекули органічної маси вугілля, заміщення як ароматичних сполук, так і аліфатичних ланцюгів різними заміниками, а також розгалуженості бокових ланцюгів.

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.

Під час аналізу результатів розрахунку атомного відношення О/С (табл. 2) 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.

Отримані розрахунки, які подано в таблиці 2, показують, що атомне відношення О/С зі зміною 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 усередненої молекули органічної маси зразків (табл. 3).

Таблиця 3

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

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 $1,25-1,6 \text{ г/см}^3$. 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.

Проведені дослідження 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.

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. 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 сформувати уявлення про зміну їх будови.

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

Аналіз спектрів густинних фракцій вугілля в першій зоні ($4000 - 2500\text{ см}^{-1}$) 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 перебуває у межах частот поглинання від 2500 до 1500 см^{-1} .

У отриманих спектрах густинних фракцій II-ї зони можна виділити три максимуми лінії поглинання. Зазначені максимуми лінії поглинання в цій зоні можна спостерігати у вугілля різної стадії метаморфізму. Але інтенсивність зазначених смуг поглинання в густинних фракціях спікливого вугілля відрізняється.

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. Максимум у зоні частоти поглинання 1650 см^{-1} свідчить про наявність у густинних фракціях досліджуваних проб вугілля похідних бензолу 1, 3, 5 тризаміщених. Третій максимум лінії поглинання в другій зоні має частоту 1600 см^{-1} . Ця частота засвідчує наявність у досліджуваних пробах густинних фракцій спікливого вугілля вуглець-вуглецевих зв'язків у системах

полісполучення, а також карбо- і феноловмісних вуглеводнів. Зазначена частота також відповідає за валентні коливання $C=C$ зв'язків, що свідчить про наявність ароматичних вуглеводнів в усередненій молекулі густинних фракцій спікливого вугілля.

Третя зона ($1500 - 400 \text{ см}^{-1}$) аналізованих ІЧ-спектрів густинних фракцій спікливого вугілля «зона відбитків пальців» 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.

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.

Подальші дослідження було спрямоване 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 4.

Таблиця 4

Групи органічних сполук і відповідні частоти поглинання

№ п/п	Частота поглинання, см^{-1}	Відповідність коливанням груп речовин
1	3040	Валентні коливання ненасичених $C-H$ зв'язків ароматичних сполук
2	2920	Коливання нафтоєвих і аліфатичних груп $C-H_x$
3	2840	Коливання поверхневих аліфатичних $C-H$ 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 CN груп в одинарних або конденсованих системах

Для визначення вмісту груп органічних сполук було використано метод напівкількісного аналізу ІЧ-спектрів. 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».

Результати розрахунку вмісту ненасичених $C-H$ зв'язків ароматичних

сполук на рисунку 9 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 необхідно зауважити, 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.

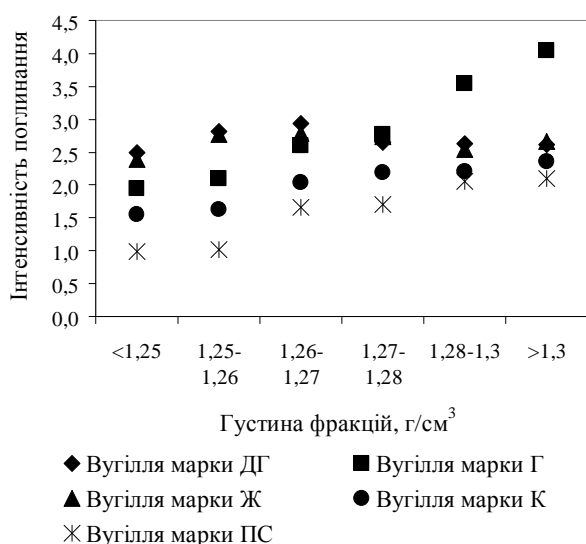


Рисунок 9 Інтенсивність поглинання з частотою 3040 см^{-1} густинних фракцій досліджуваного вугілля

груп відрізняється від густинних фракцій з вищим ступенем зрілості.

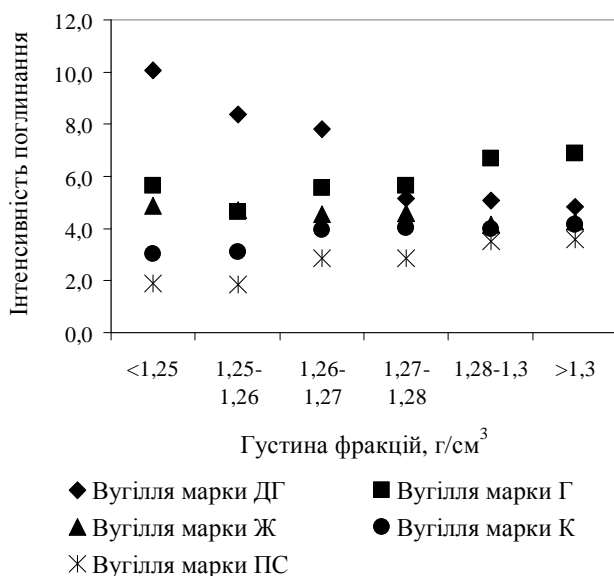


Рисунок 10 Інтенсивність поглинання з частотою 2920 см^{-1} густинних фракцій досліджуваного вугілля

Збільшення густини зразків досліджуваного вугілля призводить до незначного збільшення вмісту ненасичених С – Н зв'язків ароматичних сполук. Але розподіл у густинних фракціях вугілля марки Г відрізняється інтенсивністю, порівняно з іншим вугіллям, що пояснюється його різноманітною структурою органічної маси макромолекул.

Розрахунок вмісту нафтоених і аліфатичних груп С – Н_x (рис. 10), 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

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. При цьому 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.

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 (рис. 11).

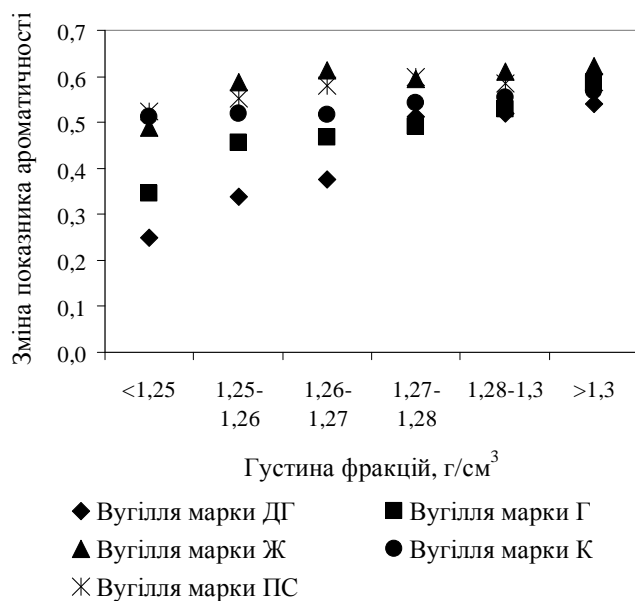


Рисунок 11 Зміна показника ароматичності густинних фракцій досліджуваного вугілля

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, відрізняється. В густинних фракцій молодого вугілля (марки ДГ і Г) показник ароматичності змінюється в межах 0,26 од., а в 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. 12), відрізняється від попередніх показників. Відповідно до отриманих даних розрахунку інтенсивності лінії поглинання, кількість поверхневих аліфатичних сполук змінюється в густинних фракціях неоднаково. Найбільшу кількість (8,2) досліджуваних сполук містить густинна фракція <1,25 г/см³ вугілля марки ДГ, при цьому в 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. 12). 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.

Зазначені результати зміни інтенсивності смуг поглинання 2840 см⁻¹, що відображають коливання поверхневих аліфатичних С-Н зв'язків доводять, що

Результати розрахунку ароматичності густинних фракцій вугілля доводять, що зазначений показник чітко розмежує 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

цей показник має неоднаковий розподіл за густинними фракціями вугілля, а вказаний розподіл може свідчити про ступінь розгалуженості бокових ланцюгів макромолекул.

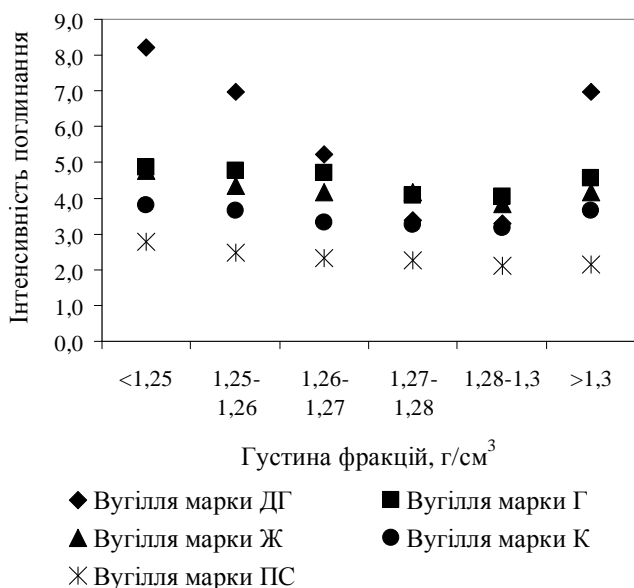


Рисунок 12 Інтенсивність поглинання з частотою 2840 см^{-1} густинних фракцій досліджуваного вугілля

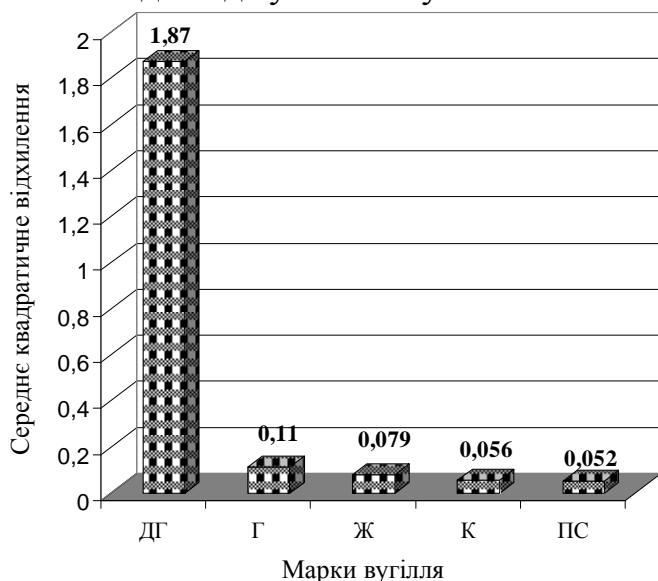


Рисунок 13 Середнє квадратичне відхилення інтенсивності поглинання з частотою 2840 см^{-1} густинних фракцій так і за їхніми густинними фракціями має хаотичний характер і не залежить від будови макромолекул.

Зміна ароматичних ССН груп в одинарних або конденсованих системах (1030 см^{-1}) у густинних фракціях відбувається за параболою з мінімальним вмістом з густиною фракцій $1,27-1,3\text{ г/см}^3$. Отже, зміна густини материнської речовини вугілля призводить до зміщення вмісту ароматичних сполук у макромолекулах досліджуваних фракцій.

Для оцінки характеру розподілу інтенсивності із зазначеною смугою поглинання було розраховано середнє квадратичне відхилення показника в межах кожної марки (рис. 13).

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. Наведені результати 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 у макромолекулах досліджуваних проб вугілля, що відтворюється інтенсивністю поглинання з частотою 1435 см^{-1} , змінюється незначною мірою зі зміною густини вугільних фракцій.

Розподіл метильних груп (1375 см^{-1}) як за марками вугілля,

Розрахувавши середнє квадратичне відхилення показників вмісту ароматичних сполук, що визначаються з частотою поглинання 1030 см^{-1} , було побудовано гістограму (рис. 14), що відображає можливість перерозподілу органічних сполук вугілля шляхом поділу за густинними фракціями.

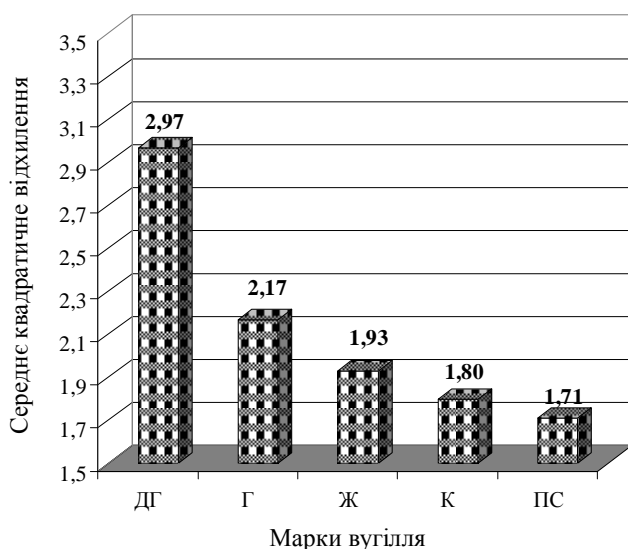


Рисунок 14 Середнє квадратичне відхилення інтенсивності поглинання з частотою 1030 см^{-1} густинних фракцій

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 придатним є кам'яне вугілля з меншою стадією метаморфізму.

Розділ 6 Визначення технологічних властивостей густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля

Для визначення технологічних властивостей густинних фракцій слабкоспікливого вугілля першочергово проводилися дослідження з вивчення особливостей перетворення густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля. Зазначені дослідження проводилися шляхом визначення технологічних показників густинних фракцій.

Дослідження з визначення спікливості окремих густинних фракцій слабкоспікливого вугілля показують, що зразки мають різну товщину пластичного шару.

Найменша кількість пластичної маси (рис. 15) (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 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

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 – упорядковану й однорідну.

Проведені дослідження дозволяють стверджувати, що

про підвищення спікливості досліджуваних проб низькометаморфізованого вугілля.

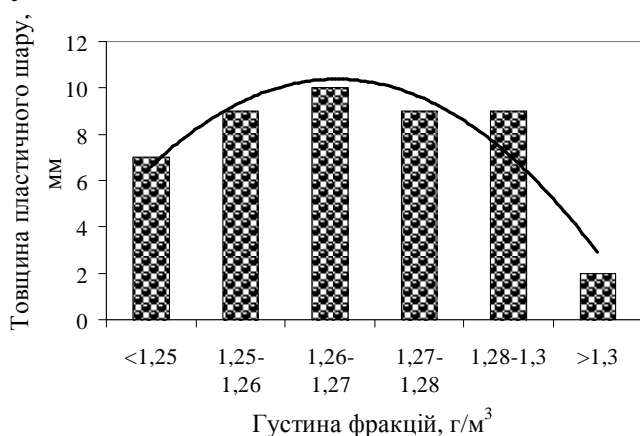


Рисунок 15 Зміна показника товщини пластичного шару пластометричного дослідження для густих фракцій марки ДГ

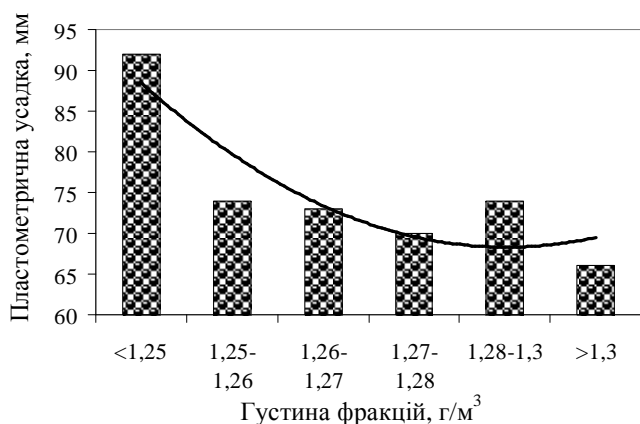


Рисунок 16 Зміна показника пластометричної усадки пластометричного дослідження для густих фракцій марки ДГ

показники пластометричної усадки і дещо збільшені показники товщини пластометричного шару, що, можливо, дозволить використовувати зазначені густих фракції під час класичного процесу шарового коксування.

Подальші дослідження, спрямовані на вивчення особливостей перетворення густих фракцій низькометаморфізованого вугілля під час їх нагрівання, проводилися з урахуванням визначення показників спікливої здатності за методом УХІН, а також за методом Рога (рис. 17).

Результати досліджень з вивчення зміни спікливої здатності густих марок за двома методами практично ідентичні. Відмінністю отриманих результатів досліджень є показники спікливої здатності для густих фракції <1,25 г/см³. При зазначеній густині показник спікливої здатності, за методом УХІН, має найбільше значення, а за методом Рога – нижчий, ніж у проміжних густих фракціях. Отримані відмінності в результатах дослідження можуть

Показник пластометричної усадки (рис. 16) має фракція з густиною <1,25 г/см³, яка становить 92 мм, що пов'язано з високим вмістом у макромолекулах досліджуваної густих фракції низькомолекулярних високолетких компонентів органічної маси.

Найменший показник пластометричної усадки має густих фракція >1,3 г/см³ 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.

Отже, за результатами проведеного пластометричного дослідження можна виділити фракції низькометаморфізованого вугілля з густиною від 1,25 г/см³ до 1,3 г/см³, які мають середні

свідчити про низьку молекулярну масу продуктів термічного піролізу вугільної речовини із зазначеною густиною.

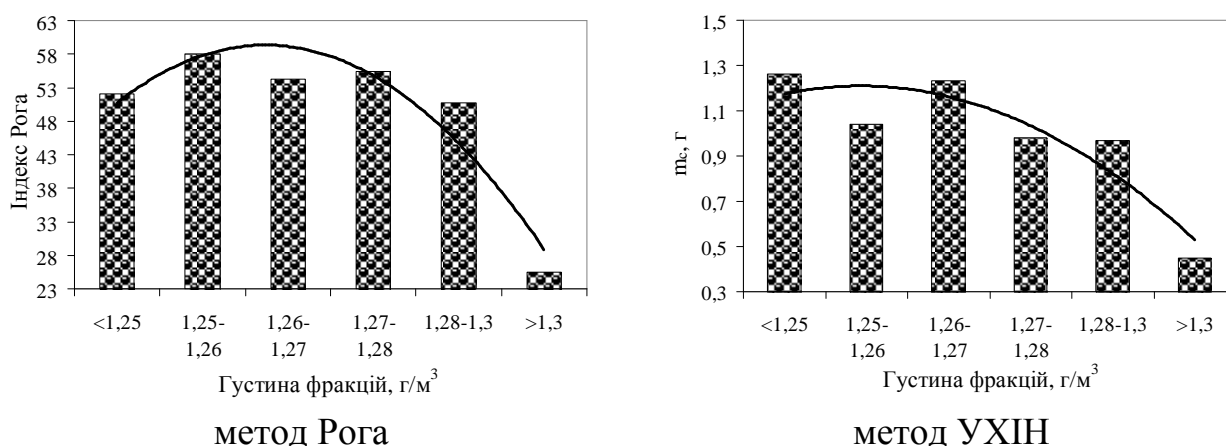


Рисунок 17 Зміна спікливої здатності густинних фракцій вугілля марки ДГ

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.

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 дозволяє використовувати їх у шихті для коксування як один з компонентів вугільної шихти.

При визначенні можливості використання окремих фракцій слабкоспікливого вугілля в шихті для коксування попередньо було проведено дослідження з вивчення хімічного складу золи досліджуваних проб вугілля (табл. 5).

Таблиця 5

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 свідчать, що фракції з меншою густиною містять меншу кількість кислих оксидів (SiO₂), 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 фракціях 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 за методикою УХІНа (рис. 18).

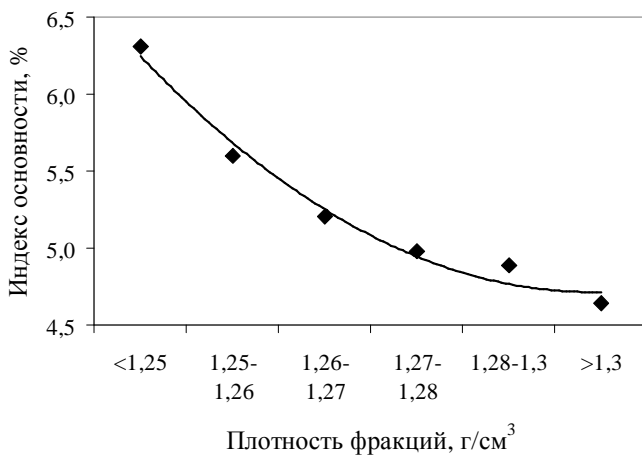


Рисунок 18 Зміна індексу основності золи густинних фракцій вугілля марки ДГ

зменшують свій вміст, а другі – збільшують.

Отримані результати дослідження окремих густинних фракцій низькометаморфізованого вугілля марки ДГ 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 речовин, 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, зокрема фракції, що

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 фракціях 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

перебувають у межах 1,25-1,3 г/см³. Ці фракції додавали до усередненої середньозмінної шихти ПрАТ «Дніпродзержинський КХЗ» у кількості 0,5, 10 і 15%.

Передусім отримані вугільні суміші нагрівались без доступу повітря в шахтній печі з температурою до 850 °С. 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.

Отримані результати лабораторного коксування показали, що додавання домішки слабкоспікливого вугілля в кількості до 15% практично не впливає на вихід твердого вуглецевого залишку. Зазначений показник – у межах 74 ± 1%, що не виходить за межі проведених паралельних досліджень.

Подальші дослідження були спрямовані на вивчення механічних властивостей отриманих коксових залишків за показником структурної міцності (рис. 19).

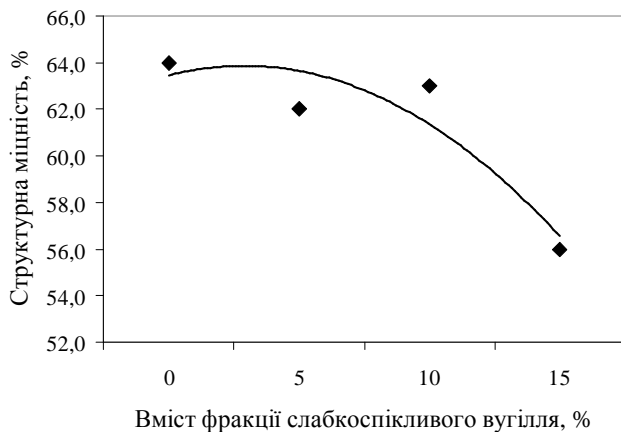


Рисунок 19 Визначення якості лабораторного коксу за показником структурної міцності

показника ± 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. При додаванні 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 були проведені дослідження з визначення абразивної твердості, що допомогли

Результати визначення якості лабораторного коксу за показником структурної міцності, отриманого з шихти з додаванням густинної домішки низькометаморфізованого вугілля, що подано на рисунку 19, доводять, що додавання до 10% домішки до вугільної шихти впливає на отриманий лабораторний кокс несуттєво.

Результат дослідження показника структурної міцності з домішкою до 10% перебуває в межах 63% з інтервалом зміни

оцінити вплив доданої домішки густинної фракції слабкоспікливого вугілля на структуру і впорядкованість макромолекул, що утворюють твердий вуглецевий залишок.

Результати визначення впливу домішки густинної фракції низькометаморфізованого вугілля до вугільної шихти 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%.

Розділ 7 Розробка технологічних параметрів виробництва коксу з використанням густинної фракції слабкоспікливого вугілля в шихті для коксування

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 опосередкований 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;

$$Y_1 = 61,36 - 2,87X_1 + 1,08X_2 - 2,54X_1^2 + 0,58X_2^2; \quad (2)$$

– для другого параметра оптимізації, абразивної твердості;

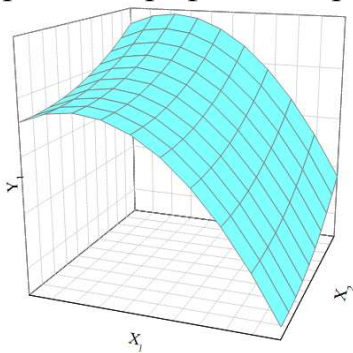
$$Y_2 = 0,97 - 0,043X_1 + 0,017X_2 - 0,042X_1^2 + 0,015X_2^2; \quad (3)$$

– для третього параметра оптимізації, горючості;

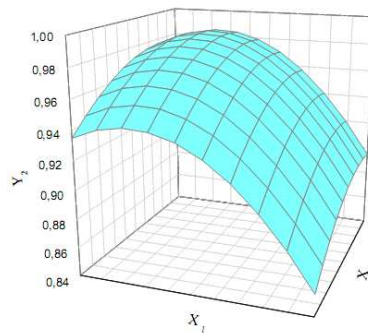
$$Y_3 = 0,024 + 0,0033X_1 - 0,0013X_2 - 0,0007X_1X_2 + \\ + 0,0025X_1^2 + 0,0024X_2^2 \quad (4)$$

Отримані рівняння регресії є адекватними, оскільки розрахункові значення критерію Фішера мають значення більше за табличне значення.

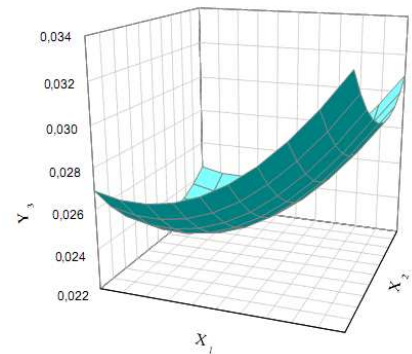
Підставивши значення факторів у отримані статистичні моделі, було отримано графічне зображення поверхонь (рис. 20).



«структурна міцність»



«абразивна твердість»



«горючість»

Рисунок 20 Поверхні відгуку

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. За допомогою цього методу можна оцінити зону оптимальних значень, що одночасно задовольнить три параметри оптимізації.

Зроблені розрахунки дозволили отримати на векторному просторі зону оптимальних значень при 90% значимості для двох факторів, що задовольняє одночасно три параметри оптимізації (рис. 21).

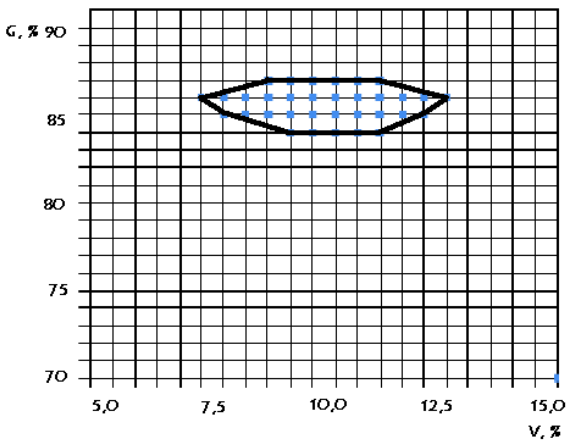


Рисунок 21 Векторний простір визначення оптимальних значень при 90% оцінки значимості

свідчить про те, що менші частинки густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ містять у своєму складі менше домішок органічних сполук, які за густиною не належать 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% з відносно високим вмістом часток < 3 мм ~ 85%.

Для визначення адекватності зазначеної зони провели 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) (рис. 22).

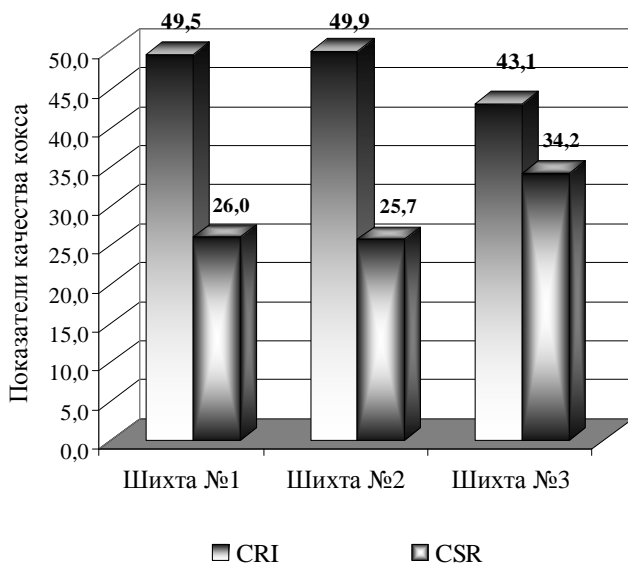


Рисунок 22 Результати визначення якості коксу за показниками CRI і CSR

вугільних шихт з додаванням густинної фракції слабкоспікливого вугілля, а також з додаванням збагаченого незміненого слабкоспікливого вугілля

Зона оптимальних значень при 90% оцінки значимості показує, що оптимальний вміст густинної фракції слабкоспікливого вугілля марки ДГ у вугільній шихті становить від ~ 7,5% до ~ 12,5%, тобто оптимальним вмістом є 10% домішки.

Зона оптимальних значень для гранулометричного складу має менший діапазон значень, на відміну від попереднього фактору, і перебуває в межах від ~ 84% до ~ 86%. Зміщення оптимальних значень відносно центра плану в бік більш тонкого помелу

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.

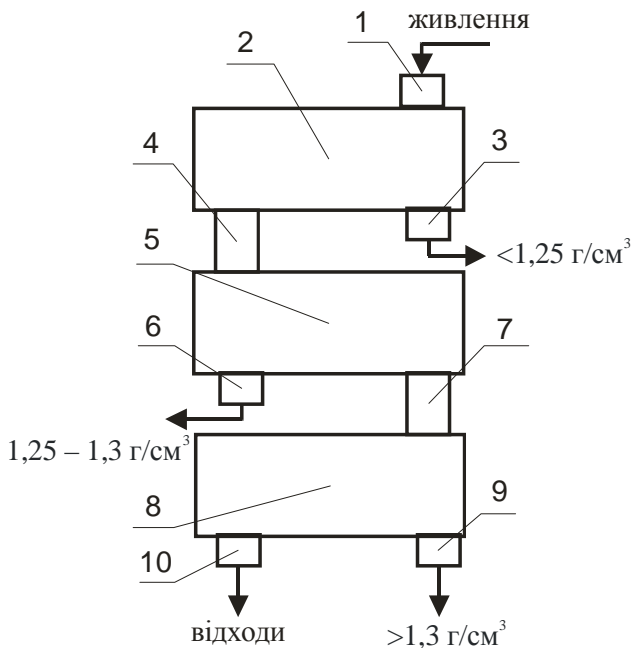
Отримані результати визначення якісних показників коксу, який було отримано з

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 з додаванням 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, зокрема впливом низькомолекулярних органічних сполук, що спровокували в результаті термічного піролізу погіршення якості отриманого коксу.

Рекомендації щодо отримання густинної фракції ($1,25-1,3 \text{ г/см}^3$) слабкоспікливого вугілля із заданими властивостями з використанням чотирьохпродуктового каскадного важкосередовищного гідроциклону в технологічній лінії підготовки вугілля (рис. 23).



- 1 – патрубок; 2, 5, 8 – гідроциклон;
4, 7 – сполучні патрубки;
3, 6, 9, 10 – розвантажувальні патрубки

Рисунок 23 Блок-схема чотирьохпродуктового каскадного важкосередовищного гідроциклону

Отже, відповідно до запропонованої схеми збагачення можна отримувати, окрім цільового продукту, густинну фракцію слабкоспікливого вугілля марки ДГ з показниками густини $1,25-1,3 \text{ г/см}^3$.

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.

Результати розрахунку вартості вугільної шихти підтверджують економічність 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 $\sim 4\%$.

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 його 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 супроводжується 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 у 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 їх використання.

6. Реалізована багатокритеріальна оптимізація вугільних шихт, які 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 (1,25-1,3 г/см³) 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 (1,25-1,3 г/см³) 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 ~ 4%.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

– 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 слабкоспікливого 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. Кушнарєва и др. // Slovak international scientific journal / Chemistry. – Bratislava, Slovakia, 2019. – Vol. 1. – № 30. – P. 7-

12. Дисерта́нтом сформульовано мету дослідження, а також проведено експериментальні дослідження щодо визначення електронної будови окремих густих 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. Дисерта́нтом запропоновано основну ідею роботи щодо вивчення структури окремих густих фракцій як добреснікливого, так слабкоснікливого 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. Дисерта́нтом 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 // Углекимический журнал: научно-технический журнал. – Харьков: ООО «С.А.М.», 2012. – № 1-2. – С. 63-67. Дисерта́нтом 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. Дисерта́нтом 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. Дисерта́нтом 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 // Углекимический журнал: научно-технический журнал. – Харьков: ООО «С.А.М.», 2013. – № 1-2. – С. 34-37. Дисерта́нтом 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 слабкоснікливого 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 // Углекимический 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. Кушнар'ова // 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 С10В 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 сировинної бази коксування шляхом додавання до вугільної шихти залізвмісної добавки.*

26. Сорокін Є.Л. Розробка методу регулювання якості 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. Кушнар'ова Т.О. Вивчення структурних фрагментів фракцій слабкоспікливого вугілля різної щільності / Т.О. Кушнар'ова, 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 слабкоспікливого вугілля задля ефективного використання.*

32. Кушнар'ова Т.О. Визначення технологічних властивостей коксу з домішкою слабкоспікливого вугілля певної густини / Т.О. Кушнар'ова, 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 слабкоспікливого вугілля.*

33. Кушнар'ова Т.А. Изучение мацерального состава углей разной стадии метаморфизма / Т.А. Кушнарева, 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 слабкоспікливого вугілля марки ДГ різної густини / Є.Л. Сорокін, Т.О. Кушнар'ова // 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 «ХП». – С. 31-32. *Дисертантом сформульована мета дослідження, а також проведено експериментальні дослідження щодо визначення технологічних властивостей окремих густинних фракцій вугілля.*

35. Сорокін 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 «ХП». – С. 54-55. *Дисертантом визначена мета дослідження, а також проведені дослідження особливостей будови вугілля.*

36. 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. *Дисертантом запропонована загальна концепція щодо використання слабкоспікливого вугілля шляхом виділення окремих густинних фракцій.*

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.