

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

**МАЛИЙ ЄВГЕН ІВАНОВИЧ**

УДК 661.8...62:621.3036.61

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

*05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів*

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Дніпро – 2017

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 (НМетАУ),  
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, старший науковий співробітник,  
**Чешко Федір Федорович**,  
Державне підприємство «Український державний  
науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», м.  
Харків,  
доктор технічних наук, вчений секретар

доктор технічних наук, професор,  
**Бойченко Сергій Валерійович**,  
Національний авіаційний університет, м. Київ,  
завідувач кафедри екології

Захист відбудеться “ 7 ” лютого 201 8 року о 12.30 годині 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) 47-44-27, e-mail: gubinmv@ukr.net

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

Автореферат розісланий “ 28 ” 12 201 7 р.

В.о вченого секретаря спеціалізованої  
вченої ради Д 08.084.05,  
д.т.н., доц.

В.О. Пінчук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

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

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

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

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

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

Для досягнення поставленої мети в роботі підлягають вирішенню наступні задачі:

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

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

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

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

Якісні характеристики коксу, отриманого із стандартної шихти і шихти, що містить модифіковане газове вугілля, проводили з використанням стандартизованих фізико-механічних і фізико-хімічних методів дослідження: структурної міцності, абразивної твердості, дійсної і уявної густини, поруватості, питомого електричного опору, міцності коксу після реакції з  $\text{CO}_2$  (CSR) та індексу реакційної здатності коксу (CRI).

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

- Уперше за результатами теоретичних та експериментальних досліджень доказана можливість використання для модифікації вугільної шихти надвисокочастотного опромінення та легких продуктів кам'яновугільної смоли малометаморфізованого вугілля, що забезпечують поліпшення термопластичних властивостей вугільної шихти за рахунок часткової гідрогенізації, яку обумовлює перегрупування ароматичних з'єднань у вугільній пластичній масі.

- Уперше науково обґрунтоване застосування фенолів та фенольної фракції кам'яновугільної смоли для поліпшення реологічних характеристик та змочувальних властивостей вуглецевої суміші наповнювача зі зв'язуючим, які дозволяють досягти підвищеної густини та механічної міцності вуглецевого тіла коксу. В результаті роботи розвинені уявлення про фазові перетворення органічної маси вугілля у процесі сумісного піролізу з різними модифікаторами, які полягають в зміні термохімічних властивостей слабкоспікливого вугілля та поліпшені його пластичних та дилатометричних характеристик.

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

- Уперше на основі отриманих характеристик термічно підготовленого в надвисокочастотному опроміненні слабкоспікливого вугілля з різним гранулометричним складом зернин і різними періодами їх обробки визначено, що надвисокочастотне опромінення найбільше впливає на термопластичні властивості вугілля з гранулометричним складом зернин 3-6 мм при періоді обробки 300-400 с за рахунок часткової гідрогенізації.

- Уточнені теоретичні уявлення щодо впливу надвисокочастотного опромінення на спікання та спікливу здатність малометаморфізованого вугілля. Визначена роль органічної маси вугілля в процесі термічної підготовки з використанням надвисокочастотного опромінення у фазових перетвореннях, які забезпечують поліпшення пластометричних та дилатометричних властивостей метаморфізованого вугілля марки Г до властивостей середньометаморфізованого вугілля марки Ж.

#### **Практичне значення одержаних результатів:**

- На підставі отриманих теоретичних досліджень різних принципів модифікації вугілля та вугільної шихти показано, що обробка вугільного завантаження легкими компонентами кам'яновугільної смоли малометаморфізованого вугілля дозволяє

розширити сировинну базу коксування та отримувати поліпшений кокс сталкої якості, який відповідає сучасним вимогам доменного виробництва.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: засіданнях науково-технічних рад коксохімічного виробництва ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг», ПрАТ «Дніпровський коксохімічний завод», інститутів ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» та ДП «Державний інститут проектування коксохімічних підприємств (ГИПРОКОКС)», а також на наукових конференціях: Міжнародна IV науково-практична конференція СОФИЯ «Бял ГРАД-БГ» ООД – 2008, Том 10; науково-технічна конференція «Молода академія 2009», НМетАУ (м. Дніпропетровськ, 2009 р.); всеукраїнська науково-технічна конференція молодих вчених НМетАУ (м. Дніпропетровськ, 2010 р.); науково-технічна конференція «Молода академія 2011», НМетАУ (м. Дніпропетровськ, 2011 р.); VI науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», Львівська політехніка (м. Львів, 2012 р.); III науково-технічна конференція «Прогрес в технології переробки горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів», Український Державний Хіміко-технологічний Університет (м. Дніпропетровськ, 2013 р.); науково-технічний семінар ДП «Українського державного науково-дослідного вуглехімічного інституту (УХІН)» (м. Харків, 2017р.).

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

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

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** наведено загальну характеристику роботи: обґрунтовано актуальність теми, сформульовані мета та основні завдання роботи, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, висвітлено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів дисертації, а також її апробацію та структуру.

У **першому розділі** дисертаційної роботи наведений критичний аналіз способів модифікації вугілля та вугільних шихт з використанням органічних, неорганічних добавок, різноманітних присадок, допічної обробки вугілля та вугільної шихти, а також післяпічної обробки коксу. Виконано теоретичне узагальнення літературних даних про вплив якості вугільних концентратів і шихти на властивості коксу, які обумовлюють його основні характеристики як доменного палива. Показано, що виникла гостра необхідність створення технологій, які здатні при умовах використання сировини нестабільної якості та підвищення вмісту слабкоспівливого і петрографічно неоднорідного вугілля у шихті забезпечити отримання доменного коксу з поліпшеними показниками CRI і CSR. Аналіз методів покращення якості коксу як доменного палива дозволяє встановити, що в Україні не в повній мірі реалізовані технологічні рішення щодо компенсації змін основних характеристик використовуваних концентратів при складанні шихти для коксування. Розглянута роль технологічних прийомів модифікації, які обумовлюють перспективу застосування процесів, спрямованих на коригування властивостей коксівної шихти, що може позитивно відобразитися як на термічних перетвореннях органічної маси вугілля, так і на фізико-хімічних та механічних властивостях утвореного вуглецевого тіла коксу. Відсутність у науковій літературі систематизованих даних щодо вивчення допічної обробки малометаморфізованого вугілля компонентами кам'яновугільної смоли та НВЧ- опроміненням, а також щодо впливу таких способів обробки на технологічні параметри шихти в процесі коксування і формування вуглецевого тіла коксу визначають необхідність ретельного дослідження зазначених прийомів.

У **другому розділі** сформульовано і обґрунтовано вибір об'єкта та предмета досліджень. Розглянуто умови проведення процесу модифікації вугілля та вугільних шихт. Наведені характеристики використаного для досліджень коксівного вугілля (табл. 1), слабкоспівливого вугілля з великим виходом летких речовин (табл. 2), термоантрациту (табл. 3) та зв'язуючого матеріалу (табл. 4). Описані методи досліджень вугілля, модельної гетерогенної системи «зв'язуюче-наповнювач», вугільної шихти та коксу.

Надано опис лабораторних установок модифікації коксівного вугілля НВЧ- опроміненням та леткими компонентами кам'яновугільної смоли (КВС); вугільної шихти у шахтній печі без доступу повітря та печі, що імітує процеси коксування за технологією заводів без уловлювання.

Для дослідження динаміки процесу модифікації вугілля леткими компонентами КВС малометаморфізованого вугілля в умовах, що наближені до реальних виробничих, були проведені випробування в заводській лабораторії, які включали також процес аналізу летких речовин та коксу при пошаровому завантаженні вугільних концентратів і шихт за участю модифікованого вугілля. Індекс реакційної здатності коксу (CRI) та міцність коксу після реакції з CO<sub>2</sub> (CSR), визначали відповідно до ДСТУ 4703:2006 (ISO 18894:2006, MOD). Кокс високої якості у відповідності зі світовими вимогами повинен мати показники CRI менше 35 % і CSR більше 55 %.



Таблиця 1

## Характеристика коксівних вугільних концентратів

№	Шахта/ЦЗФ	Марка	Показники технічного аналізу, %			Пластометричні показники, мм		Петрографічний склад, %					Середній показник відбиття вітриніту, %
			Зола $A^d$ , %	Сірка $S^d$ , %	Вихід легких $V^{def}$ , %	Усадка, х	Товщина пластичного шару, у	Vt	Sv	I	L	$\Sigma OK$	
1	Ювілейна	Г	6,0	1,18	41,8	37	10	57	-	32	11	32	0,72
2	Калініна	Ж	7,5	0,85	31,3	29	15	86	-	11	3	11	1,02
3	ПрАТ «ш/к Покровське»	К	7,0	0,6	28,3	19	12	84	-	14	2	14	1,13
4	Чернігівець	СС	8,9	0,29	22,5	33	5	33	3	63	1	65	1,20

Таблиця 2

## Характеристика слабкоспікливого вугілля

Шахта, ЦЗФ	Марка	Показники технічного аналізу, %			Пластометричні показники, мм		Петрографічний склад, %					Середній показник відбиття вітриніту, %
		Зола $A^d$ , %	Сірка $S^d$ , %	Вихід легких $V^{def}$ , %	Усадка, х	Товщина пластичного шару, у	Vt	Sv	I	L	$\Sigma OK$	
Ім. Сташкова	ДГ	9,8	1,02	44,2	63	6	57	-	27	16	27	0,53

Таблиця 3

## Характеристика наповнювача

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

Таблиця 4

## Характеристика зв'язуючого пеку

Показники	Марка В
Температура розм'якшення за К і С, °С	90
Вихід летких речовин, %	53
Зольність, %	0,3
Масова частка речовин, %, нерозчинних: у толуолі ( $\alpha$ )	31
у хіноліні ( $\alpha_1$ )	12

У третьому розділі теоретично обґрунтована концепція двокомпонентної молекулярної структури органічної маси вугілля (ОМВ). Відповідно до обраної концепції для моделювання процесу модифікації кам'яного вугілля нами була використана система подібного типу «зв'язуюче-наповнювач», яка складалася з «мобільної» складової – кам'яновугільний пек, та макромолекулярної матриці – термоантрацит. Механізм модифікації кам'яновугільних пеків різними добавками для підвищення їх експлуатаційних характеристик з позиції сучасних теоретичних уявлень слід розглядати, виходячи з характеру розподілу модифікатора в полідисперсному середовищі розплавленого пеку. Метою введення пластифікаторів та поверхнево-активних речовин є покращення реологічних властивостей пеків. На базі проведеного науково-технічного аналізу у якості добавки, яка впливатиме на пластифікацію та спікливість гетерогенних полімерних систем, можна рекомендувати різні полярні структури типу фенолу (рис. 1).

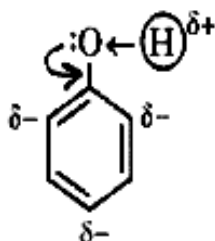


Рис.1 Полярні структури фенолу

Для визначення позитивного впливу фенолу як перспективної добавки були отримані зразки електродного пеку марки В з різним вмістом модифікатора (табл. 5). Після модифікації отриманий пек досліджували відносно термоантрациту на такі показники, як крайовий кут змочування та індекс змочування. Отримані результати піддавали статистичному аналізу; результати відображені на рис.2 та 3.

Отримані дані демонструють, що фенол здатен впливати на стан поверхні пеку, пластифікуючи її (рис. 4). Це обумовлює високий індекс змочування та оптимальний крайовий кут змочування.

Таблиця 5

### Груповий склад пеків, модифікованих фенолом при температурі 160°C

Фенол, % від маси пеку	Час, $\tau$ , год	Вміст фракцій, %		
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
0	-	34,9	34,1	31,0
0,5	0,5	34,6	33,6	31,8
0,5	1,0	35,6	34,3	30,1
0,5	1,5	34,0	34,5	29,9
1	0,5	36,4	34,0	26,6
1	1,0	36,7	34,3	26,0
1	1,5	36,5	34,6	23,9
1,5	0,5	35,1	34,8	30,1
1,5	1,0	36,1	34,8	29,1
1,5	1,5	36,7	34,3	23,0

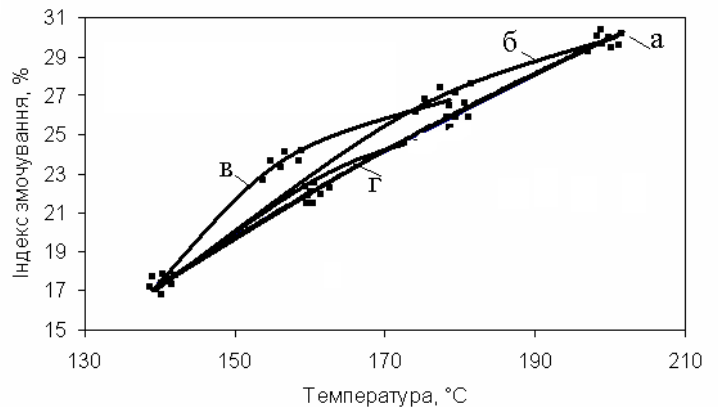
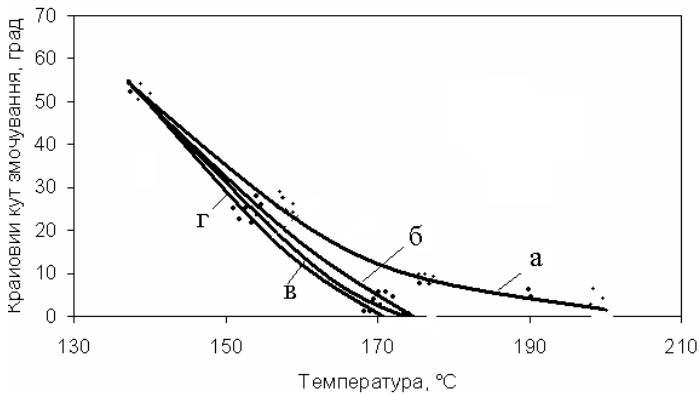


Рис. 2 Крайовий кут змочування пеку

Рис. 3 Індекс змочування пеку

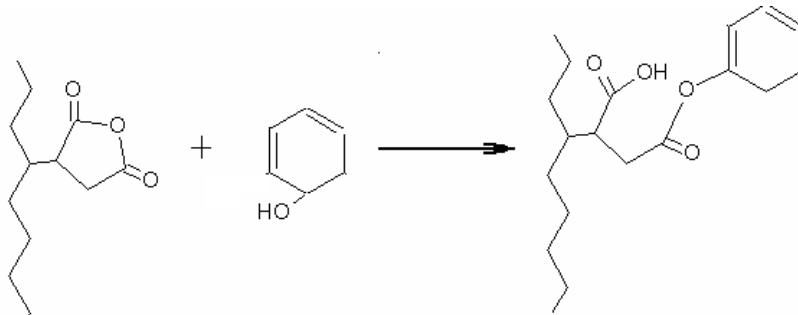


Рис. 4. Гіпотетична схема утворення хімічного зв'язку між функціональними групами фенолу і умовним фрагментом кам'яновугільного пеку

Проведений комплекс теоретичних і практичних досліджень дає можливість встановити позитивний вплив фенолу на пластичні властивості модельної суміші

псевдо-пластичної маси та свідомо неспікливого наповнювача і обґрунтовано обрати у якості пластифікатора фенол.

В якості донора фенолів може бути використана смола бурого вугілля (табл. 6). Запаси Дніпровського буровугільного басейну становлять: розріз «Константинівський» – 2,4 млн. т.; розріз «Протопопівський» – 0,4 млн. т. Буре вугілля дуже перспективний та стратегічний матеріал для отримання енерготехнологічних газів, рідкого палива, смол та різних хімічних продуктів. Але через те, що його не видобувають в необхідній кількості, було рекомендовано використовувати смолу коксохімічного виробництва.

Таблиця 6

#### Властивості смол вугілля Дніпровського буровугільного басейну

Найменування показника	Розріз	
	Константинівський	Протопопівський
Густина, $d_{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	770	800
Загальний вміст фенолів, %	56,0	55,0
Вміст вологи, %	4,5	5,0
Зольність, %	0,08	0,10

Вихід КВС залежить, головним чином, від складу шихти, конструкції коксових печей, стану пічного фонду, умов коксування тощо. При однакових термічних умовах головним чинником процесу утворення складових смоли є метаморфізованість викопного вугілля. Якщо проаналізувати вихід смоли з пісного вугілля відносно довгополум'яного, то в цілому спостерігається її зменшення. В таблиці 7 наведені отримані дані з виходу коксу та основних хімічних продуктів коксування із індивідуального вугілля різної стадії метаморфізму, отриманих в шахтній печі за методом класичного коксування.

Таблиця 7

#### Результати коксування індивідуальних марок вугілля

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

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

Результати аналізу свідчать про те, що вихід фенольної фракції і вміст фенолів у КВС залежать від ступеню метаморфізму вугілля: з підвищенням метаморфізму кількість фенольних сполук в КВС зменшується. Тому для подальших досліджень нами було обране малометаморфізоване вугілля марки ДГ (табл. 9).

Таблиця 8

**Якість смоли в залежності від метаморфізованості вугілля**

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

Таблиця 9

**Вихід фракцій смоли з двох паралельних проб вугілля марки ДГ**

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

В таблиці 10 наведено склад фенольної фракції, що була отримана із смоли вугілля марки ДГ.

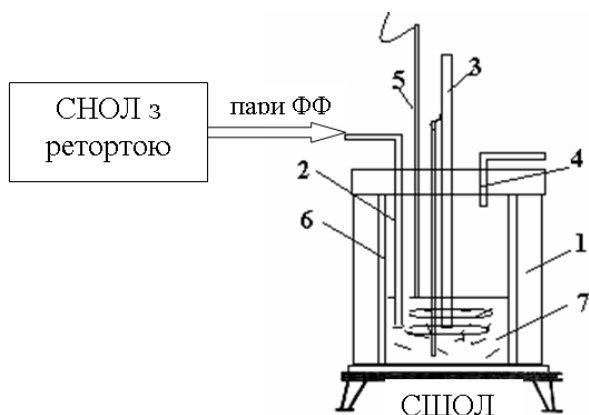
Дуже важливо адекватно змоделювати вплив добавки на реологічні властивості пеку. Тому процес модифікації проводили таким чином (рис. 5): у холодну піч (СНОЛ) вставляється реторта з фенольною фракцією смоли, що отримали з вугілля марки ДГ. Кількість фракції від сухої маси пеку складає 10 % (100 г), 15 % (150 г) та 20 % (200 г). Електродний пек марки В нагрівається в реторті муфельної печі у

кількості 1000 г до розплавленого стану ( $t = 160-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При цьому леткі продукти за рахунок свого парціального тиску барботують крізь пековий розплав. Процес відбувається з термічною витримкою протягом 2 годин, після чого дослідження закінчується і модифікований пек охолоджується в реторті муфельної печі до температури доквілля.

Таблиця 10

## Склад фенольної фракції (ФФ) з двох паралельних проб вугілля марки ДГ

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



**Рис. 5. Схема установки модифікації електродних пеків:** 1 – шахтна піч; 2 – додавання модифікатора; 3 – змішувач; 4 – евакуація летких речовин; 5 – термопара; 6 – реторта; 7 – розплавлений пек

Груповий склад та температура розм'якшення модифікованого пеку наведені в таблиці 11.

Враховуючи те, що пари ФФ при структурно-груповому аналізі впливають на синтез  $\beta$ -фракції, можна розрахувати відносні зміни у співвідношенні фракцій пеку при його термічній обробці без модифікатора та після проведення процесу модифікації. Результати впливу ФФ на зміну групового складу модельної речовини – пеку наведені у таблиці 12.

Висока реакційна здатність ФФ, смоли, отриманої із вугілля ДГ, впливає на хід термохімічних перетворень пеку. Введення – 10, 15 та 20 % ФФ смоли до пеку ініціює процеси пластифікації найбільш висококонденсованих сполук –  $\alpha$ -фракції –

та збільшення низькомолекулярних  $\beta$ - і  $\gamma$ -фракцій, тобто відбувається процес, який і можна назвати модифікація.

Таблиця 11

### Груповий склад та температура розм'якшення модифікованого пеку

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

Таблиця 12

### Вплив ФФ на зміну групового складу дослідного пеку

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

Подальші дослідження відбувалися з використанням неспікливого компоненту – термоантрациту за методикою брикетування (табл. 13).

За даними таблиці 13 можна зробити наступний висновок: при модифікації електродного пеку марки В відбувається позитивний вплив на його спікливу частину. Пари ФФ, проходячи крізь шар розплавленого пеку, сприяють процесу, який обумовлює його пластифікацію, що позитивно відображається на властивостях дослідних брикетів. Виходячи з одержаних реологічних властивостей щодо модифікованої модельної системи, можна сказати, що обробка парами ФФ змінює характер хемосорбційних процесів, взаємодії із зв'язуючим пеком і, найвірогідніше, це буде відобразитись на формуванні структури вуглецевого залишку (рис. 6).

Так, на кривій ДТА (б) композиції пеку (25%) з термоантрацитом (70%) та модифікованим пеком (10 % ФФ) період знаходження вуглецевої суміші в пластичному стані збільшується з 230 – 255 °C до 220 – 260°C у порівнянні з початковою (а), а додавання модифікатора до 10 % (в) викликає зсув цього періоду при температурі 215°C. Факт збільшення періоду перебування вуглецевої суміші в пластичному стані, якщо його порівняти з меншими втратами маси, говорить про стабілізацію утворених фрагментів первинної пекової структури за рахунок пластифікації пеку ФФ, що була отримана з смоли вугілля ДГ. Таке припущення підтверджується кривою ДТА.

На першій стадії до температури початку деструкції, згідно кривій ДТА, втрата маси менше, ніж на початковій стадії, а швидкість втрати нижча. На другій стадії перетворень швидкість втрати маси дослідних вуглецевих мас більше, ніж на початковій стадії. На третій і четвертій стадіях швидкість знов знижується, хоча втрата маси на цих стадіях переважає. Результати зведені в таблицю 14.

Оцінюючи результати досліджень з модифікації електродного пеку, можна констатувати, що на приконттактних ділянках вуглецевого матеріалу і модифікаторів виникає нова поверхня, що змінює ліофільно-ліофобні властивості наповнювача.

## Механічні властивості збрикетованих вуглецевих сумішей

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

Підтвердженням висунутої гіпотези може стати збільшення швидкості втрати маси (крива ДТG) в момент максимального газоутворення. На підставі виконаних досліджень механізм карбонізації вуглецевих мас в процесі термічного нагріву можна уявити з двох точок зору. З одного боку, ФФ до переходу пеку у в'язко-текучий стан полегшує процес зближення його макромолекул і розширює температурний інтервал карбонізації між розплавленим зв'язуючим та твердим наповнювачем за рахунок процесів адгезії, когезії, аутогезії, що обумовлюється реологічними властивостями та плинністю пеку. З іншого боку, пари ФФ за рахунок пластифікації сприяють утворенню комплексів, які змінюють температури пароутворення деяких ароматичних вуглеводнів – компонентів  $\beta$ - і  $\gamma$ -фракцій, сприяючи їх збільшенню, що обумовлює утворення стійкішого –С-С– секстету в системі «зв'язуюче-наповнювач». При цьому зростає спікливість системи «пек-термоантрацит».

Подальші дослідження були спрямовані на встановлення позитивного ефекту модифікації парами фенолів газового вугілля. Процес виконували в шахтній печі із спеціально обладнаною ретортою (рис.7).



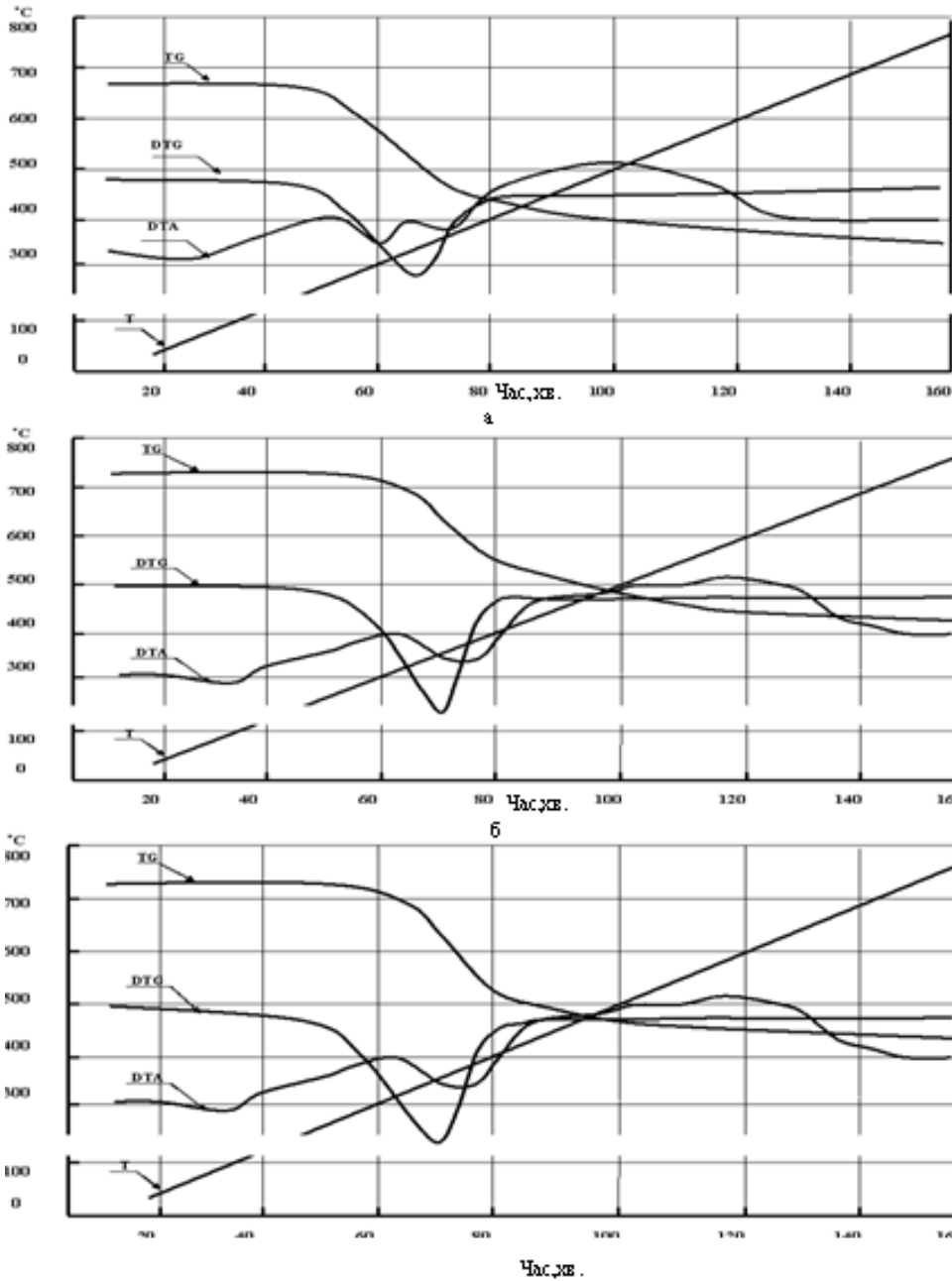


Рис. 6. Термограми вуглецевих сумішей: (а) еталонна та модифіковані парами ФФ: (б) – 10%, (в) – 15%

Таблиця 14

Термографічні характеристики карбонізації вуглецевих сумішей

Найменування	Температурний інтервал, °C				Швидкість витрати маси у даному інтервалі, %				Витрата маси, %
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
Початкова	230 - 255	255 - 460	460 - 550	550 - 885	8,20	40,50	32,00	21,10	42,20
Модифікована 10 % ФФ	220 - 260	220 - 465	465 - 550	550 - 885	7,50	34,00	33,50	23,70	42,15
Модифікована 15% ФФ	215 - 260	215 - 470	470 - 560	560 - 885	8,00	38,20	36,20	25,90	41,98

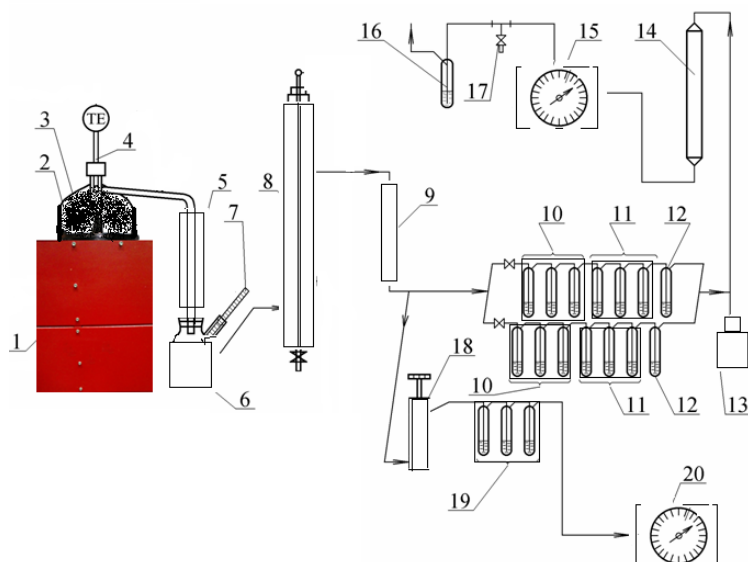


Рис. 7. Зображення шахтної печі з ретортою: 1 – електричний піч; 2 – реторта; 3 – мулітовий фільтр МКРФ; 4 – термопара; 5 – водяний холодильник; 6 – приймач конденсату; 7 – термометр; 8 – електрофільтр; 9 – фільтр; 10 – колба з 4 н.  $H_2SO_4$ ; 11 – колба з 4 н.  $NaOH$ ; 12 – колба з контрольним розчином  $CuSO_4$ ; 13 – ємність для зменшення вологості; 14 – ємність для уловлювання бензолних вуглеводнів; 15, 20 – газові лічильники

Досліджували базове та модифіковане газове вугілля. У якості модифікатора були використані кам'яновугільна смола з вугілля марки ДГ (табл. 8) та її фенольна фракція (табл. 10). У таблиці 15 приведені матеріальний баланс процесу коксування базового газового концентрату (1), його ж, модифікованого 10 % КВС (2) та її фенольною фракцією (ФФ) у кількості 5 % (3).

Таблиця 15

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

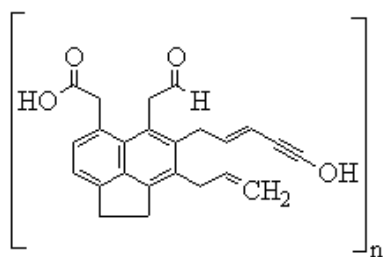
Найменування	Вихід продуктів					
	1		2		3	
	г	%	г	%	г	%
Початкові матеріали						
Сухе вугілля	18,5	91,9	19,2	96,0	19,5	97,5
Аналітична волога	1,5	8,1	0,8	4,0	0,5	2,5
Разом	20	100	20	100	20	100
Продукти						
- кокс	14,33	71,65	15,45	77,25	16,00	80,00
- смола	0,85	4,25	0,80	4,00	0,70	3,50
- аміак	0,07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

Результати шахтного коксування підтверджують вплив КВС на ОМВ газового вугілля. Спостерігається приріст вуглецевого залишку і зниження виходу коксового газу та відбувається деякий перерозподіл відносно виходу хімічних продуктів

коксування. Що стосується 5 % ФФ, то цей варіант характеризує складові фенольної фракції смоли, як речовину, що в процесі модифікації більшою мірою обумовлює позитивний вплив на ОМВ газового вугілля.

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

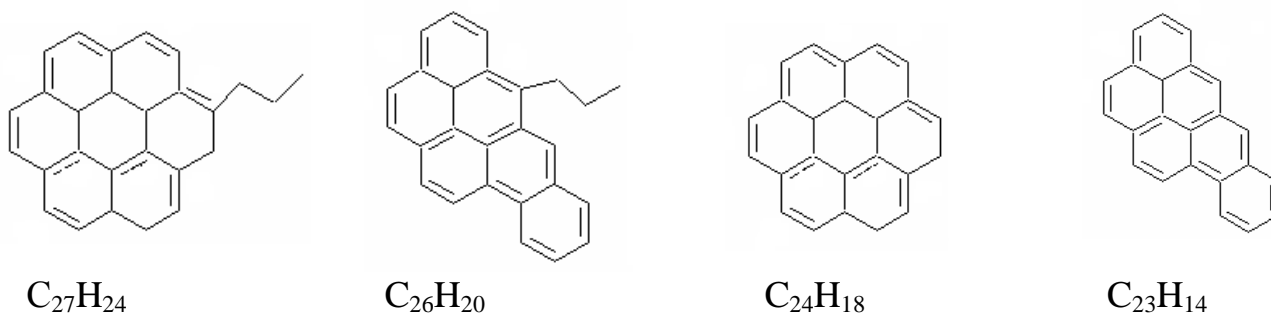
Вплив модифікації газового вугілля парами ФФ та КВС на процес коксування призводить до збільшення виходу коксового залишку на 4,1% при додаванні КВС у кількості 10 % та 5,6 % при введенні її фенольної фракції у кількості 5 %.



**Рис. 8** Усереднений модельний фрагмент макромолекул вугілля

У четвертому розділі наведені гіпотетичні рівняння, розроблені В.Д. Барським та Г.О. Власовим, за якими можна прийняти усереднену “молекулярну” структуру твердої складової малометаморфізованого вугілля з молекулярною масою 498,89 а.о. (рис. 8).

Використовуючи сучасні симуляційні програми Chem3D (пакет ChemOffice 2002), нами були змодельовані можливі продукти термічного піролізу слабкоспікливого вугілля (рис. 9) та можливі речовини, отримувані у вторинних процесах їх розкладання (табл. 16).



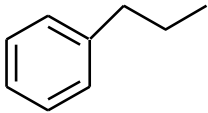
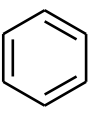
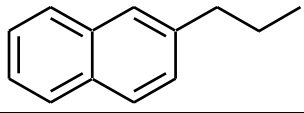
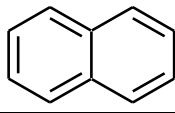
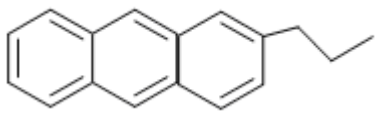
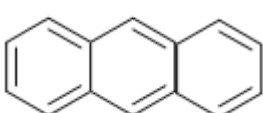
**Рис. 9** Модельні продукти розщеплення початкової структури вугілля, з яких можуть утворюватись фракції первинної смоли в інтервалі температур 260-410°C

Результати моделювання показують, що при модифікації в летких продуктах КВС переважає вміст складних мультимерів бензолу, а в пластичній масі газового вугілля переважає вміст асфальтенів (речовин, нерозчинних в петролейному ефірі, але розчинних в толуолі). Тому в якості моделі розроблюваного процесу модифікації шихти та її компонентів леткими продуктами КВС правомірно застосувати приклад

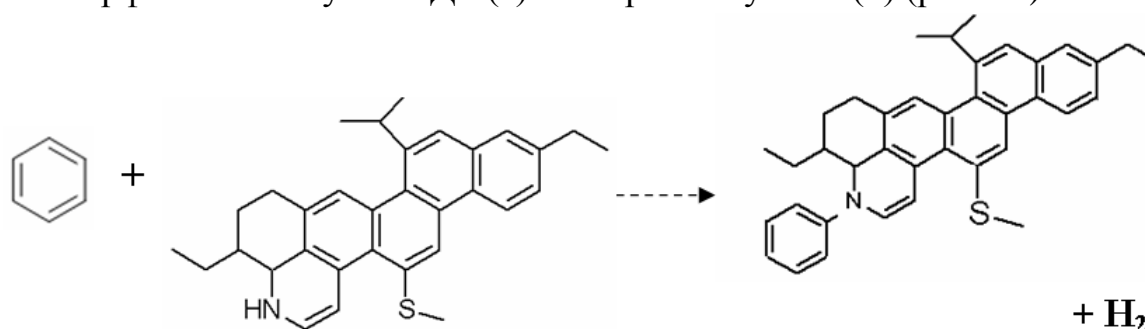
взаємодії молекули бензолу, присутнього в летких речовинах малометаморфізованого вугілля марки ДГ, з одним із середньостатистичних асфальтенів – можливим радикалом пластичної маси вугілля марки Г (рис. 10).

Таблиця 16

## Варіант утворення бензолу, нафталіну та антрацену

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

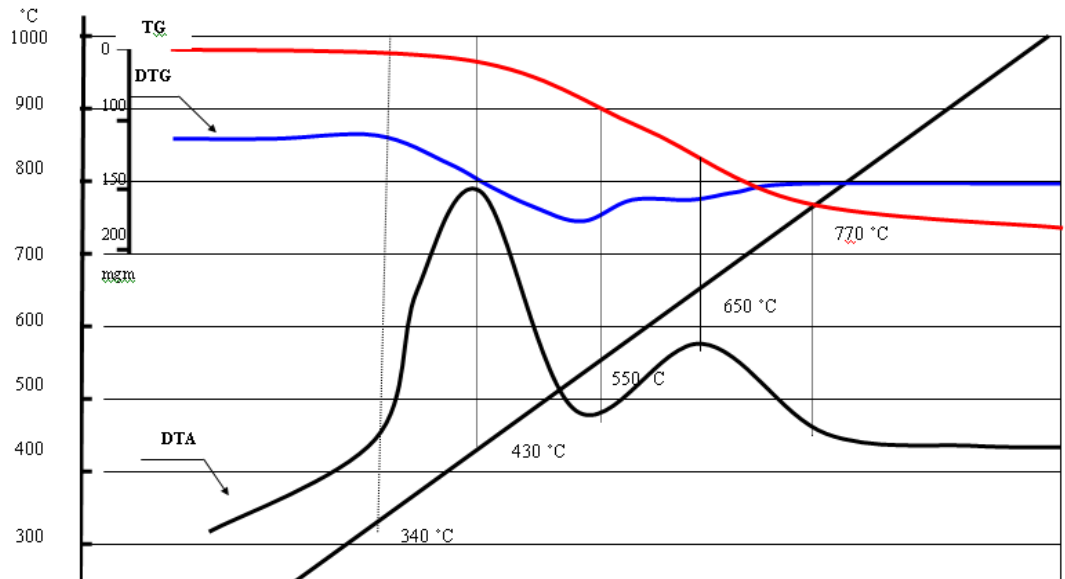
Фізична сторона взаємодії летких речовин КВС та макромолекул газового вугілля в пластичному стані проявляється, з одного боку, в утворенні парогазового тиску та, з іншого, в гідравлічному опорі. Хімічний процес можна спостерігати на зміні ОМВ відносно властивостей утворення продуктів піролізу та якісних характеристиках коксу. Нижче наведені термографічні криві дериватографічного методу аналізу модифікованого газового вугілля леткими продуктами КВС малометаморфізованого вугілля ДГ (а) та жирного вугілля (б) (рис. 11).



**Рис. 10.** Гіпотетична модель взаємодії молекули бензолу, умовно присутнього в летких речовинах малометаморфізованого вугілля марки ДГ, з одним із асфальтенів, умовно утвореним радикалом пластичної маси вугілля марки Г

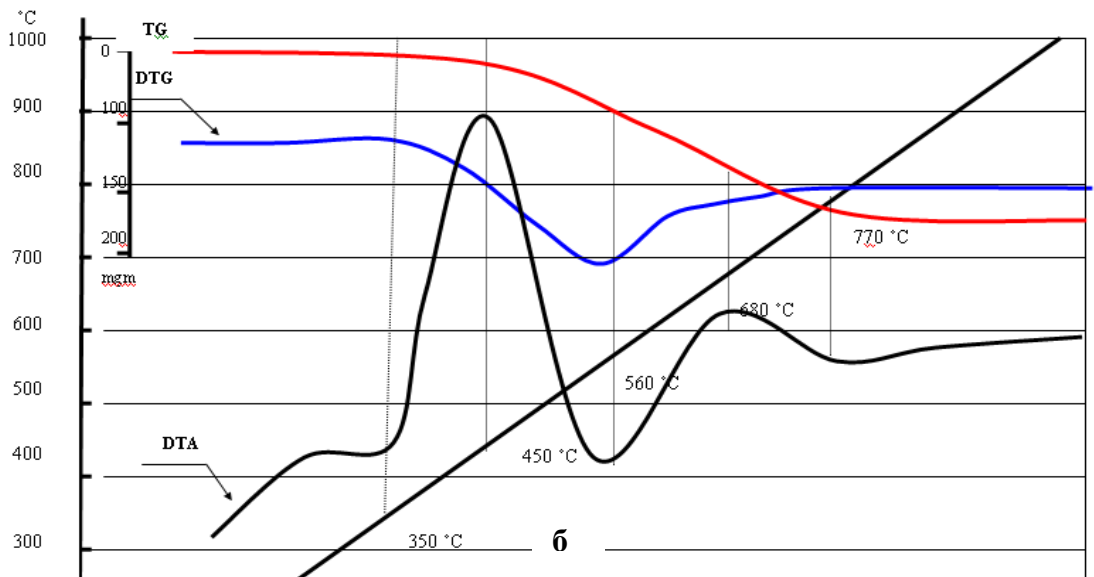
Рівень температури початку деструкції визначається кривою TG і становить для модифікованого газового вугілля 340 °С, а для вугілля марки Ж – 350°С. Значення

швидкості втрати маси, відображені кривими ДТG, дуже близькі для обох зразків вугілля, але мають дещо різні максимальні значення.



а

**Рис.11**  
Термографічні  
криві піролізу  
модифікованого  
газового (а) та  
жирного (б)  
вугілля



б

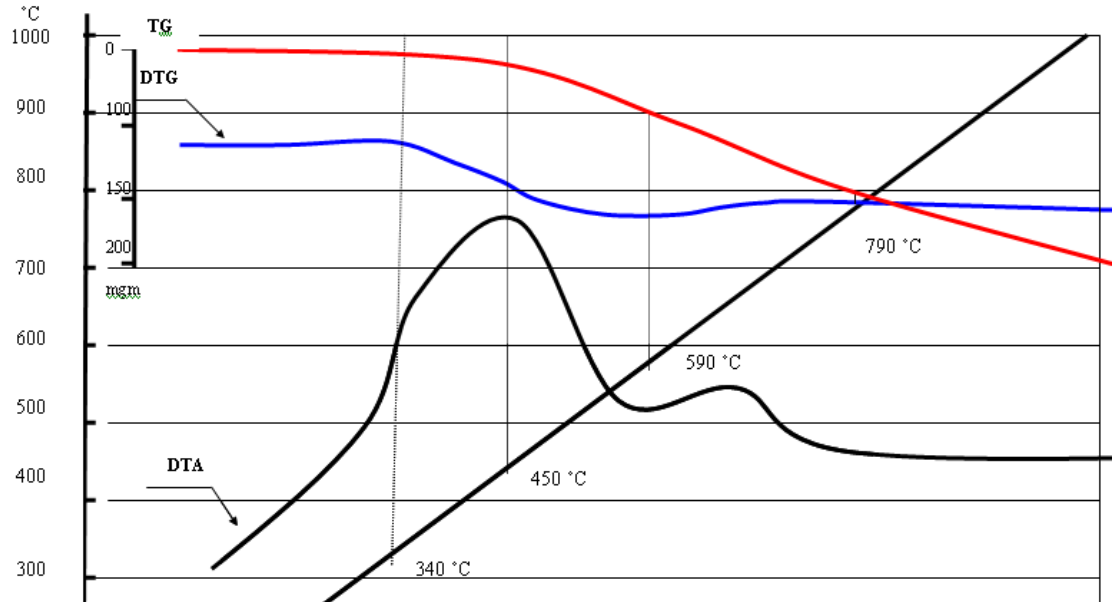
Так, для газового модифікованого вугілля цей максимум відповідає температурі 430 °С, а для вугілля марки Ж – 450 °С. Вихід вуглецевого залишку також різний: із газового модифікованого – 62 %, а з жирного – 66 %. Крива ДТА для жирного вугілля характеризує більший температурний інтервал пластичного стану ОМВ, ніж це спостерігається для модифікованого газового вугілля. В нашій роботі середньометаморфізоване вугілля марки Ж використовується в якості еталону, до якого слід намагатися довести термохімічні властивості малометаморфізованого газового концентрату.

Термографічні криві базового газового вугілля відображені на рис. 12. Характеристики дослідних вугільних концентратів наведені в табл. 1 та 2.

Отримані термографічні криві дають можливість визначити важливі температурні інтервали для модифікованого газового вугілля: це 340 – 430 °С та 430 – 550 °С. Використовуючи порівняльний аналіз із вихідним вугіллям Г (рис 13а та

рис. 12) можна встановити, що співпадіння температур утворення фрагментів первинної структури ОМВ та летких продуктів КВС обумовлює їх активну взаємодію, яка відображається у збільшенні періоду знаходження вугілля у пластичному стані. Взаємодія проходить на основі перебігу реакції заміщення та рекомбінації нових проміжних структур.

**Рис.12**  
**Термографічні**  
**криві вугілля**  
**марки Г ЦЗФ**  
**«Ювілейна»**



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

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0.5} \times V(V + b)} \quad (1)$$

де  $P$  – тиск, Па;  $R$  – універсальна газова стала, 8,31441 Дж/(моль К);  $T$  – абсолютна температура, К;  $a$  та  $b$  – константи, що залежать від природи речовини.

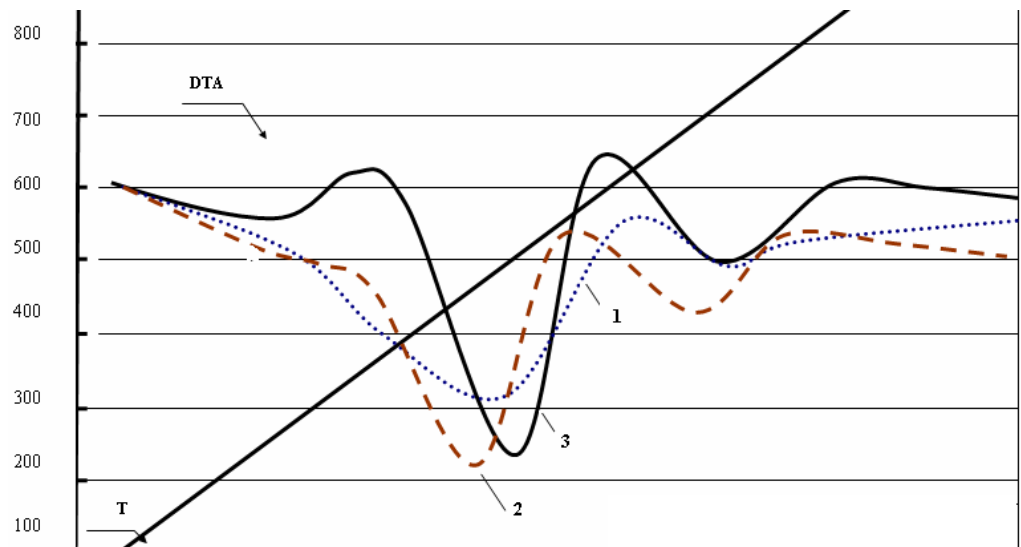
Для кожного вугілля оптимальна температура розчинення модифікатора КВС в ОМВ близька до температури розкладення вугілля. Ті чи інші механізми взаємодії ОМВ з компонентами модифікатора ініціюються підводом теплоти, а перепад температур у завантаженні обумовлюється його тепловим опором та співвідношенням реакцій деструкції та синтезу на кожному етапі перетворень ОМВ.

Нижче, на рисунку 13, наведені термографічні криві теплових ефектів термохімічних перетворень початкового(1) та модифікованого (2) газового вугілля, а також еталонної марки Ж (3).

Звертає на себе увагу те, що обробка леткими продуктами КВС дещо змінює хімічну стійкість газового вугілля. Термічна деструкція ОМВ модифікованого

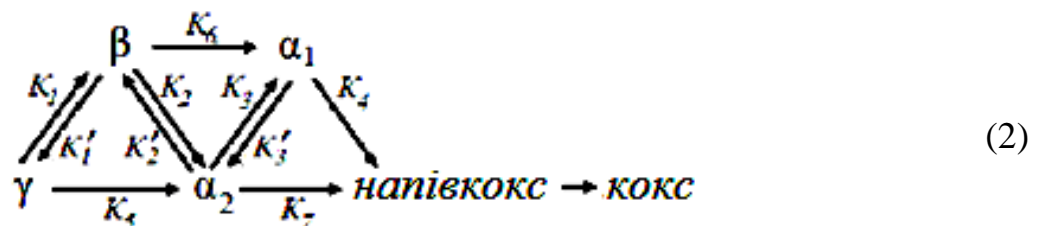
вугілля починається близько 350 °С і в порівнянні з початковим газовим вугіллям дає дуже великий ендотермічний ефект, який за формою та ходом кривої ДТА практично співпадає з ДТА вугілля марки Ж: крива 2 за формою наближається до кривої 3. Ендотермічний пік збільшується у модифікованого газового вугілля та має максимальне значення при температурі 450 °С. Термограма ДТА жирного вугілля має відповідне максимальне значення при температурі 500 °С. Що стосується початкового газового вугілля, то воно має більш пологі криву ДТА з тим же максимумом, що і модифіковане вугілля. Якщо порівняти початкове та модифіковане газове вугілля, то можна визначити, що у останнього збільшується період знаходження у пластичному стані, а більш високий підйом правої гілки кривої характеризує інтенсифікацію процесів спікання.

**Рис.13 Термографічні криві теплових ефектів початкового (1), модифікованого (2) газового вугілля та еталона - марка Ж (3)**



Таким чином, збільшення ресурсів водню та кількості радикалів сприяє продовженню існування проміжних структур, що полегшує їх взаємну орієнтацію та збільшення тривалості знаходження газового вугілля у пластичному стані за рахунок фізико-хімічних процесів. Останній факт обумовлює утворення гідравлічного опору пластичної маси газового вугілля та руху крізь неї легких продуктів КВС, що обумовлює в пластичній масі газового вугілля протікання складних довільних процесів гідрування та синтезу більш високомолекулярних речовин.

В якості спрощеного механізму таких реакцій можна навести приклад взаємних перетворень фракцій групового складу КВС, що певною мірою може бути застосованим і до середньостатистичної вугільної макромолекули:



Для різних маршрутів міжфракційних переходів коректно говорити про одночасне протікання процесу нарощування середньої молекулярної маси і процесу термічної деструкції, що супроводжується утворенням реакційно спроможних компонентів з відносно низькою молекулярною масою. При взаємодії останніх між

собою імовірні реакції, подібні до механізму обриву полімерного ланцюга з утворенням достатньо термічно стійких низькомолекулярних похідних.

Цей процес не суперечить загальним принципам теорії піролізу вугілля, проте він можливий, головним чином, внаслідок двох найважливіших умов: автогідрування молекулярних фрагментів, утворюючих рідку фазу, і участі в ній ароматичних сполук за рахунок розриву ковалентного зв'язку, обумовленого значенням відповідного індексу. Для перевірки висловлених припущень була виконана попередня обробка концентрату газового вугілля продуктами КВС, утвореними в процесі піролізу вугілля марки ДГ.

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

Досліджували базове, модифіковане і термічно підготовлене газове вугілля. У таблиці 17 наведений матеріальний баланс процесу коксування базового газового концентрату (1), модифікованого (2) і термічно підготовленого (3). Порівнюючи одержані результати, можна констатувати, що після модифікації газового вугілля спостерігається приріст виходу вуглецевого залишку і зниження виходу основних хімічних продуктів коксування, таких як сирий бензол, кам'яновугільна смола і коксовий газ.

Таблиця 17

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

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

Що стосується термічної підготовки, то цей варіант показує, що в процесі модифікації більшою мірою позитивний вплив обумовлюють леткі вуглеводні КВС, що утворюються з малометаморфізованого вугілля марки ДГ. Можливо припустити, що останні схильні під впливом температури та інших чинників



ініціювати утворення складніших вуглеводневих структур. Вони роблять значний вплив в процесі формування вуглецевого тіла коксу і є початковими кластерними складовими, які надалі впливають на його характерні фізико-механічні і фізико-хімічні властивості. З метою детальнішого аналізу взаємодії малометаморфізованого вугілля в лабораторії Українського державного науково-дослідного вуглехімічного інституту (ДП «УХІН») проводили коксування газового вугілля (варіант 1) і пошарового завантаження (варіант 2), яке складалося з 70% Г (верх) і 30% ДГ (низ), розділених в реторті вставкою із жаростійкої металеві сітки з вічками 0,25 мм (табл.18).

**Таблиця 18**

**Характеристика коксів отриманих в лабораторії ДП «УХІН»**

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

Нагрівання виконували в п'ятикілограмовій печі до заданої температури 1050 - 1100 °С. Результати проведених випробувань дозволяють резюмувати, що леткі продукти КВС з вугілля марки ДГ сприяють зростанню швидкості реакцій гідрування і призводять до стабілізації частини радикалів із вільною валентністю, внаслідок чого змінюються властивості пластичної маси газового вугілля, які мають визначальну дію при формуванні структури вуглецевого тіла коксу.

Таким чином, одержані результати встановлюють, що ароматичні вуглеводні і в процесі коксування при дотриманні необхідних умов можуть безумовно впливати на ОМВ та важливі фізико-механічні властивості коксу. Пошарове завантаження вугілля показало перспективу подальших досліджень в цьому напрямі, і обумовило можливість використання слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля для коксування.

У п'ятому розділі викладені результати досліджень з нагрівання вугілля за допомогою електромагнітного поля надвисокої частоти (НВЧ-опромінення), яке засноване на явищі поляризації. У свою чергу, поляризація сприяє виникненню коливального, пульсуючого і обертального руху у електричних диполів, зарядів і електронів. В результаті такого руху енергія, витрачена на поляризацію, генерується у вигляді тепла у об'ємі вугільної зернини. Було встановлено вплив попередньої надвисокочастотної обробки петрографічно однорідного та неоднорідного малометаморфізованого вугілля на дилатометричні показники (табл.19, 20).

Отримані дані дозволяють зробити висновок, що ефект обробки вугілля з використанням НВЧ-опромінення відображається на зміні індексу спучення до 20,5 абс. % для петрографічно однорідного газового вугілля і на 13 абс. % для імпортного

петрографічно неоднорідного при нагріванні з періодом 300-400 с при гранулометричному складі оброблюваних зразків 3-6 мм.

Таблиця 19

## Дилатометричні властивості петрографічно однорідного газового вугілля

№	Гранулометричний склад	Період обробки, с	Дилатометричні показники				
			$P_{п,с}$	$P_{с,с}$	$I_{с,мм}$	$P_{заг,с}$	$V_{с,мм/с}$
1	0,5-3мм (еталон)	-	440	204	22	644	0,11
2	0,5-1мм	300	452	238	10	690	0,04
			409	247	15	656	0,06
		360	428	190	15	618	0,08
			457	238	22	695	0,09
		420	495	190	13	685	0,06
			500	195	15	695	0,07
		480	500	190	13	690	0,07
			452	209	13	661	0,06
540	533	214	11	747	0,05		
	452	214	15	666	0,07		
3	1-3мм	300	490	190	15	680	0,08
			485	171	14	656	0,08
		360	500	152	9	652	0,06
			500	128	10	628	0,07
		420	500	180	11	680	0,06
			509	119	11	628	0,09
		480	461	219	7	680	0,03
			438	166	14	604	0,08
540	433	214	12	647	0,05		
	433	223	14	656	0,06		
4	3-6мм	300	461	171	25	632	0,11
			461	214	27	675	0,12
		360	452	166	21	618	0,06
			452	176	24	625	0,08
		420	500	166	22	666	0,07
			523	190	20	713	0,05
		480	533	214	14	747	0,06
			533	223	14	756	0,06
540	409	223	6	632	0,02		
	410	213	7	623	0,03		

Термохімічні перетворення, що відбуваються в оброблюваному вугіллі, в непрямій формі можуть відобразитися і на інших показниках спікливості. Тому для виявлення ефекту ми використовували пластометричний метод аналізу з визначенням товщини пластичного шару –  $y$  (мм), і пластометричної усадки –  $x$  (мм), (табл.21). Вірогідно, зміни пластометричних показників пов'язані з тим, що об'ємний нагрів, який відбувається в газовому вугіллі при НВЧ-опроміненні, супроводжується поляризацією макромолекул ОМВ, що сприяє виникненню коливального, пульсуючого і обертального руху у електричних диполів, зарядів і електронів.

В подібних умовах НВЧ-опромінення змінює полярності часток, які з тією ж частотою рухаються зворотно-поступально, при цьому відбувається тертя та підвищується температура у всьому вугільному об'ємі.

Таблиця 20

## Дилатометричні властивості петрографічно неоднорідного газового вугілля

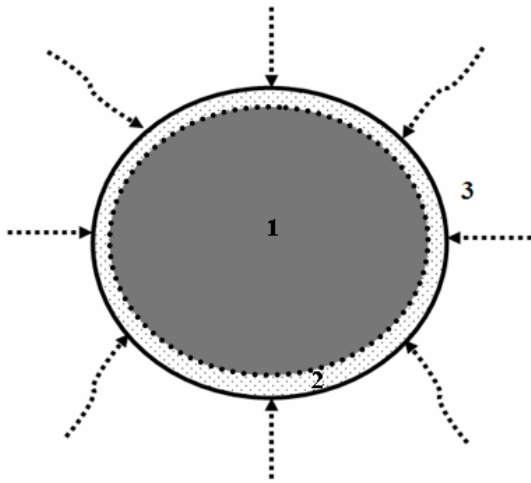
№	Гранулометричний склад	Період обробки, с	Дилатометричні показники				
			П <sub>п</sub> с	П <sub>с</sub> с	И <sub>с</sub> мм	П <sub>заг</sub> с	V <sub>с</sub> мм/с
1	0,5-3мм (еталон)	-	421	344	52	765	0,15
2	0,5-1мм	300	409	223	30	632	0,13
			428	242	30	670	0,12
		360	423	238	27	661	0,11
			428	233	28	661	0,12
		420	414	271	40	685	0,14
			409	276	44	685	0,16
		480	438	247	29	685	0,12
			447	233	30	680	0,13
540	447	285	35	732	0,12		
	447	266	34	713	0,13		
3	1-3мм	300	428	271	45	699	0,16
			424	309	42	733	0,13
		360	404	261	47	665	0,18
			404	295	42	699	0,14
		420	414	309	47	723	0,15
			447	319	45	766	0,14
		480	395	266	46	661	0,17
			404	285	47	689	0,16
540	428	257	42	685	0,16		
	452	357	45	809	0,12		
4	3-6мм	300	395	300	55	695	0,18
			371	347	46	718	0,13
		360	380	333	57	713	0,17
			395	285	61	680	0,24
		420	409	309	51	718	0,16
			400	338	53	738	0,15
		480	409	309	50	718	0,16
			414	361	50	775	0,13
540	404	361	42	765	0,11		
	452	352	40	804	0,11		

Таблиця 21

## Показники спіклівості газового вугілля України (1) та імпортного (2)

№	Термічна підготовка (750 Вт, фр. 3-6 мм, 400 с.)	Пластометричні показники, мм	
		товщина пластичного шару (У)	пластометрична усадка (Х)
1	еталон	12	42
	+	15	41
2	еталон	16	45
	+	18	43

Внаслідок такого процесу в кожній вугільній зернині відбувається пірогенетичне перетворення ОМВ (рис. 14) та за рахунок проходження процесів первинного піролізу утворюються тверді, рідкі та газоподібні речовини. Останні являють собою леткі ароматичні вуглеводні, що є основними складовими первинної КВС, які створюють тиск на поверхню вугільної зернини. Визначальним чинником процесу руху газоподібної фази зсередини до поверхні вугільного зерна є діаметр вугільної зернини. Як правило, чим більше діаметр зернини, тим вищий створюється опір руху утворених газів, а саме у цей період може створюватися сприятливе середовище для проходження реакцій термічного синтезу або слабкої гідрогенізації.



**Рис.14 Модель дії НВЧ-опромінення на середньозважену вугільну зернину: 1 - зона поляризації; 2 - зона дифузії летких речовин; 3 - поверхня вугілля**

Експериментальні дослідження дозволили визначити, що НВЧ-опромінення відбивається на термопластичних властивостях газового вугілля. Особливе значення слід приділити швидкісному нагріву і гранулометричному складу вугільних зерен. Процес обробки електромагнітним полем надвисокої частоти у більшій мірі проявляється на слабкоспікливому малометаморфізованому петрографічно однорідному вугіллі марки Г Донецького басейну.

Також було виконано порівняння описаного способу і термічної підготовки в струмі газоподібного теплоносія. У таблицях 22 та 23 охарактеризовані умови підготовки дослідних зразків, а в таблицях 24, 25 наведені їх деякі характеристики.

З початкових і термічно підготовлених (дослідних) проб вугілля були складені шихти, термопластичні характеристики яких представлені на рисунку 15. Після коксування до температури 850 °С протягом 1,5 години кокс охолоджувався. Фізико-механічні характеристики і гранулометричний склад одержаного коксу представлені в таблиці 26.

**Таблиця 22**

**Параметри обробки вугілля з використанням НВЧ-опромінення**

№	Умовне позначення марок вугілля	Кінцева температура, °С	Гранулометричний склад зернин, мм	Маса вугілля, г	Тривалість процесу, с
1	Г <sup>1</sup>	250	3-6	40	400
2	Ж <sup>1</sup>	250	1-3	40	240
3	К <sup>1</sup>	250	1-3	40	240

Шихта № 1 – базова; в склад шихти № 2 і 3 входить газове вугілля, оброблене в НВЧ-опроміненні та газоподібним теплоносієм; шихти № 4 і 5 оброблені відповідно з використанням різних теплоносіїв, але тривалість обробки була однаковою - 240 с. Отримані дані свідчать, що досліджені способи обробки вугілля по-різному

відбиваються на зміні властивостей обробленого вугілля та на якісних показниках дослідних коксів.

**Таблиця 23**

**Параметри обробки вугілля з використанням газоподібного теплоносія**

№	Умовне позначення марок вугілля	Кінцева температура, °С	Гранулометричний склад зернин, мм	Маса вугілля, г	Тривалість процесу, с
1	Г <sup>2</sup>	250	3-6	40	400
2	Ж <sup>2</sup>	250	1-3	40	240
3	К <sup>2</sup>	250	1-3	40	240

**Таблиця 24**

**Пластометричні показники дослідних проб вугілля**

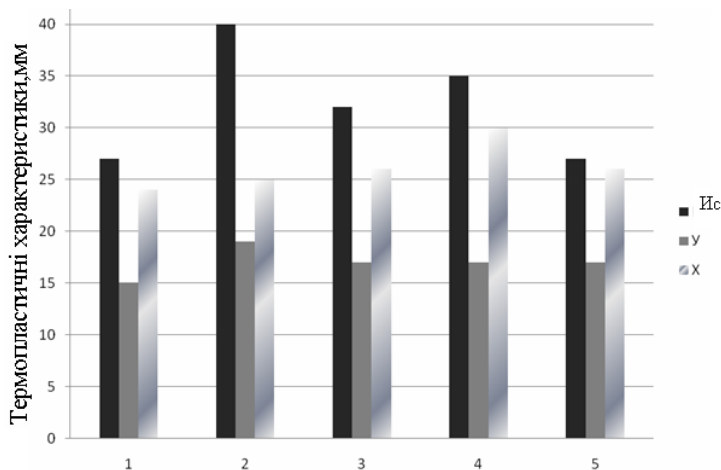
Середньозважена проба вугілля	Пластометрична усадка (x), мм	Товщина пластичного шару (y), мм
Г	30	9
Г <sup>1</sup>	30	13
Г <sup>2</sup>	30	11
Ж	45	25
Ж <sup>1</sup>	42	26
Ж <sup>2</sup>	43	25
К	20	15
К <sup>1</sup>	21	17
К <sup>2</sup>	20	16

**Таблиця 25**

**Склад вугільних шихт для коксування**

№	Склад вугільних шихт, %									
	Г	Г <sup>1</sup>	Г <sup>2</sup>	Ж	Ж <sup>1</sup>	Ж <sup>2</sup>	К	К <sup>1</sup>	К <sup>2</sup>	ПС
1	35	-	-	30	-	-	20	-	-	15
2	-	35	-	30	-	-	20	-	-	15
3	-	-	35	30	-	-	20	-	-	15
4	-	35*	-	-	30	-	-	20	-	15
5	-	-	35*	-	-	30	-	-	20	15

\* тривалість обробки 240 с.



**Рис.15 Термопластичні характеристики дослідних шихт (мм):**  
**Is** – індекс спучення, **y** – товщина пластичного шару, **x** – усадка

Так, кокс, отриманий з шихти за участю газового вугілля після НВЧ-опромінення, характеризується виходом 78,9 % та має поліпшені характеристики міцності : структурну – на 8,6 % та абразивну – майже в 2,5 рази більшу.

Таблиця 26

## Характеристика отриманих коксів

№ шихти	Вихід коксу, %	Гранулометричний склад, %					Міцність за Грязновим, %	Твердість за Гинсбургом мг
		>40	40-20	20-10	10-5	5-0		
1	73,5	30,5	57,0	5,6	2,1	4,8	61,2	32
2	78,9	62,0	32,5	0,7	1,1	3,7	69,8	73
3	73,9	13,4	64,3	12,1	4,2	6,0	60,8	50
4	75,0	38,7	47,2	4,6	3,5	6,0	64,7	53
5	76,6	48,2	46,3	-	1,1	4,4	62,6	47

Також відбувається збільшення виходу крупного (більш 20 мм) коксу на 7 %. Що стосується термічної підготовки в струмі газоподібного теплоносія, то цей процес негативно визначається на всіх досліджених показниках коксу. Мабуть, це пов'язано з частковими деструкцією та окисненням шихти під час термообробки в струмі газу.

Далі дослідні зразки вугілля піддавали коксуванню із визначенням виходу основних отримуваних продуктів та аналізом прямого коксового газу (табл. 27, 28).

Отримані результати свідчать, що НВЧ-опромінення певним чином впливає на вихід з газового вугілля основних продуктів коксування. Так, вихід кам'яновугільної смоли знизився на 2,9 %, вихід вуглецевого залишку зріс на 2 %. При цьому вихід прямого коксового газу збільшився незначно, але склад його помітно змінився відносно вмісту водню ( $H_2$ ). В газі із дослідного вугілля вміст водню склав 48 %, а з базового – 40%. Співвідношення інших газових складових залишається практично без зміни.

Таблиця 27

## Вихід продуктів коксування, абс.%

№	Найменування проби	Вуглецевий залишок	Кількість смоли	Загальна маса газу
1	Г	59,0	5,7	35,3
2	Г <sub>Т</sub>	61,0	2,8	36,2

Примітка: Г<sub>Т</sub>- вугілля, термооброблене в НВЧ-опроміненні

Таблиця 28

## Склад газу (%) лабораторного коксування малометаморфізованого газового вугілля (1) та термічно підготовленого з використанням НВЧ-опромінення (2)

№	Найменування проби	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
1	Г	3,0	3,8	0,2	12,0	40,0	32,0	9,0
2	Г <sub>Т</sub>	3,0	2,0	1,0	12,3	48,1	23,9	9,7

Тобто, відбувається перегрупування первинних складових КВС з виділенням атомарного водню, частина якого бере подальшу участь у формуванні структури

напівкоксу та майбутнього вуглецевого тіла коксу, а інша частина рекомбінує в молекулярний водень, що надходить у газ. Через малу густину водню зміна загального масового виходу газу значно менша, ніж зміни його складу.

На підставі проведених досліджень впливу термічної підготовки слабоспівливого газового вугілля з використанням НВЧ-опромінення на термопластичні характеристики можна виділити два чинники, які є основними в процесі підготовки - гранулометричний склад зернин і період НВЧ-опромінення.

Оскільки температура термічної підготовки становить приблизно 200-250 °С, то всередині зернини вугілля за рахунок електронно-релаксаційної, міграційної і іонно-релаксаційної поляризації вона досягатиме приблизно 300-350 °С. Внаслідок подібного явища в зернині має місце утворення рідкопластичних і парогазових продуктів, які при подальшому нагріві до 400-450°С утворюють високий тиск, за рахунок якого відбувається виверження пластичної маси з руйнуванням вугільних зерен та істотною зміною термохімічних властивостей ОМВ.

Для підтвердження висловленої концепції нами була створена математична модель процесу впливу НВЧ-опромінення на вугільну зернину. Умовно приймаємо, що вугільна зернина має форму кулі з радіусом  $r$ , яка в початковий момент часу знаходиться в НВЧ-опроміненні з інтенсивністю коливань хвиль  $I$ . Кінетика поведінки зернини, що знаходиться у мікрохвильовому пучці, залежить від її початкової температури, агрегатного стану (твердий), теплофізичних властивостей вугільної речовини та параметрів мікрохвильового НВЧ-опромінення.

При чисельному моделюванні використаємо модель із згладженими теплофізичними характеристиками. Нелінійне рівняння теплового балансу одиночної зернини з урахуванням вищеперелічених припущень для випадку аксіально-симетричного розподілу температури запишемо у загальному вигляді:

$$c\rho(T)\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda(T)r\frac{\partial T}{\partial r}\right) + W, \quad 0 < r < r_0, \quad 0 < t < \tau \quad (3)$$

В правій частині враховується нагрівання зернини відповідно до зовнішнього опромінення та утворення кондуктивного теплообміну.

Коефіцієнт теплопровідності залежить від температури і від часу, тому позначимо цей показник через змінну  $f(t, T_c)$ . Виходячи з цього, задача має вигляд:

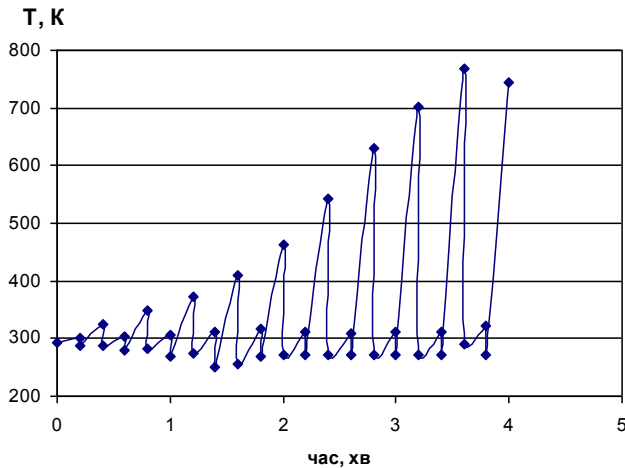
$$\lambda(T) = f(t, T_c), \quad (4)$$

$$T_c(0) = T_{c0} \quad (5)$$

Для моделювання використовували наступні значення параметрів та фізичних констант: радіус вугільної зернини  $r = 0,06$  мм; коефіцієнт теплопровідності повітря

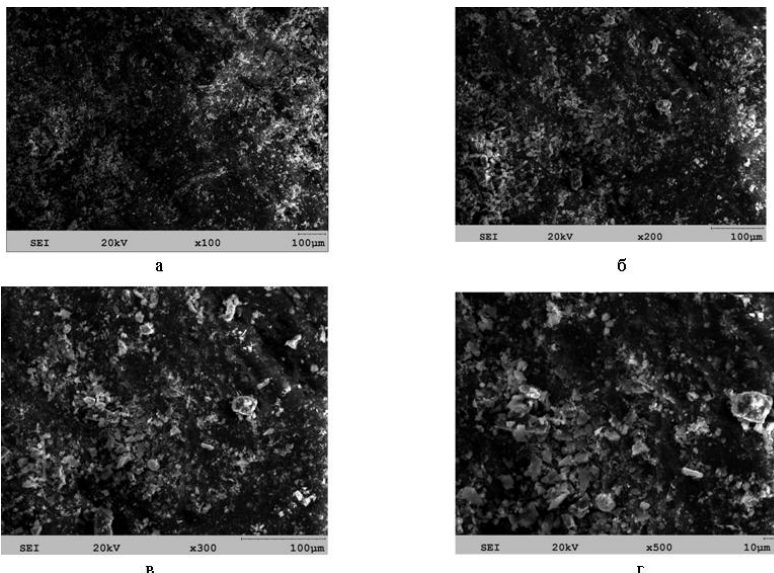
$\lambda = 7,5 \cdot 10^{-3}$  Вт/м·К; питома теплоємність  $c = 1,09$  кДж/(К·кг); густина  $\rho = 1400$  кг/м<sup>3</sup>; початкова температура зернини вугілля  $T_0 = 293$  К; потужність 850 Вт; довжина хвилі 12,25 м; частота 2450 МГц; коефіцієнт теплопровідності 0,2 Вт/(м·К).

Використовуючи метод Рунге-Кутта другого порядку, визначимо температуру вугільної зернини. На рисунку 16 представлено змінювання температури вугільної зернини в процесі НВЧ-опромінення.



**Рис.16** Температура вугільної зернини при НВЧ - опроміненні

На доказ цього явища нами та співробітниками ДП «УХІН», було проведено дослідження відносно впливу НВЧ-опромінення на зернини вугілля марки Ж. Дослідження проводили з використанням методу «ИГИ-ДМетИ» та скануючого електронного мікроскопу. На рисунку 17 зображено базове вугілля ЦЗФ «Калініна» марки Ж. По мірі досягнення високих температур 450÷490 °С (рис. 18) зернини дослідного вугілля утворюють пластичну масу, яка за рахунок комплексу реакцій, що протікають з розривом вуглецевих зв'язків та під високим тиском, обумовлюють утворення піноподібної структури.



**Рис. 17** Зображення поверхні базового вугілля ЦЗФ «Калініна» марки Ж, яке збільшене  $\times$ : а – 100; б – 200; в – 300; г – 400

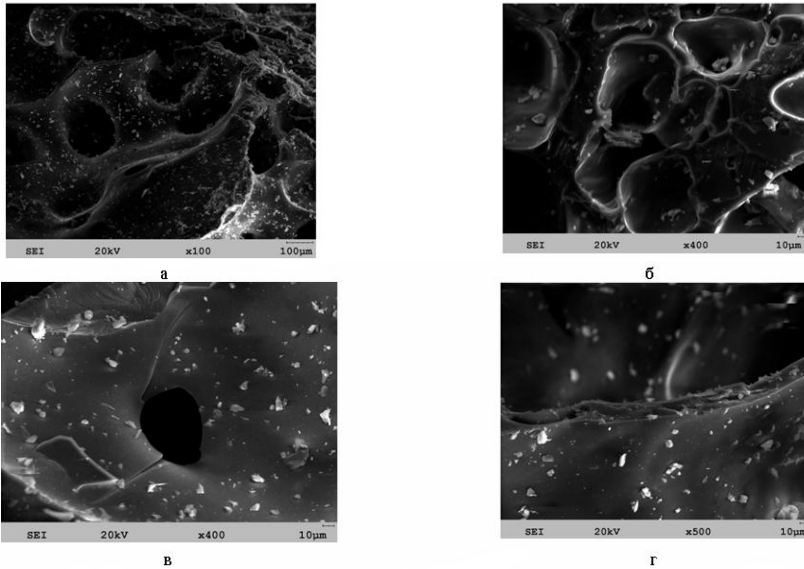
За своїми фізичними властивостями ця структура – порувата і крихка, а при дослідженні відносно дилатації в апараті «ИГИ-ДМетИ» – повністю інертна. За результатами всіх трьох ( $P_p, I_c, P_c$ ) показників була отримана пряма лінія з нульовими значеннями.

Отримані дані дають можливість проаналізувати деякі явища, які відбуваються з зернинами вугілля в процесі нагрівання в НВЧ-опроміненні. Для досягнення позитивного впливу модифікації з використанням НВЧ-опромінення необхідно витримати наступні параметри процесу термічної підготовки: діаметр зернини



0,06мм, період обробки 4хв. та кінцеву температуру нагріву 780 К.

На підставі проведених досліджень в області вивчення впливу термічної підготовки були складені трамбовані шихти (табл. 25). Коксування проводили з використанням установки «Карботест». Лабораторний кокс досліджували на якісні показники, які наведені в таблиці 29.



**Рис. 18** Зображення поверхні обробленого вугілля ЦЗФ «Калініна» марки Ж в НВЧ-опроміненні, яке збільшене  $\times$ : а – 100; б, в – 400; г – 500

**Таблиця 29**

**Склад шихт і показники вуглецевих залишків отриманих в лабораторії**

№ проби коксу	Склад шихти, %	Вихід коксу %	Гранулометричний склад, %					CRI,%	CSR,%
			$\wedge$ 40	40 - 20	20 - 10	10 - 5	$\vee$ 5		
Кокс з промислових шихт КХВ ПАТ «АМК»									
0	Г - 60 %, Ж - 20%, ПС - 10%, П - 10%	70,0	80,7	4,0	1,1	3,1	11,1	37,0	44,5
Кокс лабораторний з шихт КХВ ПАТ «АМК»									
1	Г - 60 %, Ж - 20%, ПС - 10%, П - 10%	70,9	80,7	10,0	1,1	3,1	5,1	35,0	46,0
2	Г <sup>1</sup> - 60%, Ж - 20%, ПС - 10%, П - 10%	71,7	88,6	6,9	1,3	1,1	2,1	35,5	45,5
3	Г <sup>2</sup> - 60%, Ж - 20%, ПС - 10%, П - 10%	72,2	97,0	0,0	0,07	0,43	2,5	35,0	46,0
Кокс лабораторний з опіснених шихт									
4	Г - 80%, ПС - 10%, П - 10%	70,5	47,6	29,0	6,2	4,6	12,6	38,0	40,0
5	Г <sup>1</sup> - 80%, ПС - 10%, П - 10%	71,0	52,8	29,0	4,1	3,0	11,1	37,5	41,5
6	Г <sup>1</sup> - 70%, Ж - 10%, ПС - 10%, П - 10%	70,7	72,0	15,8	2,4	1,3	8,5	37,0	45,5

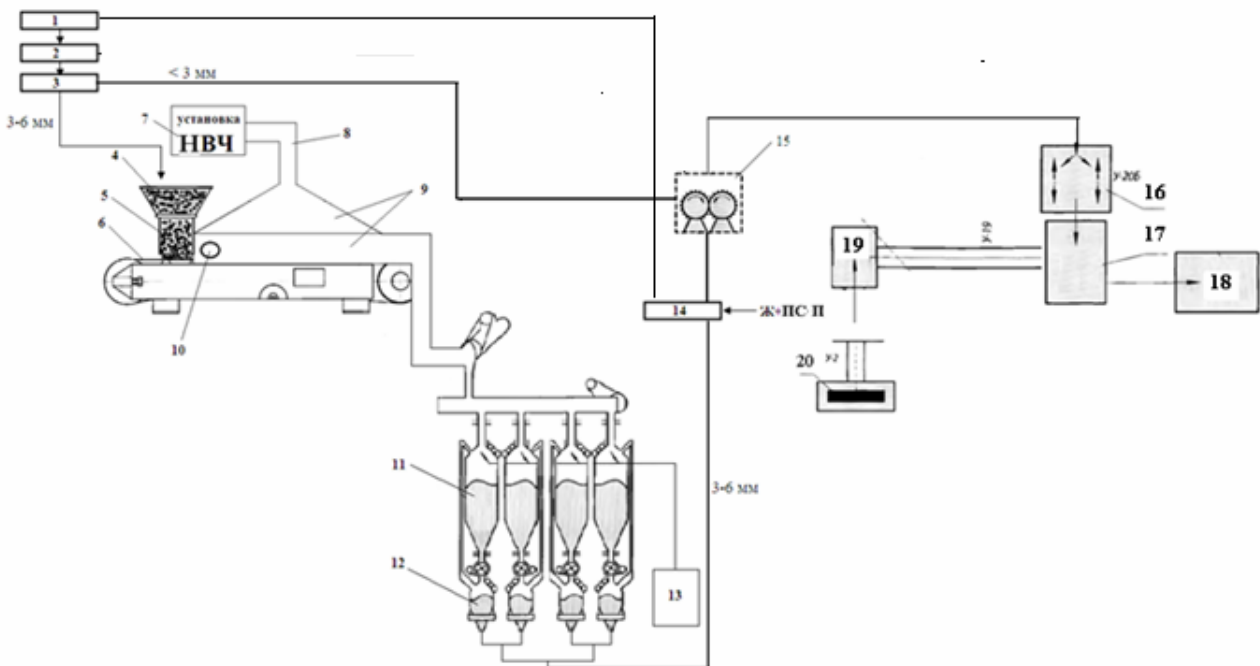
**Примітка:** 1 - термічно оброблене газове вугілля;

2 - термічно оброблене газове вугілля, подроблене до фракції  $<3$  мм.

З таблиці видно, що введення термічно обробленого газового вугілля до складу трамбованих шихт підвищує якісні характеристики отриманого коксу (абс.%): вихід коксу збільшується на 1,3; збільшується вихід крупних кусків на 16; відбувається підвищення міцності на 2,0 та зменшення реакційної здатності до 2,0. Подібний ефект можна пов'язати зі збільшенням температурного інтервалу існування пластичної маси термообробленого газового вугілля, що обумовлює його співпадіння

з інтервалом пластичності вугілля марки Ж. За рахунок цього поліпшуються умови спікання та коксоутворення, що дає можливість отримувати з опіснених шихт більш однорідний за крупністю кокс із підвищеними міцносними характеристиками. У якості еталону приведений кокс, відібраний з рампи КХВ ПАТ «АМК».

**Шостий розділ** присвячений розробці принципових технологічних схем модифікації вугілля та вугільних шихт з використанням НВЧ-опромінення або легких продуктів КВС, що отримані з малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля. На рис. 19 наведена схема підготовки шихти для трамбування, яка може бути використана на КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг». По цій схемі можна забезпечувати шихтою коксові батареї № 5-6. Можливі два варіанти підготовки. *Перший варіант:* газове вугілля зі складу 1 поступає на молоткову дробарку 2, після чого відділяються класи  $>3$  мм і  $<3$  мм на ситі 3. Далі крупні вугільні куски подаються в бункер для подачі вугілля 4, де пристрій 5 регулює рівень (висоту) насипу вугілля на конвеєрі 6. Висота насипу є необхідною умовою термічної підготовки у НВЧ-опроміненні, оскільки зменшення висоти шару може привести до перегріву вугільного завантаження.



**Рис. 19 Принципова технологічна схема підготовки шихти для трамбування:** 1 – склад газового вугілля; 2 – молоткова дробарка; 3 – сито; 4 – бункер для подачі вугілля; 5 – пристрій регулювання рівня подачі вугілля на конвеєр; 6 – конвеєр; 7 – генератор НВЧ; 8 – хвильовід; 9 – камера для НВЧ-опромінення; 10 – відвід парогазових продуктів; 11 – бункери для зберігання термічно підготовленого вугілля; 12 – дозирочні бункери; 13 – генератор інертного газу; 14 – молоткова дробарка; 15 – змішувач; 16 – вугільна башта батареї 9-біс; 17 – стаціонарна трамбовочна машина; 18 – завантажувально-виштовхуюча машина; 19 – дозувальний бункер вугілля модифікатора; 20 – молоткова дробарка з функцією зволоження вугілля-модифікатора

По конвеєру 6 вугілля поступає в камеру для НВЧ-опромінення 9. Генератор НВЧ-хвиль 7 перетворює електричну енергію в електромагнітну і по хвильоводу 8 електромагнітні хвилі потрапляють в камеру нагріву, де поглинаються вугіллям, перетворюючись в тепло.

Особливістю такого нагріву є те, що він повинен відбуватися без доступу повітря. Тому для досягнення цієї мети передбачений генератор азоту, який, проходячи через бункери для зберігання термічно підготовленого вугілля, нагрівається і потрапляє в камеру НВЧ-нагріву, де створює сприятливе середовище для проведення термічної підготовки. Далі він виводиться з камери через відсмоктувач 10 разом з парогазовими продуктами і пилом на подальше очищення.

Після камери газове вугілля, підігріте до температури 200-250 °С, потрапляє на горизонтальний розподільний ланцюговий конвеєр, що подає термічно підготовлене вугілля в бункери для зберігання 11. Під цими бункерами розташовуються дозувальні бункери 12, з яких вугілля потрапляє на молоткову дробарку 14 і разом з рештою компонентів шихти подрібнюється до фракції <3 мм. Далі шихта потрапляє у змішувальне відділення 15, де за необхідності дозволюється і поступає на вугільну башту 16, після чого в трамбовочну машину 17. ЗВМ (18) транспортує завантаження вугільного пирога в камеру коксування коксової батареї № 5.

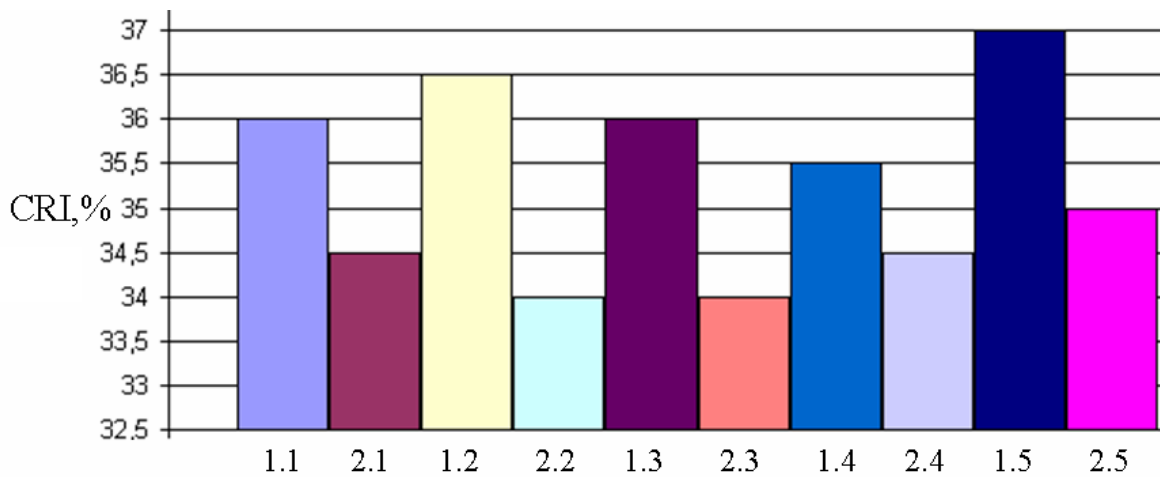
*Другий варіант:* газове вугілля зі складу 1 поступає на молоткову дробарку 2, після чого потрапляє у відділення змішувача 15 разом з рештою компонентів шихти, які прямують з молоткової дробарки 14. Далі шихта поступає на вугільну башту 16. Як модифікатор використовується малометаморфізоване слабкоспікливе вугілля з високим виходом летких речовин, таке як марки ДГ та Г. Лінія підготовки модифікатора охоплює його дроблення в дробарці 20 до крупності зерен 1-3 мм і дозування з використанням додаткового бункера 19. Першим в трамбувальну машину 17 подається модифікатор в кількості 10% (у перерахунку на суху масу) від виробничої шихти. Після проведення підтрамбовки завантажуються виробнича шихта з вугільної башти 16 (залишкові 90 %). Відповідно до регламенту трамбування одержують пиріг необхідної форми, який подається в завантажувально-виштовхуючу машину 18 (ЗВМ).

Також в розділі викладено матеріали щодо проведення досліджень в промислових умовах КХВ ПАТ "АМК" на батареї 9-біс, де використовується технологія коксування трамбованих шихт.

Показники якості модифікованого і виробничого коксу наведені у табл. 30 та рис.20. На підставі отриманих і раніше встановлених даних можна припустити, що леткі продукти КВС вугілля-модифікатора сприяють утворенню додаткової кількості пластичної маси, що позитивно впливає на гранулометричний склад коксу і його міцнісні характеристики. Результати дослідного коксування показали, що модифікація шихти із застосуванням процесу трамбування дає можливість у більшому ступені, в порівнянні з традиційним способом завантаження, встановити позитивний ефект. Останній виявляється за рахунок взаємодії рідкої фази з продуктами піролізу слабкоспікливого малометаморфізованого газового вугілля під тиском розпирання, що утворюється у вугільному завантаженні. Внаслідок цього розширюється температурний інтервал перебування пластичної маси в рідкорухливому стані і полегшується усадка шихти. При цьому реакційноздатні фрагменти первинних структур вугілля і летких продуктів кам'яновугільної смоли інтенсивно взаємодіють між собою.

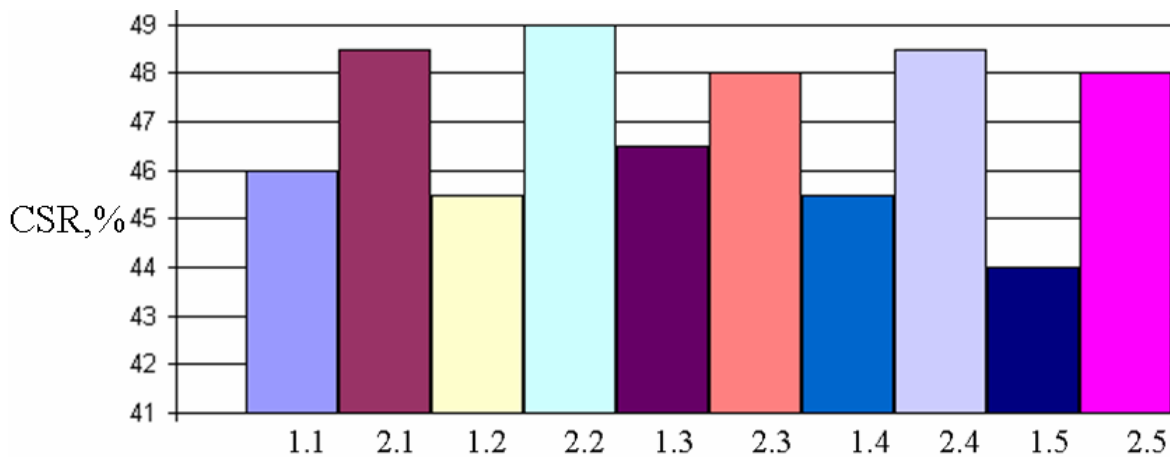
## Показники експериментального коксу

№	Технічний аналіз, %				Механічна міцність		Гранулометричний склад, %					уявна густина, г/см
	волог а, W <sup>r</sup>	зола, А	сірка, S <sup>d</sup>	вихід летки речов х	M25	M10	+80	60-80	40-60	25-40	0-25	
1	серійний											
1.1	4,2	11,9	1,00	1,00	85,7	4,9	10,5	31,8	33,0	13,0	11,7	1,20
1.2	4,1	12,0	1,00	0,80	86,4	4,8	12,0	33,4	31,5	13,1	10,0	1,05
1.3	4,3	11,5	0,95	0,80	84,9	5,4	11,5	32,2	30,2	13,8	12,3	1,15
1.4	4,3	12,1	1,20	0,75	84,5	5,3	12,5	34,0	30,3	12,7	10,5	1,20
1.5	4,1	12,0	1,30	0,70	87,0	5,1	12,0	37,1	29,0	12,4	9,5	1,15
2	експериментальний											
2.1	4,4	11,2	1,10	1,13	87,1	5,0	22,0	38,0	26,0	9,0	5,0	1,15
2.2	4,4	11,2	1,10	1,13	87,8	5,2	22,5	37,9	25,7	8,6	5,3	1,10
2.3	4,3	11,1	1,05	1,12	87,5	5,1	22,3	37,8	25,8	8,9	5,2	1,10
2.4	4,5	11,2	1,10	1,14	87,3	5,0	21,8	38,0	25,7	9,0	5,5	1,20
2.5	4,4	11,3	1,10	1,13	87,3	5,2	21,9	38,3	25,3	9,0	5,5	1,20



Нумерація дослідних коксів відповідно до таблиці 30

а



Нумерація дослідних коксів відповідно до таблиці 30

б

Рис. 20 Показники CRI (а) та CSR (б) експериментального коксу

Внаслідок виконання роботи вирішено важливу наукову, технологічну проблему створення ефективної технології отримання коксу поліпшеної якості для доменного виробництва на основі комплексного використання трамбування, модифікації та сухого гасіння коксу. Також обґрунтовано фізико-хімічні та технологічні властивості використаних шихт, необхідних для коксової батареї №11 IISCO Steel Plant (Індія), які встановлюють марочні та компонентні склади цих шихт, технологічні параметри їх підготовки та коксування, необхідні для стабільного забезпечення сталої якості отриманого коксу для доменного виробництва, що показало перспективу застосування подібних технологій в умовах ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» та коксохімічній промисловості України.

## ВИСНОВКИ

1. Одержані наукові і експериментальні результати дозволили вирішити конкретну науково-практичну проблему – розробити наукові і технологічні засади розширення сировинної бази коксування та поліпшення якості отриманого коксу шляхом збільшення частки газового вугілля за рахунок його модифікації електромагнітним НВЧ-опроміненням та компонентам КВС малометаморфізованого слабкоспівливого вугілля.

2. Уперше досліджено взаємодію співливих і неспівливих складових ОМВ за допомогою модельної системи «пек-термоантрацит», на базі чого виявлено позитивний вплив фенолів, фенольної фракції кам'яновугільної смоли, самої смоли на властивості отриманого коксу. Теоретично обґрунтована і експериментально підтверджена роль компонентів кам'яновугільної смоли, атомарного водню в процесі карбонізації модельної системи, що дає можливість змінювати не тільки внутрішню енергію складових пластичної маси, але також фізико-хімічні процеси асоціації надмолекулярних утворень вуглецевого тіла коксу.

3. Встановлено, що леткі компоненти КВС утворені з малометаморфізованого слабкоспівливого газового вугілля є донорами пластичної маси, які підвищують реакційну здатність вугільних зерен, обумовлюючи перерозподіл водню за рахунок фенольних сполук, що є складовими кам'яновугільної смоли. Це сприяє процесу, який можна порівняти з частковою гідрогенізацією.

4. Уперше показано, що термічна підготовка слабкоспівливого вугілля з використанням надвисокочастотних електромагнітних хвиль дозволяє досягти поглиблення внутрішньомолекулярних змін в ОМВ за рахунок інтенсифікації процесу часткової гідрогенізації її складових структур.

5. Запропонований механізм виділення тепла в об'ємі зернини вугілля, поміщеної у надвисокочастотне електромагнітне поле, та обґрунтований механізм дії надвисокочастотного електромагнітного опромінювання на органічну масу вугілля.

6. Уперше експериментально доведено, що термічна підготовка газового вугілля за допомогою надвисокочастотних електромагнітних хвиль сприяє збільшенню насипної маси шихти за його участю та швидкості її коксування. Внутрішньомолекулярний вплив на ОМВ газового концентрату, підданого дії надвисокочастотних електромагнітних хвиль, суттєво змінює характер протікання реакцій термічного розкладання в процесі коксування. Це відбувається як на стадії

обробки газового вугілля, так і в процесі коксування шихти, за рахунок чого створюються умови для поліпшення міцностних та реакційних характеристик коксу. Розроблений спосіб підготовки газового вугілля у надвисокочастотному електромагнітному полі захищений патентом.

7. Уперше теоретично обґрунтована роль висококиплячих фракцій хімічних продуктів коксування в процесі коксування різних вугільних концентратів і визначено максимальну реакційну здатність їх по відношенню до концентрату газового вугілля – компонента вугільної шихти.

8. Теоретично і експериментально обґрунтовано новий підхід до отримання якісного коксу з шихти, де переважає газове вугілля, що засновано на залученні до формування вугільної пластичної маси летких компонентів кам'яновугільної смоли, отриманої з малометаморфізованого слабкоспікливого вугілля марок ДГ або Г в кількості 5 - 10% від сухої маси шихти.

9. Теоретично обґрунтовані і шляхом порівняльних досліджень експериментально підтверджені способи модифікації газового вугілля і шихти, що надають можливість сприяти отриманню доменного коксу з поліпшеними показниками CRI і CSR.

10. Очікуваний економічний ефект від впровадження технології модифікації вугілля та/або кам'яновугільної шихти леткими продуктами КВС із низькометаморфізованого вугілля складає понад 27,6 млн. грн./рік, а при використанні НВЧ-опромінення – понад 18,3 млн. грн./рік.

11. Матеріали дисертації застосовані державним інститутом ДП «ГИПРОКОКС» для проектування підприємств коксохімічної промисловості, а також використовуються в навчальному процесі на спеціалізованих кафедрах Українського державного хіміко-технологічного університету, Харківського технічного університету «ХП», Національного університету «Львівська політехніка», Донецького національного технічного університету і Національної металургійної академії України.

## ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Малый Е.И. Исследование влияния полидисперсных систем ароматического состава на формирование «углеродистого тела» пекового кокса / Евгений Иванович Малый // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2007. – № 5. – С. 15-18. *Дисертант сформулював ідею впливу компонентів КВС, як модифікатора на властивості електродного пеку та його карбонізацію.*
2. Starovoit A. Research of polymeric additive influence of organic composition on thermochemical conversion of carbon masses / A.Starovoit, E. Maliy // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2008. – V 2. N 1. –Р. 65-69. *Дисертант запропонував метод досліджень модифікуючого ефекту в модельній вуглецевій системі «зв'язуюче – наповнювач».*
3. Старовойт А.Г. Термическая подготовка газовых углей / А.Г.Старовойт, Е.И. Малый // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2009. – № 4. – С.21-23. *Дисертант сформулював мету та задачі досліджень.*

4. Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволновых воздействий на термопластические свойства газовых углей / А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский // Бюллетень «Черная металлургия». – 2009. – В 5. – С. 21-25. *Дисертант зробив основний об'єм досліджень та сформулював висновки.*
5. Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволновых воздействий на выход основных продуктов коксования из газовых углей / А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский // Углекимический журнал. – 2009. – № 3-4. – С. 54-56. *Дисертант сформулював висновки.*
6. Рубчевский В.Н. Способ производства электродных масс для самообжигающихся электродов рудовосстановительных электропечей/ В.Н.Рубчевский, А.Г.Старовойт, Е.И.Малый // Углекимический журнал. – 2009. – № 1-2. – С. 79-81. *Дисертант зробив основний об'єм досліджень та встановив позитивний вплив кам'яновугільної смоли на властивості пека.*
7. Малый Е.И. Исследование взаимодействия углей низкой стадии метаморфизма в процессе коксования /Е.И. Малый, А.С. Коверя, М.А. Старовойт // Кокс и химия. – 2010. –№ 8. – С. 25-28. *Дисертантом узагальнено результати досліджень та сформульовані висновки.*
8. Старовойт М.А. Использование специальных видов кокса в углеграфитовом производстве / М.А. Старовойт, Е.И. Малый // Черная металлургия. 2010. – В. 2. – С. 5-6. *Дисертантом сформульована мета досліджень та модифікація малометаморфизованого вугілля для отримання недоменного коксу.*
9. Старовойт М.А. Исследование взаимодействия углей низкой степени метаморфизма при термическом воздействии / М.А.Старовойт, Е.И.Малый // Черная металлургия. 2010. – В. 7. – С. 35-39. *Дисертантом сформульовані задачі досліджень та зроблені висновки.*
10. Старовойт А.Г. Исследование процесса микроволнового воздействия на слабоспекающиеся газовые угли / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Кокс и химия. – 2010. – № 9. – С. 2-4. *Дисертантом зроблена підборка дослідження основних факторів термічної підготовки газового неспікливого вугілля*
11. Старовойт А.Г. Процесс коксообразования в условиях сжигания летучих продуктов над угольной загрузкой / А.Г. Старовойт, С.И. Пинчук, Е.И. Малый, М.А. Старовойт // Углекимический журнал. 2011. - № 1-2. - С. 36-41. *Дисертантом зроблено аналіз процесу коксоутворення в умовах заводів без уловлювання та можливість використання сировинної бази України для цих умов.*
12. Старовойт А.Г. Исследование модификации слабоспекающихся углей в процессе термоокислительного коксования / А.Г. Старовойт, С.И. Пинчук, Е.И. Малый, М.А. Старовойт // Углекимический журнал. – 2011. – № 3-4. – С. 51-55. *Дисертант визначив мету досліджень та узагальнив отриманні результати.*
13. Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса. Сообщение 1. Экспериментальная часть / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Углекимический журнал. – 2012. – № 1-2. – С. 9-14. *Дисертант сформулював ідею відносно вибору методу отримання якісного доменного коксу.*
14. Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса. Сообщение 2. Теоретическая часть / А.Г.

Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Углекимический журнал. – 2013. – № 1-2. – С. 51-56. *Дисертант визначив вплив основних факторів термічної підготовки газового вугілля на властивості доменного коксу.*

15. Чемеринский М.С. Усовершенствование способов подготовки угольных шихт для процесса коксования / М.С. Чемеринский, А.Г. Старовойт, Е.И. Малый // Кокс и химия. – 2012. – № 7. – С. 26-29. *Дисертантом визначено приємність допічної підготовки тільки газового вугілля, а не всієї вугільної шихти.*

16. Старовойт А.Г. Влияние содержания в шихте термически подготовленного в микроволновом поле газового угля на качество кокса / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Кокс и химия. – 2012. – № 12. – С.8-12. *Дисертантом встановлений взаємозв'язок кількості обробленого вугілля та якості доменного коксу, сформульовані основні висновки.*

17. Малый Е.И. Модификация коксующихся углей продуктами пиролиза малометаморфизованных концентратов и разработка перспективного решения реализации этого процесса в промышленных условиях/Е.И. Малый, М.А. Старовойт // Кокс и химия. – 2013. – № 6. – С. 14-18. *Дисертантом встановлено вплив летких продуктів піролізу на змінення властивостей коксівного вугілля.*

18. Малый Е.И. Модификация вугілля і вугільної шихти для підвищення якості коксу як доменного палива / Е.И. Малый, М.А. Старовойт // Углекимический журнал. – 2013. – № 3-4. – С. 8-16. *Дисертантом зроблено вибір модифікатора та задачі досліджень.*

19. Старовойт А.Г. Модифицирование угольной шихты в камере коксования / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский, М.А. Старовойт, В.В. Кривонос, А.Б. Данилов, М.А. Соловьев // Кокс и химия. – 2013. – № 5. – С. 2-5. *Дисертант зробив узагальнення отриманих промислових даних щодо модифікації трамбованої вугільної шихти із значним вмістом газового вугілля.*

20. Малый Е.И. Модификация слабоспекающегося угля для дальнейшего его использования в составе шихты для коксования / Евгений Иванович Малый // Кокс и химия – 2014. – № 3. – С. 2-5. *Дисертантом зроблено вибір об'єкта досліджень та проведений аналіз досліджень.*

21. Малый Е.И. Снижение сернистости кокса за счет увеличения доли термически подготовленного газового угля в составе шихты для коксования / Евгений Иванович Малый // Кокс и химия. – 2014. – № 5. – С. 17-19. *Дисертантом обґрунтована можливість зниження вмісту сірчистих з'єднань в складі доменного коксу за рахунок модифікаторів.*

22. Starovoit A. Mechanisms of thermal preparation in gas-coal electromagnetic field / A. Starovoit, M. Chemtrinskii, E. Maliy // Chemistry & Chemical Technology – 2014. – N 4. – P. 65-69. *Дисертантом зроблені висновки та визначені оптимальні умови НВЧ-опромінення.*

23. Малый Е.И. Исследование влияния некоторых технологических параметров на процесс легкой гидрогенизации газового угля/ Евгений Иванович Малый // Углекимический журнал. – 2015. – № 5-6. – С.16-21. *Дисертантом визначені умови модифікації та запропонована ідея модифікації газового вугілля.*

24. Малый Е.И. Модификация свойств коксующегося угля продуктами пиролиза углей с высоким выходом летучих веществ/ Евгений Иванович Малый //



Углекимический журнал. – 2016. – № 1-2. – С.12-16. *Дисертантом визначені вугілля, які можливо використовувати у якості модифікаторів.*

25. Malyi E. Research of features modification for electrode pitch by carbolic acid/ E. Malyi , M. Chemerinskii, I. Holub, M. Starovoyt // Coke and Chemistry, 2017. -№ 1. P. 39-43. *Дисертантом сформульована ідея модифікації системи «зв'язуюче-наповнювач» карболовою кислотою, як перспективного модифікатора реологічних властивостей високотемпературного електродного пеку.*

26. Пат. UA 53081 Україна. Суміш для одержання вуглецевих брикетів для виробництва металів та сплавів / В.М. Єгоров, Ф.К. Кліменко, Є.І. Малий // Опуб. 2003. Бюл. № 1. *Дисертантом досліджувалась карбонізація вуглецевої системи «зв'язуюче-наповнювач» і вплив складових КВС на властивості пеку.*

27. Пат. UA 74446 Україна. Спосіб виготовлення вуглецевої маси для самовипалювальних електродів / Є.І. Малий, О.Г. Гріншпунт, Ю.А. Шапошнікова // Опуб. 2005. Бюл. № 12. *Дисертантом досліджувалась карбонізація вуглецевої системи «зв'язуюче-наповнювач» і вплив ароматичних вуглеводнів на властивості коксового залишку.*

28. Пат. UA 75419 Україна. Спосіб виготовлення вуглецевої маси для самовипалювальних електродів / Є.І. Малий, О.Г. Гріншпунт // Опуб. 2006. Бюл. № 4. *Дисертант визначив основні параметри модифікації вуглецевої маси.*

29. Пат. UA 94977 Україна. Спосіб термічної підготовки вугільної шихти до процесу коксування / А.Г. Старовойт, Є.І. Малий, М.С. Чемеринський // Опуб. 2011. Бюл. № 12. *Дисертант провів дослідження та визначив основні фактори термічної підготовки вугільної шихти до процесу коксування*

30. Малий Є.І. Дослідження впливу продуктів піролізу енергетичного вугілля на спікливу здатність газового вугілля західного Донбасу/ Є.І. Малий, О.В. Антонюк // Всеукраїнська науково-технічна конференція студентів та молодих вчених: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-28 травня 2008 р.: тези доповідей.– Дніпропетровськ, НМетАУ 2008. – С. 6. *Дисертант підготував доповідь та провів апробацію роботи.*

31. Малий Є.І. Дослідження та удосконалення методу визначення змочувальної здатності електродних пеків/ Є.І. Малий, О.О.Чепіно // Всеукраїнська науково-технічна конференція студентів та молодих вчених: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 27-28 травня 2008 р.: тези доповідей.– Дніпропетровськ, НМетАУ 2008. – С. 20. *Дисертант підготував доповідь та запропонував теорію модифікації пеку.*

32. Старовойт А.Г. Исследование изменения дилатометрических показателей газового угля под действием углей разных марок/ А.Г. Старовойт, Е.И. Малий, И.О. Вадешкин //Постегането на висшето образование: IV междунар. конф., 17-25 ноември 2008 г.: материали. – Варна, 2008. – Т. 10. – С. 39-40. *Дисертантом сформульована ідея впливу легких продуктів КВС на дилатацію вугілля.*

33. Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволнового воздействия на подготовку газовых углей к процессу коксования / А.Г. Старовойт, Е.И. Малий, М.С. Чемеринский // Постегането на висшето образование: V междунар. конф., 6-13 июня 2009 г.: материали. – Варна, 2009. – Т. 1. – С. 427-428. *Дисертант запропонував технологічне оформлення процесу допічної підготовки газового вугілля.*

34. Малий Є.І Дослідження впливу термічно підготовленого газового вугілля на спікливість вугільної шихти/ Є.І.Малий, І.О.Кобеза // Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетики 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 27-29. *Дисертант був керівником роботи та сформулював основні принципи підготовки газового вугілля до процесу коксування.*
35. Малий Е.И. Исследование и установление взаимосвязи между реологическими показателями электродных пеков/ Е.И. Малий, П.В. Скорик // Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетики 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 27-29. *Дисертант був керівником роботи та сформулював основні принципи впливу модифікаторів на якість електродного пеку.*
36. Старовойт М.А. Исследование влияния продуктов пиролиза угля марки ДГ на формирование углеродистого тела кокса из газового угля / М.А. Старовойт, Е.И. Малий // Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетики 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 27-29. *Дисертант був керівником роботи та сформулював основні принципи модифікації вугілля в камері коксування.*
37. Чемеринский М.С. Исследование процесса микроволнового воздействия на слабоспекающие газовые угли/ М.С.Чемеринский, А.Г. Старовойт, Е.И. Малий// Всеукраїнська науково-технічна конференція «Удосконалення виробництва палива та вуглецевих матеріалів як чинників розвитку металургії та енергетики 2010»: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 02-03 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 33-34. *Дисертант підготував доповідь та запропонував теорію НВЧ-опромінення газового вугілля.*
38. Старовойт А.Г. Исследование влияния микроволнового воздействия на дилатометрические характеристики газовых углей / А.Г. Старовойт, Е.И. Малий, М.С. Чемеринский //Хімія і сучасні технології: IV міжнарод. конф., 22-24 апреля 2009 г.: тези доповідей. – Днепропетровск, 2009. –С. 191. *Дисертант запропонував можливий вплив НВЧ-опромінення на дилатометричні властивості газового вугілля.*
39. Малий Є.І Про вплив НВЧ-хвиль на вихід основних продуктів коксування/ Є.І.Малий, М.С. Чемеринський, І.О.Кобеза// Всеукраїнська науково-технічна конференція «Молода академія 2010» Т-2.: наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 19-20 червня 2010.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, НМетАУ 2010. – С. 61. *Дисертант був керівником роботи та запропонував теорію утворення легких продуктів коксування з вугілля під впливом НВЧ-опромінення.*
40. Старовойт М.А. Термоокислительное коксование слабоспекающихся углей для недоменного производства / М. А. Старовойт, Е. И. Малий //Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: VI міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 25-28 квітня 2012 р.: тези доповідей. –Львів,

НУ«Львівська політехніка», – 2012. – С. 169. *Дисертант підготував доповідь та запропонував ідею отримання високореакційного коксу.*

41. Старовойт А.Г. Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса / А.Г. Старовойт, Е.И. Малый, М.С. Чемеринский // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: VI міжнародна наук.-техн. конф., 25-28 квітня 2012 р.: матеріали. – Львів: НУ Львівська політехніка, 2012. – С. 167. *Дисертант зробив аналіз та висновки щодо НВЧ-опромінення газового вугілля.*

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

## АНОТАЦІЯ

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

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

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

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

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

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

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

Проведені комплекси теоретичних та практичних досліджень дають змогу встановити позитивний вплив фенолу в кількості 1,5% від маси пеку (1000г) на його

пластичні властивості. Сукупність позитивних факторів модифікації визначає можливість подальших досліджень у цьому напрямку та в якості донора фенолу можливо рекомендувати використовувати фенольну фракцію смоли коксохімічного виробництва.

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

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

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

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

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

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

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

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

## ABSTRACT

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Thus, thermal preparation of low metaphase caking coals using as carrier frequency electromagnetic energy allows more profound changes in the intermolecular organic matter occurring due to the partial hydrogenation process, which practically does not affect the appearance of the coal particles, however, dramatically affects their thermoplastic characteristics, and strength properties. Therefore, using a non-standard approach in the field of pre-heating can be modified gas caking coals.

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

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

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

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