

УглеХимический журнал

1

Научно-технический
журнал

Выходит шесть номеров в
год

Основан в сентябре 1993 г.

У Ч Р Е Д И Т Е Л И:

Украинская научно-
промышленная
ассоциация
УКРКОКС

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ
«УКРАИНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УГЛЕХИМИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ
(УХИН)»

Государственное
предприятие
"Государственный институт
по проектированию
предприятий
коксохимической
промышленности"
(ГП "Гипрококс")

Журнал входит в перечень
изданий для публикации тру-
дов соискателей ученых сте-
пеней.

При перепечатке материалов
ссылка на журнал
обязательна.

За содержание рекламных
материалов редакция
журнала ответственности
не несет.

Цена договорная.

Содержание

стр.

- Попов Е.С., Гаврилюк В.И., Ковалев Е.Т., Дроздник И.Д., Бидоленько Н.Б.* Сопоставительный анализ сырьевой базы и качества кокса предприятий Украины и России..... 3
- Борисенко А.Л., Дроздник И.Д., Кафтан Ю.С., Десна Н.А., Кошкарarov Д.А., Горбуля А.П., Соловьев Е.Л.* Определение эффективности использования углеводородных продуктов коксохимического производства и органического синтеза в качестве связующего для брикетирования части угольной шихты или ее компонентов. Сообщение 1. Получение брикетов из угольных шихт и концентратов с использованием различных видов углеводородных добавок. Определение качества угольных брикетов и частично брикетированных шихт..... 10
- Білецький В.С., Сергєєв П.В.* Дослідження масляної агрегації коксівного вугілля..... 21
- Ніколайчук Ю.В., Мірошніченко Д.В., Кафтан Ю.С., Мірошніченко І.В.* Експресні методи визначення якості вугілля..... 26
- Ковалев Е.Т., Банников Л.П.* Опыт эксплуатации установок по обессериванию коксового газа растворами алканолamines в Украине..... 36
- Крутько І.Г., Явір К.Б., Каулін В.Ю.* Вплив стабілізаторів на пекополімерну матрицю в умовах термічної та термоокиснювальної деградації..... 42
- Банников Л.П.* Оценка эксплуатационной гибкости основных технологических процессов переработки коксового газа..... 49
- Нестеренко С.В., Зеленский В.В., Шаповалов М.В., Банников Л.П.* Основные причины коррозии трубопроводов технологических газов коксохимического предприятия..... 56

Journal of Coal Chemistry 1

Bimonthly scientific and
technical journal

Founded in 1993

FOUNDERS:

Ukrainian Scientific
Industrial
Association
UKRKOKS

STATE ENTERPRISE
«UKRAINIAN
STATE
RESEARCH
INSTITUTE
FOR CARBOCHEMISTRY
(UKHIN)»

State enterprise "State
Institute for Designing
Enterprises of Coke Oven and
By-product Plants"
(SE "Giprokoks")

This journal is included in
the list approved by for
publication of works by
candidates for a scientific
degree.

Mention of the source when
reprinting papers is obligatory.
The Editorial Board is not
responsible for the content of
advertising materials.

The price is subject to agree-
ment.

Contents

page.

<i>Popov E.S., Gavrilyuk V.I., Kovalev E.T., Drozdnyk I.D., Bidolenko N.B.</i> Comparative analysis of the coal resource base and coke quality OF Ukrainian and Russian enterprises.....	3
<i>Borisenko A.L., Drozdnyk I.D., Kaftan Yu.S., Desna N.A., Koshkarov D.A., Gorbulya A.P., Soloviev E.L.</i> Determination of the efficiency of the use of hydrocarbon products of coking and organic synthesis as a binder for briquetting of the part of coal blend or its components. Report 1. Obtaining of the briquettes from coal blends and concentrates using various types of hydrocarbon additives. Determination of the quality of coal briquettes and partially briquetted blends.....	10
<i>Biletsky V.S., Sergeyev P.V.</i> Research of oil aggregation of coking coals.....	21
<i>Nikolaychuk Yu.V., Miroshnichenko D.V., Kaftan Yu.S., Miroshnichenko I.V.</i> Express methods for assessing the quality of coals.....	26
<i>Kovalev E.T., Bannikov L.P.</i> Experience in Ukrainian operating units of the coke oven gas desulfurization by alkanolamine aqueous solutions.....	36
<i>Krutko I.G., Yavir K.B., Kaulin V.Yu.</i> Influence of stabilizers on pitch-polymeric matrix in terms of thermal and thermo-oxidative degradation.....	42
<i>Bannikov L.P.</i> Operational flexibility of coke oven gas processing.....	49
<i>Nesterenko S.V., Zelensky V.V., Shapovalov M.V., Bannikov L.P.</i> The main causes of pipelines corrosion of process gases of the coke plant.....	56

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ И КАЧЕСТВА КОКСА ПРЕДПРИЯТИЙ УКРАИНЫ И РОССИИ© Е.С. Попов¹, В.И. Гаврилюк²

ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ», 87500, г. Мариуполь Донецкой обл., ул. Лепорского, 1, Украина

Е.Т. Ковалев³, *И.Д. Дроздник⁴, Н.Б. Бидоленко⁵

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)», 61023 г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

¹ Попов Евгений Сергеевич, директор по технологии и качеству Операционной дирекции, e-mail: evgeniy.popov@metinvestholding.com² Гаврилюк Василий Иванович, главный эксперт по технологии и качеству Операционной дирекции, e-mail: vasiliy.gavrilyuk@metinvestholding.com³ Ковалев Евгений Тихонович, доктор техн. наук, проф., директор, e-mail: kovalov@ukhin.org.ua⁴ Дроздник Игорь Давидович, канд. техн. наук, с.н.с. зав. угольным отделом (УО), e-mail: yo@ukhin.org.ua⁵ Бидоленко Наталья Борисовна, старший научный сотрудник УО, e-mail: yo@ukhin.org.ua

Приведена динамика изменения добычи углей в Украине за 1975-2017гг. Обоснована необходимость импорта коксующихся углей с учетом наличия экспортных ресурсов России и стран дальнего зарубежья – США, Австралии, Канады. Показано, что долевое участие российских углей в шихтах предприятий в 2017 году достигло 43,9 %, а дальнего зарубежья – 23,3 %.

Приведен сопоставительный анализ марочной структуры шихт, их качества, а также характеристик полученного из них кокса для основных предприятий Украины. Показано, что по большинству параметров доменный кокс, произведенный предприятиями ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ», имеет улучшенное качество.

Сопоставлены крайние значения диапазонов показателей качества украинского и российского кокса. Показано, что диапазон значений качественных параметров кокса заводов Украины существенно меньше, чем у кокса, произведенного российскими предприятиями.

Ключевые слова: уголь, шихта, сырьевая база, кокс доменный, реакционная способность, механическая прочность.

Угольная промышленность Украины долгое время являлась основной базой развития энергетики и металлургии в СССР. Украинские энергетические угли полностью обеспечивали потребность электростанций, коммунально-бытовых нужд и других видов потребления. Заметное количество углей газовой группы и антрацитов поставлялось на экспорт.

Коксующиеся угли обеспечивали потребность металлургической промышленности Украины, а также ряд коксохимических производств Российской Федерации (Новолипецкий металлургический комбинат) и Грузии (Руставский металлургический завод).

Общая добыча украинских углей превышала 200 млн. т, в том числе коксующихся – 80 млн. т (табл. 1).

Интенсивная эксплуатация угольных шахт Донецкого бассейна привела к тому, что были практически отработаны верхние горизонты пластов глубиной до 600 м. Переход на более глубокие горизонты требовал больших капитальных затрат, что не обеспечивалось бюджетным финансированием.

Из приведенных в табл. 1 данных можно сделать вывод, что до 1980 года добыча украинских углей, в т.ч. и коксующихся, увеличивалась и достигла своего максимума – 215,1 млн. т (88,3 млн. т коксующихся). В следующее десятилетие добыча снижалась и в 1990 году она уже составила 155,3 млн. т (76,6 % от добычи 1975 года), в т.ч. коксующихся – 66,9 млн. т (79,0 %). Снижение добычи более чем в два раза произошло в период 1995-2010 гг. (81,3-75,2 млн. т соответственно). Добыча коксующихся углей в этот период составила 37,8 – 24,1 мл. тонн. Еще большее снижение добычи произошло в 2015-2017 гг., что связано с известными событиями на Донбассе.

* Автор для переписки

Таблица 1

Добыча украинских углей

Год	Общая добыча			В т. ч. коксующихся		
	тыс. т	% к 1975 г	Зольность, А ^d , %	тыс. т	% к 1975 г	Зольность, А ^d , %
1975	202962	100,0	24,1	84655	100,0	25,4
1980	215131	106,0	32,9	88363	104,4	33,0
1985	180517	88,9	29,7	73481	86,8	35,0
1990	155533	76,6	29,7	66917	79,0	29,7
1995	81310	40,1	32,4	37875	44,7	32,0
2000	79146	39,0	36,9	38098	45,0	36,2
2005	77247	38,0	38,0	32334	38,2	37,6
2010	75188	37,0	40,5	24088	28,5	39,7
2015	40000	19,7	43,0	20700	24,5	40,8
2017 (план)	30956	15,2	42,0	4924	5,8	42,2

В 2015 году общая добыча углей шахт государственной формы собственности снизилась до 40 млн. т, в т.ч. до 20,7 млн. т коксующихся. В 2017 году планировалось добыть 30,9 млн. т, а коксующихся – всего 4,9 млн. т.

Большое количество шахт, добывающих коксующиеся угли, остались на неподконтрольной территории Донецкой и Луганской областей. В Донецкой области к ним относятся шахтоуправление «Донбасс» (шахта «Щегловская-Глубокая», марки Ж и К), предприятия ГП «Макеевуголь» (шахты Калиновская-Восточная, марка К, и Ясиновская Глубокая, марка ОС), ГП «ДУЭК» (шахта им. Скочинского, марка Ж). В Луганской области остались шахты ЧАО «Краснодонуголь»

(шахты Самсоновская Западная, Молодогвардейская, им. Баракова, Дуванская – все марка Ж; шахта Суходольская-Восточная, марка К).

На неподконтрольной территории коксующиеся угли добывают шахтоуправление «Покровское» (марка К), шахты ГП «Торецкуголь» (Центральная и Торецкая, обе марка Ж), шахта Краснолиманская (марка Ж) и шахта им. Святой Матроны Московской (бывшая Новодзержинская, марка Ж). Имеющиеся ресурсы украинских коксующихся углей не обеспечивают потребность украинских коксохимических предприятий, несмотря на существенное снижение потребности в доменном коксе.

Таблица 2

Угольная сырьевая база коксования заводов Украины за 2014-2017 гг.

Год	Тыс. т., %	Украина	Россия	Казахстан	Чехия, Польша, Индонезия	США	Австралия	Канада	Всего
2014	тыс. т	6483	4554	538	80	1654	403	300	14012
	%	46,3	32,5	3,8	0,6	11,8	2,9	2,1	100,0
2015	тыс. т	5281	3971	567	108	1955	751	674	13307
	%	39,7	29,8	4,3	0,8	14,7	5,6	5,1	100,0
2016	тыс. т	5128	6990	555	239	1483	626	479	15494
	%	33,1	45,1	3,6	1,5	9,6	4,0	3,1	100,0
2017	тыс. т	3125	6216	377	263	2870	510	804	14165
	%	22,1	43,9	2,7	1,7	20,3	3,6	5,7	100,0
2017 Δ к 2016	тыс. т	-2003	-774	-178	+24	+1387	-116	+331	-1329
	%	60,9	88,9	67,9	110,0	193,5	81,5	170,0	91,4

Производство чугуна в Украине за последние 10 лет снизилось с 32 до 20-22 млн. т в год. Если при производстве 32 млн. т чугуна требовалось произвести 17,6 млн. т доменного кокса (при расходе 550 кг/т), то для

производства 22 млн. т чугуна необходимо использовать 11,1 млн. т доменного кокса (при расходе 505 кг/т). Соответственно при расходе 1,6 т шихты на 1 тонну доменного кокса потребность в углях уменьшилась с

28,2 млн. т до 17,8 млн. т. При наличии ограниченного количества украинских коксующихся углей единственным решением явилось привлечение импортных углей ближнего (стран СНГ) и дальнего зарубежья [1-5]. Формирование сырьевой базы коксования заводов Украины в соответствии с этой концепцией иллюстрируют данные табл. 2.

Анализируя представленные данные, можно констатировать, что долевое участие украинских углей закономерно сокращалось и в 2017 году составило 22,1 %, а импортная составляющая сырьевой базы коксования выросла до 77,9 %. При этом доля углей ближнего зарубежья, прежде всего России, составила 43,9 %, а с учетом углей Казахстана – 46,6 %.

Заметно возросла доля углей дальнего зарубежья (т.н. «морских» углей) и, прежде всего, США. Вместе с

углями Австралии и Канады «морские» угли обеспечили 29,6 % потребности в коксующихся углях предприятий Украины.

Приведенные данные показывают, что основным поставщиком коксующихся углей в Украину в 2016-2017 гг. являлась Россия, а доля украинских и «морских» углей в 2017 году соответственно составляла 22,1 и 29,6 %.

Особый интерес представляет анализ марочной структуры импортной составляющей сырьевой базы коксования украинских предприятий. В табл. 3 представлены данные о марочной структуре поступивших в Украину импортных коксующихся углей в 2014-2017 гг.

Таблица 3

Марочная структура поступивших по импорту коксующихся углей

Год	Тыс. т %		Россия											Казахстан	Чехия	Польша	США			Австралия			Канада	Колумбия	Итого		
	тыс. т	%	Г	ГЖО	ГЖ	ГЖ+Ж	Ж	КЖ	К	КО	КО+КС+ОС	СС+Г	Всего	КЖ+К	К	К	ВЛК	СЛК	НЛК	Всего	Ж+КЖ	К	ОС	Всего		К+КО	СЛК
2014	тыс. т	%	1619,0	694,0	740,0	386,0	134,0	27,0	653,0	296,0	1522,0	2,0	6073,0	717,0	34,0	73,0	1200,0	329,0	677,0	2206,0	438,0	72,0	27,0	537,0	400,0	38,0	10078,0
			26,7	11,4	12,2	6,4	2,2	0,4	10,7	4,9	25,1	0,0	100,0	100,0	100,0	100,0	54,4	14,9	30,7	100,0	81,6	13,4	5,0	100,0	100,0	100,0	0
2015	тыс. т	%	1419,0	941,5	506,5	535,0	96,0	7,0	379,0	136,0	0,0	0,0	4020,0	756,0	36,0	108,0	1806,0	131,0	671,0	2608,0	726,0	275,0	0,0	1001,0	899,0	0,0	9428,0
			35,3	23,6	12,6	13,3	2,4	0,0	9,4	3,4	0,0	0,0	100,0	100,0	100,0	100,0	69,2	5,0	25,8	100,0	72,5	27,5	0,0	100,0	100,0	0,0	0
2016	тыс. т	%	1737,0	1109,0	638,0	556,0	693,0	0,0	184,0	100,0	1958,0	15,0	6990,0	555,0	70,0	169,0	745,0	270,0	468,0	1483,0	486,0	140,0	0,0	626,0	479,0	0,0	10372,0
			24,9	15,9	9,1	8,0	9,9	0,0	2,6	1,4	28,0	0,2	100,0	100,0	100,0	100,0	50,2	18,3	31,5	100,0	77,6	22,4	0,0	100,0	100,0	0,0	0
2017	тыс. т	%	1532,0	1362,0	449,0	106,0	667,0	6,0	356,0	441,0	1270,0	27,0	6216,0	377,0	110,0	77,0	1914,0	247,0	709,0	2870,0	162,0	348,0	0,0	510,0	804,0	76*	11040,0
			24,6	21,9	7,2	1,7	10,7	0,0	5,7	7,1	20,4	0,7	100,0	100,0	100,0	100,0	66,7	8,6	24,7	100,0	31,8	68,2	0,0	100,0	100,0	100,0	0

* Индонезия (опытная партия, марка Г)

Марочную структуру российских углей в основном составляют малометаморфизованные высоколетучие угли газовой группы марок Г, ГЖО, ГЖ. Их долевое участие составляет 50-60 % от объема поставки в Украину. Вторым компонентом по объему являются присадочные угли отощающей группы марок КО, КС, ОС, долевое участие которых составляет 27-30 %. Маркетинговые исследования российского рынка коксующихся углей показывает, что экспортных ресурсов углей особо ценных для коксования марок Ж, КЖ и К Россия практически не имеет.

Угли Карагандинского бассейна Казахстана являются собственными активами компании «Арселор», что предопределило их привлечение в сырьевую базу коксования ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

В марочной структуре американских углей основное место занимают жирные угли (тип ВЛК), диапазон их долевого участия составляет 50-70 % от объема поставок в Украину. Особое технологическое значение также имеют угли марки ОС, единственным поставщиком которых являются США. Их долевое участие в поставках составляет 20-30 %.

Из Австралии импортируются, в основном, угли марок Ж и КЖ, доля которых в объеме поставляемых в Украину углей составляет 70-80 %.

Из Канады завозятся угли марки К, а также бинарные смеси марок К+КО.

Таким образом, структура импортной составляющей сырьевой базы коксования предприятий Украины может рассматриваться как поставка двух составляющих: спекающей основы (марки Ж, КЖ, К), представленной «морскими» углями США, Австралии и Канады, и отощающей группы углей разных стадий метаморфизма (марки Г, ГЖО, КО, КС, ОС), представленной российскими углями.

Основным отечественным компонентом сырьевой базы коксования украинских заводов является уголь марки К ш/у «Покровское», обогащенный на ООО «ОФ «Свято-Варваринская».

Из предприятий, производящих доменный кокс, на подконтрольной территории находятся заводы ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ» (Авдеевский, Запорожский, Днепровский и КХП ЧАО «МК «АЗОВСТАЛЬ»), КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», ЧАО «Евраз ДМЗ» и ЧАО «Евраз Южкокс». Представляет интерес анализ сырьевой базы и качества полученного из нее доменного кокса этих предприятий. По предприятиям ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ» приняты усредненные данные с учетом долевого участия каждого завода в общем производстве кокса компании.

Фактическая сырьевая база этих предприятий в 2017 году представлена в таблице 4.

Таблица 4

Фактическая сырьевая база предприятий по странам (%)

Предприятие	Страна								
	Украина	Россия	Казахстан	Чехия	Польша	США	Австралия	Канада	Индонезия
ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»	14,7	57,4	11,6	0,6	0,6	10,8	4,3	0	0
ЧАО «Евраз Южкокс»	0	92,5	0	0	7,5	0	0	0	0
ЧАО «Евраз ДМЗ»	0	88,4	0	11,6	0	0	0	0	0
ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ»	27,3	30,2	0	0	0	28,6	4,2	8,9	0,8

Из приведенных данных видно, что украинские угли входят в состав шихт только двух компаний – ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» и ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ».

Российские угли являются основой шихт заводов компании «ЕВРАЗ», а в сырьевой базе ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» их долевое участие превышает 50 %.

Американские и австралийские угли используются в сырьевой базе ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» и ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ».

Польские и чешские угли использовались, в основном, на предприятиях компании «ЕВРАЗ», а индонезийский – в качестве пробной партии на предприятиях ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ».

В целом, украинские заводы в своей сырьевой базе имеют от 86,5 до 100 % импортных коксующихся углей.

На основе представленной межбассейновой сырьевой базы коксохимические заводы использовали шихты, марочный состав и показатели качества которых представлены в табл. 5.

Приведенные данные показывают, что долевое участие газовой группы углей (Г, ГЖО и частично ГЖ) находится в интервале 28,3-34,7 %. Самое большое количество углей этой группы в сырьевой базе ПАО

«АрселорМиттал Кривой Рог», что объясняется возможностью их использования в больших количествах при

применении технологии трамбования, используемой на введенной в эксплуатацию батарее № 6.

Таблица 5

Марочный состав и качественная характеристика шихт

Предприятие	Марочный состав, %				Технологические параметры, %					
	Г	Ж	К	ОС	W_t^r	A^d	S_t^d	V^{daf}	у, мм	класс 0-3 мм
ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»	36,9	23,0	19,5	20,6	9,1	8,4	0,62	31,3	16,4	82,3
ЧАО «Евраз Южкокс»	28,0	23,4	13,6	35,0	8,5	8,1	0,45	29,2	15,1	80,1
ЧАО «Евраз ДМЗ»	33,4	17,3	14,8	34,5	8,1	8,6	0,51	25,9	14,7	79,7
ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ»	28,5	29,9	31,3	10,3	8,9	8,1	0,75	30,3	15,5	80,0

Наиболее сбалансированной можно считать сырьевую базу предприятий ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ», производящих более половины доменного кокса в Украине, спекающая основа которой (сумма марок Ж и К) превышает 60 %.

Зольность шихт всех заводов составляет интервал значений 8,1-8,6 %; содержание серы – 0,45-0,75 %; выход летучих веществ – 25,9-30,8 %; толщина пластического слоя – 14,7-16,4 мм. Помол шихты (содержание класса 0-3 мм) находится в пределах 79,7-82,3 % и соответствует рекомендациям ГП «УХИН» для межбассейновых составов шихт (80±2 %).

Определенный интерес представляет сопоставление качественной характеристики шихт украинских заводов, работающих на межбассейновой угольной сырьевой базе (табл. 5), и российского коксохимического производства, использующего только отечественные угли (табл. 6).

Диапазон качественных показателей шихт российских предприятий составляет: по зольности – 7,6-10,1 %;

по содержанию серы – 0,34-0,84 %; по выходу летучих веществ – 25,5-30,3 %; по толщине пластического слоя – 14,0-18,0 мм.

Сопоставляя диапазон значений качественных характеристик шихт украинских и российских предприятий, можно констатировать следующее: зольность шихт украинских заводов имеет более узкий интервал значений, не превышающий 0,5 %; интервал значений содержания серы для обеих групп не превышает 1,0 %, что позволяет считать их малосернистыми; достаточно близки интервалы значений выхода летучих веществ; интервалы значений толщины пластического слоя существенно различаются. Нижнее значение этого показателя в интервале у шихт украинских заводов составляет 14,7 мм, а у российских – 14,0 мм. Верхний предел значений у первых составляет 16,4 мм, а у вторых – 18 мм, т.е по спекаемости шихты украинских заводов более однородны (разница 1,7 мм), чем российских (разница 4 мм).

Таблица 6

Качественная характеристика шихт российских предприятий (%)

Показатели качества шихты	НЛМК		Алтай-Кокс			Мос-Кокс	Мечел-Кокс		Северсталь		Губа-хинский кокс	ММК		Уральская Сталь		Кокс			НТМК	
	КБ 1	КБ 5	КБ 1	КБ 2, 3, 4	КБ 5		КЦ-1	КЦ-2	КБ 3,5-6	КБ 7-10		1 блок	2 блок	КБ 1,3-4	КБ 6	КБ 4,6	КБ 5	КБ 3	2 цех	3 цех
W_t^r , %	8,1	7,8	8,1	8,1	8,4	7,5	8,3	8,3	7,6	7,2	8,0	8,7	8,7	8,5	8,3	8,9	8,5	8,7	9,4	8,9
A^d , %	7,6	7,7	8,7	8,3	8,6	7,7	9,8	9,9	9,2	8,9	8,7	10,0	10,1	8,5	8,5	8,6	8,8	8,9	8,5	8,3
S_t^d , %	0,84	0,79	0,47	0,68	0,47	0,68	0,53	0,53	0,56	0,43	0,34	0,49	0,49	0,36	0,39	0,45	0,45	0,51	0,60	0,59
V^{daf} , %	25,7	26,1	26,0	25,5	26,5	26,4	29,0	29,0	27,7	26,8	30,0	29,2	29,1	29,0	29,2	29,1	30,3	27,8	27,5	27,5
у, мм	15,0	14,0	16,0	16,0	16,0	16,0	15,0	15,0	14,0	14,0	17,0	20,0	20,0	16,0	16,0	16,0	18,0	17,0	16,0	16,0

Представляет интерес сравнить качественную характеристику кокса украинских заводов как между собой, так и с доменным коксом, произведенным российскими предприятиями.

В табл. 7 представлено качество кокса украинских заводов.

Таблица 7

Качество доменного кокса украинских заводов (%)

Предприятие	W ^r , %	A ^d , %	S _t ^d , %	M ₂₅	M ₁₀	+80 мм	- 25 мм	CRI/CSR
ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»	4,0	11,5	0,55	85,3	7,6	6,4	7,1	37,7/48,6
ЧАО «Евраз Южкокс»	5,1	11,6	0,45	85,8	7,8	9,1	4,0	34,0/50,0
ЧАО «Евраз ДМЗ»	3,2	11,5	0,49	87,8	7,8	9,6	4,9	35,0/46,9
ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ»	3,1	10,9	0,66	87,9	7,5	6,6	2,5	31,7/54,8

Из приведенных в табл. 7 данных видно, что доменный кокс, произведенный предприятиями ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ», заметно отличается в лучшую сторону по большинству параметров – влаге, зольности, механической прочности, содержанию класса менее 25 мм. Следует отметить, что в расчет усредненных показателей вошли показатели качества доменного кокса марок КДМ-1 (производят Авдеевский, Запорожский и Днепровский коксохимические заводы) и КДМ-2 (производит коксохимическое производство МК

«АЗОВСТАЛЬ»), регламентируемые техническими условиями ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ» [6].

В целом, качественные показатели доменного кокса, произведенного украинскими предприятиями, находятся в следующих диапазонах значений (%): W^r= 3,1-5,1; A^d= 10,9-11,6; S_t^d= 0,45-0,66; M₂₅= 85,3-87,9; M₁₀= 7,5-7,8; CRI= 31,7-37,7; CSR= 46,9-54,8.

В табл. 8 представлены качественные характеристики доменного кокса, произведенного российскими заводами из представленных в табл. 6 шихт

Таблица 8

Качество доменного кокса российских предприятий (%)

Показатели качества кокса	НЛМК		Алтай-Кокс			Мос-Кокс	Мечел-Кокс		Северсталь			Губахинский кокс	ММК				Уральская Сталь		Кокс			НТМК	
	КБ 1	КБ 5	КБ 1	КБ 2,3,4	КБ 5		КЦ-1	КЦ-2	КБ 3	КБ 5-6	КБ 7-10		КБ 7-8	КБ 13-14	КБ 1-4	КБ 9	КБ 1,3-4	КБ 6	КБ 4,6	КБ 5	КБ 3	2 цех	3 цех
W ^r , %	2,4	0,4	1,1	0,4	1,4	5,0	5,0	4,1	0,8	3,4	-	6,5	3,9	3,8	3,8	0,3	5,0	0,7	4,5	1,0	4,5	2,1	-
A ^d , %	10,1	9,6	10,8	10,0	10,6	10,5	13,0	13,1	12,0	11,8	11,7	11,3	12,9	12,9	13,0	12,9	11,2	11,6	11,5	11,4	11,6	10,8	10,9
S _t ^d , %	0,81	0,79	0,44	0,68	0,44	0,66	0,52	0,52	0,54	0,52	0,44	0,33	0,47	0,48	0,46	0,45	0,37	0,37	0,43	0,43	0,46	0,59	0,58
V ^d , %	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,3	0,5	0,5	0,7	0,8	0,7	0,8	1,6	1,6	1,5	1,4	1,3	1,4	0,5	0,6	0,5	1,0	0,9
M ₂₅	83,6	86,1	83,9	86,9	84,3	87,9	85,6	86,0	-	-	-	86,1	88,1	87,7	87,7	89,9	80,1	84,7	85,4	84,1	85,7	87,4	89,3
M ₄₀	-	-	-	-	-	76,4	-	-	73,9	72,5	78,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M ₁₀	8,5	7,9	8,7	8,3	8,2	7,6	9,1	8,9	7,6	7,8	7,3	8,3	8,5	8,6	8,6	7,9	12,0	9,6	7,6	7,4	7,4	8,1	7,2
CSR	60,4	63,2	61,1	64,7	60,7	52,9	40,7	40,6	43,3	41,9	54,0	40,4	33,5	39,5	33,3	37,4	38,8	49,3	54,3	60,9	55,9	58,9	61,8
CRI	25,7	23,3	27,2	24,1	28,0	31,6	41,8	42,0	35,6	37,0	29,9	42,8	40,4	37,4	41,4	37,4	41,7	35,2	35,2	29,1	36,2	29,6	28,3

Из приведенных в табл. 8 данных видно, что интервал значений показателей качества кокса, произведенного российскими предприятиями, достаточно широк и составляет (%): W^r= 2,4-6,5 (при сухом тушении 0,4-1,4); A^d= 9,6-13,1; S_t^d= 0,33-0,81; M₂₅= 80,1-89,3; M₁₀= 7,2-12,0; CRI= 23,3-42,8; CSR= 33,3-64,7.

Сопоставляя крайние значения диапазона показателей качества украинского и российского кокса, можно констатировать заметную разницу. Так, разность по зольности кокса украинских предприятий составляет 0,7, а российских – 3,5 %; по содержанию серы 0,21 и 0,48 % соответственно; по M₂₅ – 2,6 и 9,2 %; по M₁₀ – 0,3 и 4,8 %; по CRI – 6,0 и 19,5 %; по CSR – 7,9 и 31,4 %.

Анализируя представленные данные, можно констатировать, что при заметном различии в бассейновой и марочной структуре угольной сырьевой базы коксования заводов Украины, диапазон значений качественных параметров доменного кокса существенно меньше, чем у кокса, произведенного

российскими предприятиями, использующими только отечественные коксуемые угли.

Выводы

1. Сырьевая база коксования предприятий Украины, как в настоящее время, так и в перспективе будет иметь межбассейновый характер.

2. Импортная составляющая сырьевой базы коксования будет базироваться на российских углях, долевое участие которых может достигать 50 %, и углях дальнего зарубежья (США, Австралия, Канада), долевое участие которых может составлять 25-30 %.

3. Несмотря на достаточно большое различие в бассейновой и марочной структуре сырьевой базы украинских предприятий, диапазон значений параметров качества доменного кокса достаточно узок. При этом, доменный кокс, произведенный предприятиями ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ», заметно отличается в лучшую сторону по большинству парамет-

ров: влаги, зольности, механической прочности, содержанию класса менее 25 мм.

4. Диапазон значений параметров качества доменного кокса российских предприятий значительно шире, что свидетельствует о разной марочной и компонентной структуре шихт, базирующихся только на отечественных углях.

Библиографический список

1. Дроздник И.Д. Рынок угля и перспективные направления его использования: информационно-аналитический обзор / И.Д. Дроздник, А.В. Орлов, В.В. Черкасов. – Харьков, 2004. – 189 с.

2. Ковалёв Е.Т. Особенности угольной сырьевой базы для производства доменного кокса / Е.Т. Ковалёв, Ю.С. Васильев, И.Д. Дроздник, М.Л. Улановский // Углехимический журнал. – 2005. – № 3-4. – С. 21-25.

3. Ковалёв Е.Т. Возможность получения высококачественного низкорреакционного металлургического кокса в условиях существующей сырьевой базы Украины / Е.Т. Ковалёв, И.Д. Дроздник // Углехимический журнал. – 2010. – № 3-4. – С. 11-17.

4. Ковалёв Е.Т. Особенности формирования угольной сырьевой базы коксохимических предприятий Украины в современных условиях / Е.Т. Ковалёв, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан // Углехимический журнал. – 2015. – № 3. – С. 8-13.

5. Попов Е.С. Угольная сырьевая база коксохимического производства ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ»: состояние и перспективы развития / Е.С. Попов, В.И. Гаврилюк, Е.Т. Ковалёв, И.Д. Дроздник, Н.Б. Бидоленько // Углехимический журнал. – 2017. – № 1. – С. 3-9.

6. ТУ У 19.1 – 00190443 – 065:2015 Кокс доменный ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ».

Рукопись поступила в редакцию 21.01.2018

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE COAL RESOURCE BASE AND COKE QUALITY OF UKRAINIAN AND RUSSIAN ENTERPRISES

© E.S. Popov, V.I. Gavrilyuk (LLC "METINVEST HOLDING"), E.T. Kovalev, Doctor of Technical Sciences, I.D. Drozdник, PhD in technical sciences, N.B. Bidolenko (SE "UKHIN")

The dynamics of changes in coal production in Ukraine for 1975-2017 years been presented. The necessity has been substantiated of import of coking coals taking into account the availability of export resources of Russia and foreign countries – the USA, Australia and Canada. It has been shown that the participation of Russian coals in the industrial blends in 2017 reached 43.9 % while the coals of the rest of the world – 23.3 %

The comparative analysis for the branding structure of coal blends and their quality, as well as for the characteristics of the coke obtained from them at the main enterprises of Ukraine has been presented. It has been shown that for most parameters blast-furnace coke produced by LLC "METINVEST HOLDING" has an improved quality.

The boundary values of the range of quality indicators of Ukrainian and Russian coke was compared. It has been shown that the range of values of qualitative parameters of Ukrainian coke is substantially less than that of coke produced by Russian enterprises.

Keywords: coal, blend, coal resource base, blast-furnace coke, reactivity, mechanical strength.

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ СИРОВИННОЇ БАЗИ І ЯКОСТІ КОКСУ ПІДПРИЄМСТВ УКРАЇНИ ТА РОСІЇ

© Е.С. Попов, В.І. Гаврілюк (ТОВ «МЕТІНВЕСТ ХОЛДІНГ»), Е.Т. Ковалев, д.т.н., І.Д. Дроздник, к.т.н., Н.Б. Бідоленько ДП (УХІН)»

Наведено динаміку зміни видобутку вугілля в Україні за 1975-2017 роки. Обґрунтовано необхідність імпорту коксівного вугілля з урахуванням наявності експортних ресурсів Росії і країн далекого зарубіжжя – США, Австралії, Канади. Показано, що участь російського вугілля в шихті підприємств у 2017 році досягла 43,9 % а далекого зарубіжжя – 23,3 %

Наведено порівняльний аналіз марочної структури шихт і їх якості, а також характеристики отриманого з них коксу для основних підприємств України. Показано, що за більшістю параметрів доменний кокс, вироблений ТОВ «МЕТІНВЕСТ ХОЛДІНГ», має поліпшену якість.

Зіставлені граничні значення діапазону показників якості українського і російського коксу. Показано, що діапазон значень якісних параметрів коксу заводів України істотно менше, ніж у коксу, виробленого російськими підприємствами.

Ключові слова: вугілля, шихта, сировинна база, кокс доменний, реакційна здатність, механічна міцність.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПРОДУКТОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ БРИКЕТИРОВАНИЯ ЧАСТИ УГОЛЬНОЙ ШИХТЫ ИЛИ ЕЕ КОМПОНЕНТОВ.

Сообщение 1. Получение брикетов из угольных шихт и концентратов с использованием различных видов углеводородных добавок. Определение качества угольных брикетов и частично брикетированных шихт

© *А.Л. Борисенко¹, И.Д. Дроздник², Ю.С. Кафтан³, Н.А. Десна⁴

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

Д.А. Кошкар⁵, А.П. Горбуля⁶, Е.Л. Соловьев⁷

ЧАО «ЕВРАЗ ЮЖКОКС», 51909, Днепропетровская обл., г. Камьянское, ул. Вячеслава Чорновола, 1, Украина

¹Борисенко Александр Людвигович, канд. техн. наук, с.н.с., зам. директора по научной работе и управлению системой качества исследований, e-mail: zd@ukhin.org.ua

²Дроздник Игорь Давидович, канд. техн. наук, с.н.с., зав. угольным отделом (УО), e-mail: yo@ukhin.org.ua

³Кафтан Юрий Степанович, канд. техн. наук, с.н.с., ведущий научн. сотр. УО, e-mail: yo@ukhin.org.ua

⁴Десна Наталья Анатольевна, канд. техн. наук, и.о. зам. зав. УО, e-mail: desnana@ukr.net

⁵Кошкар Денис Анатольевич, генеральный директор, e-mail: Denis.Koshkarov@evraz.com

⁶Горбуля Алексей Петрович, главный инженер, e-mail: Aleksey.Gorbulya@evraz.com

⁷Соловьев Евгений Леонидович, гл. специалист, e-mail: Evgeny.Soloviev@evraz.com

Показана возможность получения брикетов из угольных шихт и концентратов с использованием в качестве связующего каменноугольной смолы; смеси смолы с кислой смолкой цеха улавливания, полимерами бензольного отделения, смол и масел биохимустановки в соотношении 50:20:20:10; а также отходов из накопителя и термопласта.

Брикетируют 20 % общей шихты или входящих в эти шихты компонентов. Количество добавки к брикетизируемой части составляло 5 % при использовании каменноугольной смолы и 8 % при использовании остальных добавок. Давление прессования составило 200 атм. Плотность брикетов была равна 1019 кг/м³. Прочность брикетов на сбрасывание невысокая. Брикеты сохраняли свою форму и размеры только после одного-двух сбрасываний с высоты 1,5 м.

Добавка смолы или смеси смолы с другими продуктами к брикетизируемой части практически не изменяет технологических свойств частично брикетированных шихт. Добавка отходов из накопителя несколько повышает содержание серы и выход летучих веществ из частично брикетированной шихты. К повышению выхода летучих веществ приводит также добавка термопласта. Отсутствие заметных изменений технологических свойств частично брикетированных шихт предопределяет положительное влияние на их коксуюемость только повышения насыпной плотности за счет присутствия брикетов в шихте.

Ключевые слова: коксохимическое производство, углеводородные продукты, термопласт, угольные концентраты, угольная шихта, брикетирование, прочность брикетов, свойства частично брикетированных шихт.

В настоящее время начинает возрождаться интерес к использованию технологии частичного брикетирования шихты, позволяющей либо улучшить прочностные характеристики металлургического кокса, либо квалифицированно решить вопрос утилизации неликвидных продуктов коксохимического производства. К числу углеводородных продуктов коксохимического производства, которые могут быть использованы в качестве связующего

* Автор для переписки

для брикетирования, могут быть отнесены каменноугольная смола, пек, фусы, кислая смолка цехов улавливания и ректификации, полимеры бензольного отделения, смолы и масла биохимической установки, а также ряд малотоннажных отходов, образующихся при очистке емкостей для хранения смол и др.

Следует отметить, что имеется ряд работ, посвященных вопросу использования углеводородных продуктов коксохимического производства в качестве связующего для частичного брикетирования шихты. Так в работе [1] в качестве связующих добавок к шихте Карагандинского меткомбината были использованы фусы, кислая смолка и их смесь в соотношении 1:1. Количество брикетов составило 22 % от шихты. Для получения брикетов использовали лабораторный пресс. Давление прессования составляло 60 МПа. Количество связующего к общей шихте было равно 1 и 5 %. Коксование в лабораторной печи частично брикетированных шихт показало заметное улучшение показателей дробимости и, особенно, истираемости продукта сравнительно с базовой шихтой. Максимальный эффект был получен при использовании в качестве добавки смеси фусов и кислой смолки в соотношении 1:1.

Результаты работы [2] также показали эффект улучшения показателей качества кокса при использовании в качестве добавок фусов, кислой смолки и их смеси 1:1, но уже для шихты Баглейского КХЗ.

В работе [3] опытно-промышленными коксованиями доказана возможность использования в качестве связующего для частичного брикетирования каменноугольной смолы, фусов, полимеров бензольного отделения, смол и масел после очистки сточных вод на биохимической установке. Количество добавки составило 7-8 % от брикетируемой части шихты. Качество кокса из частично брикетированных шихт с указанными добавками не ухудшилось по сравнению с коксом из производственной шихты.

Всего за период 1992-1993 гг. на установке по брикетированию Криворожского КХЗ было произведено 565 тыс. т брикетов с использованием добавок в количестве 20 тыс. т.

Авторы работы [4] использовали в качестве добавок при брикетировании части шихты и отдельных ее компонентов фусы, кислую смолку, полимеры бензольного отделения и их смеси.

Частичное брикетирование шихты с участием указанных добавок осуществляется на постоянной основе в экструдере производительностью 5 т брикетов в час. Брикеты в дальнейшем присаживаются к готовой шихте.

С учетом вышеизложенного, нами в качестве связующих добавок были выбраны: смола каменноугольная, кислая смолка сульфатного отделения (КСУ), полимеры бензольного отделения (ПБО), смолы и масла био-

химустановки (СМБХУ). Кроме указанных продуктов, по просьбе ЧАО «ЕВРАЗ Южжокс» была отобрана проба отходов коксохимического производства из накопителя, принадлежащего заводу.

В связи с тем, что ресурсы связующих, полученных в результате переработки нефти и ее продуктов, практически отсутствуют в Украине, было принято решение испытать в качестве добавки термопласт марки ЗСВ. Термопласт ЗСВ представляет собой водный раствор смеси натриевых и полиалкеленоксидных производных полиметиленафталинсульфокислот и производных гликозидов. Он является связующей добавкой при производстве металлургических брикетов различного назначения и обладает рядом свойств, которые дают основание считать возможным его использование в качестве добавки при брикетировании [5].

Для проведения работы нами были проведены комплексные исследования 7 проб угольных концентратов, входящих в сырьевую базу ЧАО «ЕВРАЗ Южжокс». Наименования угольных концентратов, их марочная принадлежность в соответствии с удостоверениями, а также технологические свойства и петрографические характеристики представлены в таблицах 1 и 2. Анализ приведенных в табл. 1 данных показывает, что представленные угольные концентраты преимущественно неокислены, а показатель окисленности Δt не превышает величины 6 °С (определение проводили в соответствии с ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення та ступеня окиснення»). Исключением является уголь ОФ «Распадская» марки ОС (показатель Δt составляет 10 °С).

Зольность изученных углей колеблется в пределах 6,9-9,0 %. Содержание серы невысокое и изменяется в интервале значений 0,45-0,74 %. Выход летучих веществ и толщина пластического слоя соответствуют указанной в удостоверении марочной принадлежности.

Петрографический состав углей заметно различается. Так, угли ОФ «Абашевская», ОФ «Щедрухинская», ОФ «Распадская» и шахты Усковская марки ГЖ являются петрографически однородными. Содержание микрокомпонентов группы витринита у них составляет 85 – 91 %, а содержание мацералов группы инертинита 8-12 %. В то же время коксовый уголь «Польша-50» и угли ОФ «Распадская» марок КС и ОС имеют низкое содержание витринита в пределах 53-59 % и очень высокое содержание мацералов группы инертинита – 38-47 %. Средний произвольный показатель отражения витринита всех углей, кроме угля ОФ «Распадская» марки ОС, соответствует нормируемым значениям для соответствующих марок углей.

В рефлектограммах витринита исследованных углей, кроме углей марок КС и ОС ОФ «Распадская», присутствуют составляющие двух или трех смежных стадий метаморфизма, причем содержание одной из

стадий, как правило, превалирует и составляет от 67 до 92 %, что свидетельствует об однородности мацералов группы витринита. В то же время в витрините углей марок КС и ОС ОФ «Распадская» в заметных количествах содержатся составляющие, резко различающиеся по стадии метаморфизма, что свидетельствует о засорении их углями других марок.

Подводя итоги рассмотрения результатов исследования технологических свойств и петрографических характеристик исследованных углей, можно констатировать, что сырьевая база завода включает ряд петрографически неоднородных углей с повышенным содержанием неспекающихся мацералов группы инертнита и окисленный уголь ОФ «Распадская» марки ОС.

Таблица 1

Технологические свойства угольных концентратов

Наименование пробы	Марка угля по удостоверению	Технический анализ, %					Пластометрические показатели, мм		Показатель окисленности $\Delta t, ^\circ\text{C}$
		W^a	A^d	S_t^d	V^d	V^{daf}	x	y	
ОФ «Абашевская»	ГЖ	1,7	6,9	0,44	35,0	37,6	30	15	1
Ш. Усковская, отсев	ГЖ	2,4	8,0	0,41	35,3	38,3	34	14	3
ОФ «Распадская»	ГЖ	1,6	8,1	0,57	33,8	36,8	33	17	3
ОФ «Щедрухинская»	Ж	1,3	6,9	0,74	32,6	35,0	1	32	2
Польша-50	К	0,9	7,6	0,53	21,6	23,1	18	12	6
ОФ «Распадская»	КС	1,4	9,0	0,45	15,9	17,5	21	9	6
ОФ «Распадская»	ОС	1,9	8,2	0,56	18,7	20,3	33	9	10

Таблица 2

Петрографические характеристики угольных концентратов

Наименование пробы	Марка угля по удостоверению	Петрографический состав (без минеральных примесей), %					Средний произвольный показатель отражения витринита, % R_o	Стадии метаморфизма витринита, %					
								0,50-0,79	0,80-0,89	0,90-1,19	1,20-1,49	1,50-1,69	1,70-2,59
		Марки угля, условно соответствующие стадиям метаморфизма витринита						ДГ+Г	ГЖО+ГЖ	Ж	К	ОС	Т/А
		Vt	Sv	I	L	Σ ОК							
ОФ «Абашевская»	ГЖ	87	0	11	2	11	0,76	77	23	0	0	0	0
Ш. Усковская, отсев	ГЖ	90	0	9	1	9	0,73	92	8	0	0	0	0
ОФ «Распадская»	ГЖ	85	0	12	3	12	0,79	59	34	7	0	0	0
ОФ «Щедрухинская»	Ж	91	0	8	1	8	0,87	10	67	23	0	0	0
Польша-50	К	59	1	37	3	38	1,23	0	6	13	81	0	0
ОФ «Распадская»	КС	53	2	45	0	47	1,40	0	3	7	66	24	0
ОФ «Распадская»	ОС	59	0	41	0	41	1,23	2	5	23	70	0	0

Таблица 3

Физико-химические характеристики продуктов как связующего для брикетирования шихты

Показатель, единица измерения	Наименование продукта (№ пробы)					
	Смола к/у	ПБО	КСУ	Смолы и масла БХУ	Отходы из накопителя	Термопласт
Внешний вид	Вязкая темная жидкость с характерным запахом	Вязкая темная жидкость с характерным запахом	Твердая масса черного цвета	Подвижная темная жидкость с характерным запахом	Вязкая темная жидкость с характерным запахом	Жидкость коричневого цвета со специфическим запахом, характерным для веществ растительного происхождения
Массовая доля воды, %	29,7	0,3	7,6	84,8	33,6	49,3
Массовая доля водорастворимых соединений (ВРС), %	-	-	13,0	1,5	38,8	96,2 (49,1 на водное состояние)
Кислотность (на серную кислоту), %	-	-	1,65	-	12,8	-
Массовая доля серы*, %	0,54/0,77 ^{б/в}	0,66/-	5,01/5,44 ^{б/в}	0,85/5,7 ^{б/в}	0,76/1,15 ^{б/в}	Не обнаружено
pH водной вытяжки	8,01	4,46	2,02	8,00	1,57	5,56
Зольность, %	1,15	0,3	0,25	8,4	4,9	8,5
Массовая доля ионов натрия, %	-	-	-	-	0,7	0,65
Массовая доля летучих веществ, %	83,41	79,59	63,16	97,78	80,0	87,84
Вязкость условная, с, С ¹⁰ ₃₀	5,9	5,9	При 30°C твердое**	1,08	При 30°C не текучее	2

*В числителе дроби указана массовая доля серы, рассчитанная без учета содержания воды, в знаменателе – на безводное состояние продукта.

**КСУ начинает размягчаться при 45°C, становится более мягкой в промежутке температур 55-65°C, разжижается при 70-80°C.

Для получения брикетов из угольной шихты с использованием коксохимического связующего в качестве последнего использовались продукты, наименования которых и качественные характеристики представлены в табл. 3. Указанные в табл. 3 добавки были проанализированы по наиболее важным физико-химическим показателям, влияющим на прочность угольных брикетов и технологические параметры процесса коксования, а именно: массовая доля воды, водорастворимых соединений (ВРС), серы и ионов натрия, выход летучих веществ, кислотность, зольность, pH водной вытяжки, вязкость условная.

Как видно из данных табл. 3, большинство продуктов имеет значительное содержание воды (29,7-84,8 %). Кислотность характерна для КСУ и отходов из накопителя (pH водной вытяжки 1,57-2,02). Зольность продуктов невысокая, максимальное значение ее у смол и

масел БХУ, отходов из накопителя и термопласта (4,9-8,5 %).

Вязкость условную определяли по ГОСТ 11503-74 «Битумы нефтяные. Метод определения условной вязкости» при температуре 30°C и отверстию цилиндра вискозиметра диаметром 10 мм. При указанных условиях удалось измерить вязкость лишь для четырех продуктов: смолы каменноугольной, ПБО, смол и масел БХУ и термопласта. Кислая смолка улавливания при температуре окружающей среды твердая, при нагревании до температуры 30 °C не расплавляется. Как показали исследования, она начинает размягчаться при температуре 45 °C и становится текучей при температуре 75 °C. Поэтому условную вязкость измерить не представлялось возможным. Отходы из накопителя при температуре 30 °C имели очень высокую вязкость, поэтому результат не получен. Необходимо отметить, что

отходы из накопителя не обладают постоянными характеристиками качественных показателей и при повторных отборах проб значения не воспроизводятся.

С учетом результатов исследования, в качестве связующего для получения угольных брикетов использовали поочередно 4 продукта:

- смола каменноугольная (КУС);
- отходы из накопителя;
- смесь, состоящая из, % по массе: КУС – 50; ПБО – 20; КСУ – 20; смол и масел БХУ – 10;
- термопласт.

Содержание добавки КУС в брикетируемой части шихты было принято на уровне 5 %, а трех остальных добавок – 8 %. Брикетированию подвергали 20 % угольной шихты.

Угольную шихту или смесь отдельных компонентов, входящих в шихту, измельчали до содержания класса 3-0 мм, равного 80 %. Затем шихту или смесь отдельных компонентов расстилали на противне тонким слоем и наносили связующее методом распыливания, после чего перетирали угольный материал со связующим для равномерного распределения последнего в объеме пробы.

Полученную обмасленную шихту или смесь углей подвергали брикетированию на лабораторном прессе при давлении 20 МПа. К сожалению, повысить давление прессования свыше 20 МПа на лабораторном прес-

се не представляется возможным. В связи с этим отсутствовала возможность повысить в случае необходимости прочность получаемых брикетов. Полученные брикеты имели диаметр 50 мм, а высота их составляла 10 мм. Разовая загрузка в пресс-форму была равна 20 г. Таким образом, плотность брикетов составила 1019 кг/м³.

При применении метода брикетирования были использованы два различных подхода.

Первый – брикетирование 20 % общей шихты, смешение полученных брикетов с остальной шихтой и коксование этой смеси.

Второй – брикетирование 20 % малометаморфизованных и слабоспекающихся углей высокой стадии метаморфизма, входящих в состав общей шихты, смешение брикетов с оставшейся частью компонентов шихты и коксование этой смеси.

Сравнительно невысокое (20 %) количество угольного материала, идущее на брикетирование, обусловлено весьма ограниченным количеством углеводородсодержащих отходов коксохимического производства.

Для проведения исследований были приняты два состава угольных шихт (табл. 4), в которых использовали угли, входящие на постоянной основе в сырьевую базу завода. Результаты исследования указанных углей приведены в табл. 1-2.

Таблица 4

Марочный состав опытных угольных шихт

Марка	Состав шихты, %	
	В-1	В-2
ГЖ + Ж	51	51
К + ОС	37	22
КС	12	27

Технологические свойства и петрографические характеристики опытных шихт приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Технологические свойства опытных угольных шихт

Вариант шихты	Технический анализ, %					Пластометрические показатели, мм		Индекс основности, ед.
	W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^d	V ^{daf}	x	y	
1	1,6	7,6	0,52	26,6	28,7	25	15	3,37
2	1,1	8,3	0,56	25,4	27,8	27	16	3,75

Как видно из данных, приведенных в табл. 6, шихты характеризуются повышенным содержанием неспекающихся мацералов группы инертинита, которое составляет 25-27 %. В рефлектограммах витринита рассматриваемых шихт содержится повышенное количество (48-50 %) малометаморфизованных составляющих (R₀ < 0,9 %), по стадии метаморфизма соответствующих углям марок ДГ, Г, ГЖО и ГЖ. Содержание составляющих витринита, по стадиям метаморфизма

соответствующих углям марки Ж, крайне мало и равно 12 %. Содержание составляющих витринита, соответствующих углям марки К, составляет 34-35 %. В витрините указанных шихт практически отсутствуют составляющие, по стадии метаморфизма соответствующие углям марки ОС (3-6 %).

Таким образом, вышеизложенное дает основание полагать, что для получения высококачественного металлургического кокса из опытных шихт необходимы

дополнительные технологические приемы подготовки их к коксованию. В связи с этим использование метода частичного брикетирования шихт со связующим, как

показали проведенные ранее исследования, должно способствовать улучшению прочности получаемого кокса по дробимости и истираемости.

Таблица 6

Петрографическая характеристика опытных угольных шихт

Вариант шихты	Петрографический состав (без минеральных примесей), %					Средний производный показатель отражения витринита, %	Стадии метаморфизма витринита, %					
							0,50-0,79	0,80-0,89	0,90-1,19	1,20-1,49	1,50-1,69	1,70-2,59
	Vt	Sv	I	L	Σ ОК	R _o	Марки угля, условно соответствующие стадиям метаморфизма витринита					
						ДГ+Г	ГЖО+ГЖ	Ж	К	ОС	Т/А	
1	73	0	25	2	25	1,03	30	20	12	35	3	0
2	72	1	26	2	27	1,10	24	24	12	34	6	0

В табл. 7 приведены данные о технологических свойствах брикетов из смеси угольных шихт вариантов 1 и 2 с углеводородными добавками.

Как видно из приведенных данных, зольность брикетов практически сохраняется на уровне этого показателя у исходных шихт. Содержание серы в брикетах при использовании в качестве углеводородной добавки

смеси продуктов КУС, ПБО, КСУ и СМБХУ и отходов из накопителя заметно повышается, сравнительно с ее содержанием в опытных шихтах. В случае использования в качестве добавки каменноугольной смолы и термопласта величина содержания серы остается такой же, как и в исходных шихтах.

Таблица 7

Технологические свойства брикетов из смеси угольных шихт и углеводородных добавок

Вариант шихты (вид связующего для брикетов)	Технический анализ, %				Пластометрические показатели, мм	
	A ^d	S _t ^d	V ^d	V ^{daf}	x	y
1 a (смола)	8,0	0,51	27,8	30,3	39	15
1 b (смесь)	7,7	0,75	29,4	31,9	25	15
1 c (накопитель)	7,7	1,18	29,3	31,7	37	14
1 d (термопласт)	8,0	0,48	30,7	33,4	36	14
2 a (смола)	8,5	0,56	27,6	30,3	31	16
2 b (смесь)	8,4	0,73	27,9	30,5	24	15
2 c (накопитель)	8,3	1,21	28,3	30,7	28	14
2 d (термопласт)	8,5	0,57	29,1	31,8	35	14

Толщина пластического слоя шихт мало изменяется при добавлении углеводородных добавок КУС и смеси КУС, ПБО, КСУ и СМБХУ. В тоже время добавки отходов из накопителя и термопласта снижают толщину пластического слоя опытных шихт на незначительную величину 1-2 мм.

С учетом приведенных выше данных о свойствах шихты и брикетов из шихты с углеводородными добавками были рассчитаны показатели технологических свойств смеси, включающей 80 % опытных шихт и 20 % угольных брикетов из этих шихт (табл. 8). Анализи-

руя полученные данные, можно отметить, что показатели технологических свойств частично брикетированных шихт мало изменились сравнительно с исходными шихтами.

Можно отметить при этом, что в шихтах с брикетами несколько вырос выход летучих веществ на величину от 0,3 до 0,9 % в зависимости от использованной добавки. Кроме того, в вариантах шихт с использованием в качестве добавки отходов из накопителя, содержание серы возросло на 0,13 %.

Таблица 8

Технологические свойства опытных шихт с 20 % брикетов

Вариант шихты	Технический анализ, %				Толщина пластического слоя, мм
	A ^d	S _t ^d	V ^d	V ^{daf}	
1 a	7,7	0,52	26,8	29,0	15
1 b	7,6	0,57	27,1	29,3	15
1 c	7,6	0,65	27,1	29,3	15
1 d	7,7	0,51	27,4	29,6	15
2 a	8,3	0,56	25,8	28,2	16
2 b	8,3	0,60	25,9	28,2	16
2 c	8,3	0,69	26,0	28,4	15
2 d	8,3	0,56	26,1	28,5	15

Таким образом, использованные углеводородные добавки в отдельных случаях несколько ухудшили технологические свойства частично брикетированных шихт, но не настолько, чтобы заметно изменить в худшую сторону получаемый из этих шихт кокс. В связи с этим ожидаемый положительный эффект от улучшения прочностных характеристик кокса может быть отнесен только за счет улучшения контакта деструктурирующих зерен и установления между ними прочных химических и физико-химических связей при брикетировании, которое обуславливает прежде всего повышение насыпной плотности шихты и обмасливание поверхности контактирующих зерен остаточного угольного материала.

В табл. 9 приведены данные о прочности угольных брикетов, которая определялась в соответствии с ГОСТ 21289-75 «Брикеты угольные. Методы физических испытаний» путем 4-х кратного сбрасывания на металлическую плиту с высоты 1,5 м. Прочность брикетов оценивали в процентах по отношению оставшихся после сбрасывания брикетов к их исходному количеству. Учитывая, что получаемые брикеты не будут отгружаться другим потребителям, т.е. подвергаться перегрузкам, а будут использоваться непосредственно в месте их получения в углеподготовительном цехе, определяли количество целых брикетов после каждого сбрасывания с высоты 1,5 м.

Таблица 9

Прочность угольных брикетов на сбрасывание, %

Количество сбрасываний с высоты 1,5 м	Вариант, %							
	1 a	1 b	1 c	1 d	2 a	2 b	2 c	2 d
-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1	92,5	85,2	98,8	83,1	98,0	88,6	99,4	91,8
2	70,9	40,0	97,9	53,2	78,4	45,6	98,8	50,3
3	35,9	21,7	93,2	33,5	42,2	25,4	90,9	31,6
4	12,2	11,0	62,3	18,9	20,9	12,1	80,0	11,4

Приведенные в табл. 9 данные указывают на то, что наиболее прочные брикеты получены при использовании в качестве связующего отходов из накопителя. По нашему мнению, в отходах из накопителя в преобладающем количестве присутствует кислая смола цеха улавливания, которая при 30 °С нетекуча. В связи с этим, для введения отходов в шихту в жидком виде их необходимо нагреть до температуры 70-80 °С, при которой начинается активная полимеризация соединений, входящих в кислую смолку, что способствует повышению прочности брикетов.

Принято считать, что количество целых брикетов после 4-х кратного сбрасывания с высоты 1,5 м должно

составлять ≥ 90 %. В этом случае брикеты могут подвергаться транспортированию и перегрузкам в качестве товарного продукта.

Брикеты вариантов 1c и 2c сохраняют требуемую прочность после 3-х сбрасываний. Брикеты с остальными связующими значительно менее прочные, чем указанные выше. Все они сохраняют требуемую или близкую к ней прочность только после одного сбрасывания. После второго сбрасывания целых брикетов остается около половины. Дальнейшее сбрасывание вплоть до 4 приводит практически к полному разрушению брикетов и превращению их в брикетную крошку,

которая также имеет повышенную плотность сравнительно с измельченной шихтой.

Как уже указывалось выше, были испытаны два способа брикетирования. Первый способ был использован для брикетирования части общей шихты вариантов 1 и 2. Второй способ – это брикетирование части (20 %) малометаморфизованных и слабоспекающихся углей высокой стадии метаморфизма, входящих в состав общей шихты варианта 2.

Оценка влияния брикетирования части общей шихты на технологические свойства, как той части шихты,

которая подвергается брикетированию, так и свойства смеси 20 % брикетов и 80 % оставшейся шихты, была приведена ранее. Ниже приводятся результаты брикетирования отдельных компонентов шихты варианта № 2. Состав брикетируемой и вмещающей части приведен в табл. 10.

В брикетируемой смеси содержится 50 % мало метаморфизованного угля ОФ Распадская (марка ГЖ) и 50 % (по 25 % каждого) слабоспекающихся высоко метаморфизованных углей марок КС и ОС ОФ Распадская (табл. 10).

Таблица 10

Марочный состав брикетируемой, вмещающей и общей шихт

Марка угля	Брикетируемая часть, %	Вмещающая часть, %	Общая шихта, %
ГЖ +Ж	10,0	41,0	51,0
К + ОС	5,0	17,0	22,0
КС	5,0	22,0	27,0
Всего	20,0	80,0	100,0

Технологические свойства и петрографические характеристики брикетируемой и вмещающей частей

шихты, а также общей шихты вариант 2, приведены в табл. 11 и 12.

Таблица 11

Технологические свойства брикетируемой, вмещающей частей и общей шихты

Смесь углей	Технический анализ, %				Пластометрические показатели, мм	
	A ^d	S _t ^d	V ^d	V ^{daf}	x	y
Брикетируемая часть	8,4	0,46	25,9	28,3	31	14
Вмещающая часть	8,1	0,56	25,7	28,0	22	17
Общая шихта вариант 2	8,3	0,54	25,8	28,1	27	16

Как видно из данных табл. 11 и 12, дифференциация общей шихты на вмещающую и брикетируемую части не привела к резкому различию свойств составляющих общую шихту частей. Такие технологические свойства, как зольность, содержание серы и выход летучих веществ обеих частей весьма близки. В тоже время показатель толщины пластического слоя брикетируемой

части (y = 14 мм) заметно ниже, чем у вмещающей части (y = 17 мм). Петрографические характеристики у обеих частей шихты практически не различаются.

Определяли изменение технологических свойств брикетов из компонентов шихты после добавления углеводородных добавок (табл. 13).

Таблица 12

Петрографические характеристики опытных угольных шихт

Смесь углей	Петрографический состав (без минеральных примесей), %					Средний произвольный показатель отражения витринита, %	Стадии метаморфизма витринита, %					
							0,50-0,79	0,80-0,89	0,90-1,19	1,20-1,49	1,50-1,69	1,70-2,59
	Vt	Sv	I	L	Σ ОК	R ₀	Марки угля, условно соответствующие стадиям метаморфизма витринита					
							ДГ+Г	ГЖО+ГЖ	Ж	К	ОС	Т/А
Брикетируемая часть	70	1	27	2	28	1,05	30	19	11	34	6	0
Вмещающая часть	72	1	26	1	27	1,07	22	25	12	35	6	0
Общая шихта вариант 2	71	1	26	2	27	1,06	24	24	12	34	6	0

Анализ данных табл. 13 показывает, что зольность брикетов при добавке углеводородного связующего несколько повышается. Содержание серы при добавке смеси и материала из накопителя резко возрастает сравнительно с исходным содержанием серы в брике-

тируемой части. Так, в исходной брикетируемой части содержание серы составляло 0,46 %, а после добавки смеси и материала из накопителя оно повысилось до значений, равных 0,73 и 1,17 %.

Таблица 13

Технологические свойства брикетов из части компонентов шихты

Брикеты из компонентов шихты вариант 2 (вид связующего)	Технический анализ, %				Пластометрические показатели, мм	
	A ^d	S _t ^d	V ^d	V ^{daf}	x	y
2 e (смола)	9,1	0,48	27,1	29,8	32	17
2 f (смесь)	8,6	0,73	27,6	30,2	31	17
2 g (накопитель)	8,7	1,17	27,9	30,5	34	14
2 h (термопласт)	9,1	0,59	29,7	31,9	35	14

Заметно возрос выход летучих веществ – от 29,8 до 31,9 % в ряду брикетов с добавкой смолы, смеси смолы, КУС, ПБА, СМБХУ, материала из накопителя и термопласта. В исходной брикетируемой части выход летучих веществ составил 28,3 %. При добавке смолы и смеси, содержащей 50 % смолы, заметно возрастает толщина пластического слоя: с 14 мм у исходной шихты до 17 мм. Добавка материала из накопителя и термопласта не изменяет толщину пластического слоя смеси брикетируемой части и указанных добавок сравнительно с исходным значением этого показателя.

Таким образом, воздействие различных типов добавок неоднозначно сказывается на технологических свойствах брикетируемой части шихты. Однако, учи-

тывая малое количество брикетируемой части шихты, влияние добавок на свойства шихты в целом будет в 5 раз меньше, чем в брикетируемой части.

Расчетные значения показателей технологических свойств базовой шихты и смеси 80 % вмещающей шихты и 20 % брикетируемой шихты со связующими приведены в табл. 14. Как и прогнозировалось, влияние разного вида добавок не сказалось на зольности и содержании серы (кроме варианта 2 g) опытных шихт. Отмечается устойчивая тенденция роста выхода летучих веществ из опытных шихт. Если в вариантах 2e, 2f и 2g это увеличение незначительно ($\Delta = 0,3-0,5\%$), то в шихте варианта 2h оно составило значительную величину, равную 1,2 %.

Таблица 14

Технологические свойства базовой и опытных шихт с 20 % брикетов

Вариант шихты	Технический анализ, %				Толщина пластического слоя, мм	
	A ^d	S _t ^d	V ^d	V ^{daf}	y	
2 (базовый)	8,3	0,54	25,8	28,1	16	
2 e	8,5	0,53	26,0	28,4	16	
2 f	8,4	0,58	26,1	28,5	16	
2 g	8,4	0,67	26,2	28,6	15	
2 h	8,5	0,55	26,8	29,3	15	

Толщина пластического слоя у опытных шихт вариантов 2g и 2h на 1 мм ниже, чем у базовой, а у шихт вариантов 2e и 2f величина «у» сохраняется на уровне базовой.

Таким образом, как и в случае использования технологии брикетирования части общей шихты, так и в случае брикетирования отдельных ее компонентов, влияние использованных углеводородных добавок на технологические свойства шихты в целом незначительно. Решающее влияние на свойства кокса, получаемого

из частично брикетированных шихт, будет оказывать улучшение контакта угольных зерен в брикетах и рост насыпной плотности шихты в целом.

В табл. 15 приведены данные о прочности угольных брикетов на сбрасывание по ГОСТ 21289-75. Сравнительный анализ данных табл. 15 и 9 показывает, что брикеты, полученные из смеси отдельных компонентов шихты, характеризуются меньшей прочностью на сбрасывание, чем брикеты из общей шихты.

Прочность угольных брикетов на сбрасывание

Кол-во сбрасываний с высоты 1,5 м	Вариант, %			
	2e	2f	2g	2h
-	100,0	100,0	100,0	100,0
1	91,5	90,1	95,9	82,6
2	75,4	64,5	88,0	44,0
3	50,0	29,8	82,1	19,2
4	33,1	15,0	61,1	10,8

Так, количество целых брикетов, оставшихся после однократного сбрасывания, равно 90 % и более, характерно только для трех вариантов: 2e, 2f и 2g. При дальнейшем сбрасывании количество оставшихся брикетов у всех вариантов ниже 90 %. Объяснением этому может служить тот факт, что в брикетах сосредоточено 50 % малометаморфизованных углей, которые, как известно, характеризуются высокой твердостью и плохой брикетностью.

Выводы

1. Проведенные исследования показали возможность получения брикетов из концентратов и угольных шихт с использованием углеводородсодержащих продуктов коксохимического производства и термопласта в качестве связующего. При давлении прессования 20 МПа были получены брикеты плотностью 1019 кг/м³.

2. Прочность полученных брикетов на сбрасывание невысокая. Брикеты сохраняют свою форму и размеры только после одного-двух сбрасываний с высоты 1,5 м. В дальнейшем при сбрасывании они образуют брикетную крошку. По нашему мнению, брикеты сразу же после получения должны грузиться на ленту подачи шихты на башню с минимальным количеством перегрузок для обеспечения их максимальной сохранности.

3. Использование в качестве связующего смолы или смеси смолы, полимеров бензольного отделения, кислот смолки и смол и масел биохимического отделения практически не изменяет зольность и содержание общей серы частично брикетированных шихт по сравнению с исходными. В то же время добавки отходов из накопителя и термопласта повышают содержание серы и выход летучих веществ из частично брикетированной шихты. Толщина пластического слоя шихт немного повышается при добавлении углеводородных добавок КУС и смеси КУС, ПБО, КСУ и СМБХУ. В тоже время добавки отходов из накопителя и термопласта снижают толщину пластического слоя опытных шихт на незначительную величину 1-2 мм.

4. Выявленные различия технологических свойств частично брикетированных шихт по сравнению с исходными невелики. На конечный результат при коксовании частично брикетированных шихт решающее влияние будут оказывать повышение насыпной массы шихты за счет использования брикетов и улучшения контактов деструктурирующих зерен углей.

Библиографический список

1. Васючков Е.И. Исследование возможности использования отходов коксохимического производства в шихте для коксования / Е.И. Васючков, В.Д. Музычук, Л.А. Журавлева [и др.] // Кокс и химия. – 1985. – № 11. – С. 16-18.
2. Браун Н.В. О возможности использования отходов коксохимического производства в качестве связующего при брикетировании угольной шихты / Н.В. Браун, И.М. Глущенко, Н.И. Панченко, А.Ю. Ивченко // Кокс и химия. – 1986. – № 5. – С. 16-19.
3. Крышень И.Г. Использование установки частичного брикетирования шихты для утилизации отходов коксохимического и прокатного производств / И.Г. Крышень, Э.И. Торяник, А.Г. Старовойт, И.З. Шаптоха // Кокс и химия. – 1996. – № 5. – С. 25-27.
4. Ильяшов М.А. Возможности использования жидких углеводородсодержащих попутных продуктов коксования в качестве связующего при брикетировании угольной шихты / М.А. Ильяшов, И.В. Золотарев, В.А. Тамко [и др.] // Углехимический журнал. – 2012. – № 5-6. – с. 71-79.
5. Кийк А.А. Внедрение полимерных связующих в производство металлургических брикетов / А.А. Кийк, С.В. Маркова, И.В. Кормина // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2013. – № 57 (1030). – С. 31-37.

Рукопись поступила в редакцию 10.12.2017

DETERMINATION OF THE EFFICIENCY OF THE USE OF HYDROCARBON PRODUCTS OF COKING AND ORGANIC SYNTHESIS AS A BINDER FOR BRIQUETTING OF THE PART OF COAL BLEND OR ITS COMPONENTS. Report 1. Obtaining of the briquettes from coal blends and concentrates using various types of hydrocarbon additives. Determination of the quality of coal briquettes and partially briquetted blends.

© A.L. Borisenko, PhD in technical sciences, I.D. Drozdник, PhD in technical sciences, Yu.S. Kaftan, PhD in technical sciences, N.A. Desna, PhD in technical sciences (SE "UKHIN"), D.A. Koshkarov, A.P. Gorbulya, E.L. Soloviev (PrJSC "YEVRAZ YUZHOKKS")

The possibility has been considered of obtaining briquettes from coal blends and concentrates using as a binders the coal tar, mix of tar with acidic tars, polymers of benzene department, tars and oils from the biochemical plant in a ratio of 50:20:20:10, as well as thermoplastic and waste from the storage tank.

It has been briquetted 20 % of the coal blend or some components of blend. The amount of additive to the briquetted part was 5 % when using coal tar and 8 % when using other additives. The pressing pressure was 200 atm. The density of the briquettes was 1019 kg/m³. The strength of briquettes to drop has been quite low. Briquettes retained their shape and dimensions only after one or two drops from a height of 1.5 m.

The addition of the coal tar or a mix of the coal tar with other products to the briquetted part practically does not change the technological properties of the partially briquetted coal blend. The addition of waste from the storage tank slightly increases the sulfur content and the volatile matters yield of the partially briquetted blend. An increasing of the yield of volatile matters is also caused with the addition of a thermoplastic. The absence of noticeable changes in the technological properties of partially briquetted blend determines the positive effect of partially briquetting on coking ability only due to the increasing of the bulk density of the coal blend because of the presence of briquettes.

Keywords: hydrocarbon products of coking, thermoplastic, coal concentrates, coal blend, briquetting, properties of briquettes, strength, properties of partially briquetted blends.

ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ПРОДУКТІВ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА І ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ ЯК СПОЛУЧНИКА ДЛЯ БРИКЕТУВАННЯ ЧАСТИНИ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ АБО ЇЇ КОМПОНЕНТІВ. Повідомлення 1. Отримання брикетів з вугільних шихт і концентратів з використанням різних видів вуглеводневих добавок. Визначення якості вугільних брикетів і частково брикетованих шихт.

© А.Л. Борисенко, к.т.н., І.Д. Дроздник, к.т.н., Ю.С. Кафтан, к.т.н., Н.А. Десна, к.т.н. (ДП "УКХІН"), Д.А. Кошкарів, А.П. Горбуля, Е.Л. Соловійов (ПрАТ "ЄВРАЗ ЮЖКОКС")

Показано можливість отримання брикетів з вугільних шихт і концентратів з використанням в якості зв'язуючого кам'яновугільної смоли; суміші смоли з кислою смолкою цеху уловлювання, полімерами бензолного відділення, смол і олів біохімічної установки в співвідношенні 50:20:20:10; а також відходів з накопичувача і термопласту.

Брикетували 20 % загальної шихти або її компонентів. Кількість добавки до частини, яку брикетували, становила 5 % при використанні кам'яновугільної смоли і 8 % – при використанні інших добавок. Тиск пресування складав 200 атм. Щільність брикетів дорівнювала 1019 кг/м³. Міцність брикетів на скидання невисока. Брикети зберігали свою форму і розміри тільки після одного-двох скидань з висоти 1,5 м.

Добавка смоли або суміші смоли з іншими продуктами практично не змінює технологічних властивостей частково брикетованих шихт. Добавка відходів з накопичувача децю підвищує вміст сірки і вихід летючих речовин з частково брикетованої шихти. До підвищення виходу летких речовин призводить також добавка термопласту. Відсутність помітних змін технологічних властивостей частково брикетованих шихт зумовлює позитивний вплив на їх коксованість тільки за рахунок підвищення насипної маси внаслідок присутності брикетів в шихті.

Ключові слова: коксохімічне виробництво, вуглеводневі продукти, термопласт, вугільні концентрати, вугільна шихта, брикетування, міцність брикетів, властивості частково брикетованих шихт.

ДОСЛІДЖЕННЯ МАСЛЯНОЇ АГРЕГАЦІЇ КОКСІВНОГО ВУГІЛЛЯ

© *В.С. Білецький¹*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*П.В. Сергєєв²*Донецький національний технічний університет, 85300, м. Покровськ Донецької обл., пл. Шибанкова, 2, Україна*¹ Білецький Володимир Стефанович, доктор техн. наук, проф., проф. кафедри видобування нафти, газу та конденсату, e-mail: biletsk@i.ua² Сергєєв Павло Всеволодович, доктор техн. наук, проф.

Експериментально показано, що масляна агломерація вугілля покращує коксівні властивості шихти. Процес масляної агрегації застосовувався для збагачення і зневоднення коксівного вугілля на Губахінському і Авдіївському коксохімічних заводах.

Методом планування експерименту із застосуванням ротатбельного центрально-композиційного плану експерименту другого порядку встановлено залежність крупності вуглемасляних агрегатів від витрат масла-зв'язуючого, густини гідросуміші та тривалості перемішування. Встановлено, що в процесі масляної агломерації вугілля марки Г вплив досліджуваних факторів на діаметр гранул за значимістю має таку послідовність: витрати зв'язуючого, тривалість агітації пульси, швидкість обертання вала імпелера мішалки-агітатора.

Одержана математична модель процесу масляної агломерації коксівного вугілля марки Г може бути використана для поглибленого дослідження впливу на процес обраних факторів, а також визначення режимних параметрів, що забезпечують задану крупність вуглемасляних агрегатів.

Ключові слова: коксівне вугілля, масляна агломерація, планування експерименту, математичне моделювання.

Постановка проблеми. Лабораторні, напівпромислові та промислові дані, одержані рядом авторів, свідчать про загальну тенденцію покращення коксівних властивостей шихти після її масляної агрегації. Процес масляної агрегації застосовувався для збагачення і зневоднення коксівного вугілля на Губахінському і Авдіївському коксохімічних заводах. Зокрема, авторами [1-11] зафіксовано підвищення якості коксу за структурною міцністю і зольністю, збільшення виходу рідких продуктів коксування та продуктивності коксової печі. В Україні ці дослідження проведені А. Гребенюком, В. Білецьким, І. Дідовцем, Т. Джакелі, С. Устиновською, А. Єлішевичем та ін. Зокрема, було проведено дослідження коксівних властивостей вугільної шихти (крупність 0-6 мм; $A^d = 8,2\%$; $V^{daf} = 26,0\%$; $W_t^f = 7\%$) після її гідротранспортування на відстань 450 км. Показано, що масляна агломерація практично нівелює негативний вплив гідравлічного транспортування на коксівні властивості вугілля. Вихідна шихта, агломерована (витрати зв'язуючого $Q_{зв} = 2,5\%$ за масою, мазут М100) та неагломерована шихта після гідротранспортування в турбулентному режимі зі швидкістю $V = 1,4-1,7$ м/с ($pH = 7,7$; тиск у трубопроводі $2 \cdot 10^5$ Па; температура середовища $t_c = 18-25$ °С) зневоднювалася в центрифугі НОГШ - 325, просушувалася до вологості 7% і піддавалася ящичному коксуванню в камері коксування промислової батареї (Донецький коксохімічний завод). Результати дослідження (табл. 1) показують значне погіршення якості коксу після гідротранспортування неагломерованої шихти. Масляна агломерація шихти в зменшує цей вплив. Зокрема, за показниками М25 та М10 кокс з агломерованої шихти краще за вихідний.

За кордоном, Н. Брауном, Г. Рігбі та Т. Калькоттом проведено ґрунтовне дослідження коксівних властивостей вугілля, котре вилучали з гідротранспортованої суспензії методом масляної агломерації [12]. Отримані результати свідчать, що технологія селективної масляної агломерації гідравлічно транспортованого вугілля крім економії коштів на транспортування і збагачення дозволяє на 16% збільшити вихід доменного коксу за рахунок: більш

* Автор для листування

високого виходу збагаченого вугілля на 1 т рядового; більш високого виходу коксу із агломерату; зниження виходу коксового дріб'язку внаслідок збільшення

міцності коксу. При цьому рекомендується застосовувати масляні реагенти, збагачені конденсованими ароматичними вуглеводнями [13].

Таблиця 1

Показники якості коксу, отриманого в результаті ящичного коксування шихт

Об'єкт дослідження	Дробимість M25	Стираність M10	$W_r, \%$	A^d	Густина дійсна, г/см ³	Пористість, %
Вихідна шихта	87,0	6,0	2,43	12,10	1,66	35,20
Шихта після гідро-транспортування: – неагломерована	82,8	6,8	1,10	12,75	1,80	43,80
– агломерована	93,0	3,9	0,97	12,00	1,86	43,40

Сучасний етап дослідження проблеми характерний використанням суміщених технологій, різних методів моделювання і оптимізацією процесів масляної агрегації коксівного вугілля [14-17].

Мета роботи – математичне моделювання процесу масляної агрегації коксівного вугілля.

Виклад основного матеріалу. Як вихідне вугілля прийнято вугілля марки Г шахти ім. Бажанова з $A^d = 10,9 \%$, крупністю 0-200 мкм. Експериментальна область факторного простору: масові витрати зв'язуючого $Q_{зв} = 18-27 \%$ (фактор X_1); густина пульпи $\rho_{вс} = 100-200$ г/дм³ (фактор X_2); тривалість агітації водо-вугле-масляної суміші $\tau_a = 3-13$ хв.

(фактор X_3). Область обрана виходячи з технологічних особливостей вугілля та зв'язуючого, апріорної інформації щодо кінетики процесу та з урахуванням результатів попередніх пробних дослідів. Постійні режимні параметри: температура пульпи (середовища) $t_c = 32$ °C; швидкість обертання імелера мішалки-агітатора $n = 2250$ хв⁻¹; зв'язуюче – композиція брикетину і реагенту ААР-1 в масовій пропорції 1:4. Межі зміни параметрів включають характеристики ряду пульп вуглезбагачувальних фабрик та фугатів в системах магістральних гідротранспортних систем. Досліди рандомізувалися. Довірча імовірність отриманих результатів $p = 0,95$.

Таблиця 2

Матриця планування та результати експериментів

X_1	X_2	X_3	D_c	D_p
-1	-1	-1	0,5	0,417375
1	-1	-1	1,6	1,70415
-1	1	-1	1,8	1,69703
1	1	-1	2,8	2,58381
-1	-1	1	1	1,12933
1	-1	1	4,5	4,51611
-1	1	1	0,9	0,708986
1	1	1	3,5	3,59576
-1,68179	0	0	0,7	0,864616
1,68179	0	0	4,5	4,45823
0	-1,68179	0	1,5	1,41831
0	1,68179	0	1,6	1,80454
0	0	-1,68179	0,7	0,894561
0	0	1,68179	2,5	2,42828
0	0	0	1	1,09649
0	0	0	1,2	1,09649
0	0	0	1,1	1,09649
0	0	0	1,1	1,09649
0	0	0	1,2	1,09649
0	0	0	1	1,09649

При плануванні експерименту застосовано рототабельний центрально-композиційний план експерименту другого порядку, який забезпечує однакову похибку по всьому факторному простору; матриця планування, експериментальні (D_e) та розрахункові (D_p) значення функції відгуку показані в табл. 2. Для розробки плану експерименту та обробки одержаних експериментальних даних використовувалася стандартна комп'ютерна програма Statgraphics 5.1. Всі досліді виконані на стендовій установці, агломератор – імпелерна мішалка з робочим об'ємом агітації пульпи 1 л.

Одержаний поліном для функції відгуку – середнього діаметра вугільно-масляних агломератів D з урахуванням значущості коефіцієнтів моделі (див. рис. 1) має вигляд:

$$D = 1,09649 + 1,06839 \cdot X_1 + 0,114827 \cdot X_2 + 0,455978 \cdot X_3 + 0,55329 \cdot X_1^2 + 0,5 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,182057 \cdot X_2^2 - 0,45 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,199735 \cdot X_3^2$$

Коефіцієнти моделі наведено в нормованому вигляді. Модель адекватна процесу, що досліджується. Про це свідчить високе значення коефіцієнта детермінації ($R^2 = 98,82\%$) і низьке значення стандартної похибки експерименту Standard Error of Est. = 0,1802

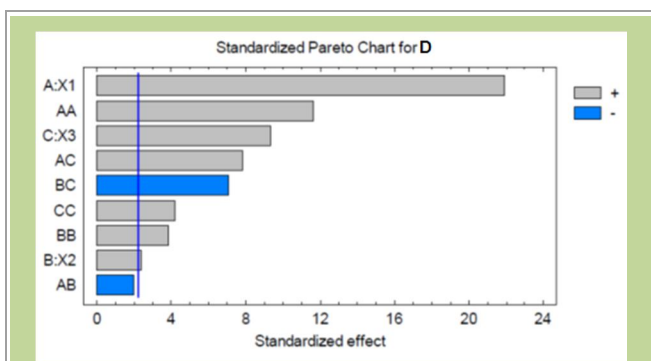


Рис. 1 Стандартизований парето-графік, який показує значимість коефіцієнтів при членах рівняння регресії

Найбільше впливають на діаметр гранул витрати зв'язуючого X_1 , другий за значимістю фактор – тривалість агітації X_3 . Фактор X_2 – густина гідросуміші – значно менше впливає на функцію відгуку. Збільшення факторів X_1 та X_3 , призводить до збільшення діаметра гранул, а одночасне збільшення факторів X_2, X_3 – до його зменшення.

На парето-графіку показано характер і ступінь впливу факторів та ефектів їх взаємодій на діаметр вугільно-масляних агломератів D . На рис. 2 зображений графік порівняння експериментальних (observed) і роз-

рахункових (predicted) значень цільової функції. Як бачимо, в більшості випадків різниця між цими даними невелика. Більшість експериментальних точок знаходиться поблизу прямої лінії.

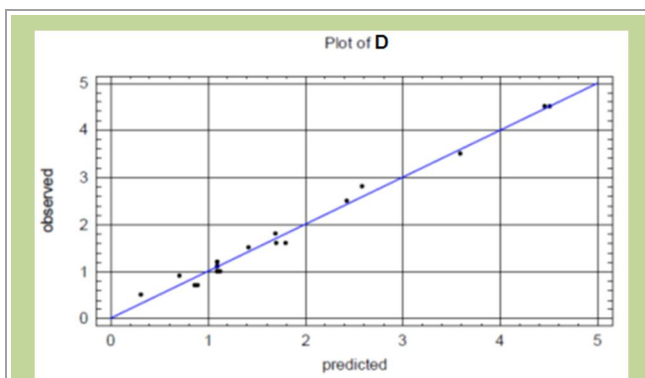


Рис. 2 Графік порівняння експериментальних (observed) і розрахункових (predicted) значень цільової функції

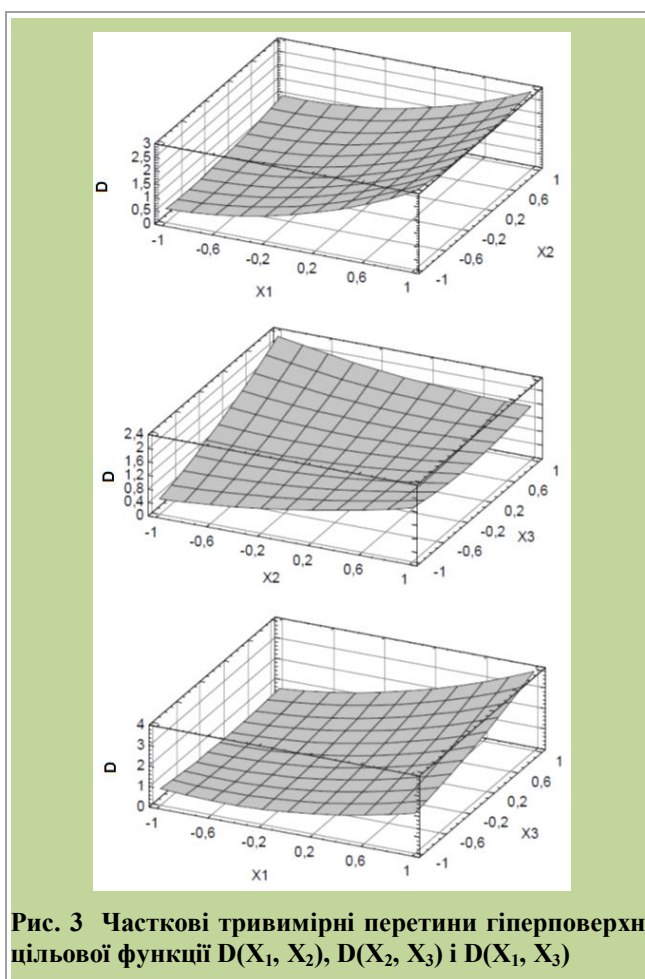


Рис. 3 Часткові тривимірні перетини гіперповерхні цільової функції $D(X_1, X_2)$, $D(X_2, X_3)$ і $D(X_1, X_3)$

На рис. 3 надані часткові тривимірні перетини гіперповерхні цільової функції $D(X_1, X_2)$, $D(X_2, X_3)$ і $D(X_1, X_3)$.

На рис. 4 наведені контурні криві цих гіперповерхонь. Простежується чітке збільшення діаметра D вуглемалярних агрегатів (гранул) з ростом витрат зв'язуючого в області $Q_{зв} = 18-27\%$ за масою, а також тривалості пелетування $\tau_a = 3-13$ хв. При збільшенні $Q_{зв}$ і τ_a середній діаметр D збільшується з 0,5-0,7 до 3,0-4,0 мм.

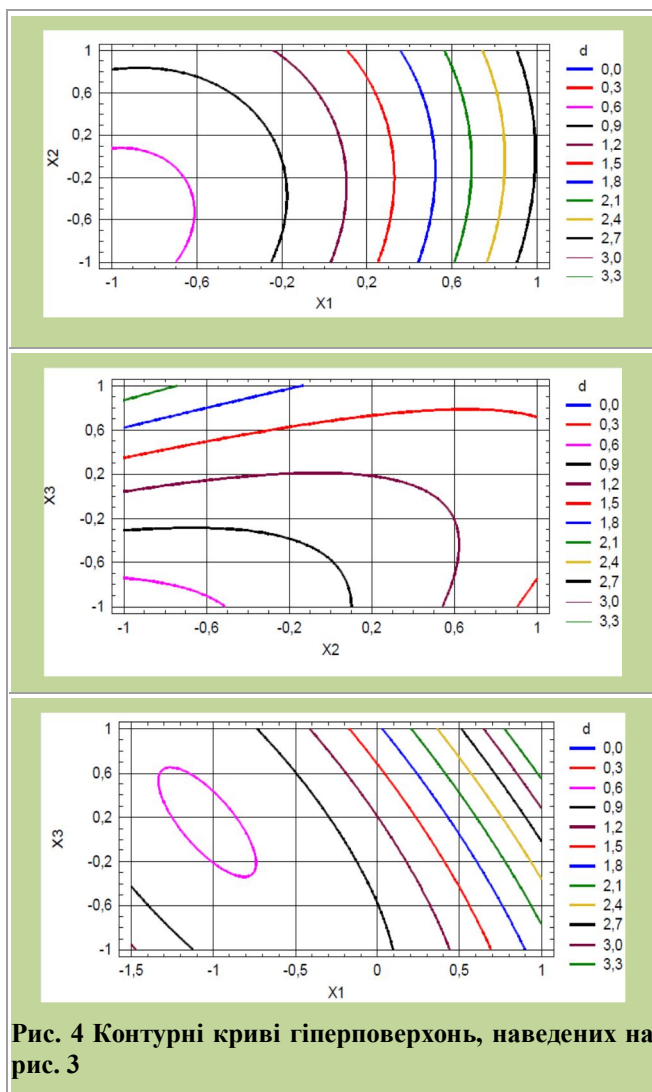


Рис. 4 Контурні криві гіперповерхонь, наведених на рис. 3

Контурні криві гіперповерхонь показують наявність екстремумів поверхонь $D(X_1, X_2)$, $D(X_1, X_3)$. Результати оптимізації показують, що максимальна крупність гранул складає $D = 3,5-4,0$ мм. Режимні параметри, які забезпечують досягнення такого результату у перерахуванні на натуральні значення факторів: $Q_{зв} = 27\%$, $\tau_a = 13$ хв, $\rho_{вс} = 200$ г/дм³, $t_c = 32$ °С, $n = 2250$ хв⁻¹.

Висновки

1. За результатами дослідів встановлено, що в процесі масляної агломерації вугілля марки Г вплив досліджуваних факторів на діаметр гранул за значимістю має таку послідовність: витрати зв'язуючого, тривалість агітації пульпи, швидкість обертання вала імелера мішалки-агітатора. Результати оптимізації показують, що максимальна крупність гранул складає $D = 3,5-4,0$ мм.

2. Одержана математична модель процесу масляної агломерації коксівного вугілля марки Г може бути використана для поглибленого дослідження впливу на процес обраних факторів, а також для визначення режимних параметрів, що забезпечують максимальну крупність гранул.

Бібліографічний список

1. Чермонов В.М. Исследование и разработка комплексной технологии обогащения и глубокого обезвоживания угольных шламов с добавкой вязких органических продуктов / В.М. Чермонов. Автореф. диссерт. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. – М., 1973. – 25 с.

2. Чермонов Б.М. Обогащение угольной мелочи методом масляной флотации / В.М. Чермонов, М.В. Циперович // Подготовка и коксование углей. – Свердловск. – 1967. – Вып. 7. – С. 234-261.

3. А.с. 289117 СССР. МКИ С10В 57/12. Способ переработки угольной шихты / В.М.Чермонов, М.В.Циперович, В.П.Курбатов. ВУХИИ. - Заявл. 25.08.67. № 1182688/25-26. Опубл. 08.12.70. Бюл. № 1. - 4 с. 9.

4. Елишевич А.Т. Обогащение угольных шламов методом масляной агломерации / А.Т. Елишевич, Ю.Л. Палушин, В.С. Белецкий // Кокс и химия. – 1991. – № 5. – С. 7-9.

5. Schmidt J. Beitrag zur Untersuchung der Agglomeratbildung im Rahmen der Agglomerationsflotation unter besonderer Berücksichtigung der Olzusammensetzung / J. Schmidt // Freibergener Forschung. – 1968. – А. – № 449. – S. 73-130.

6. Накамура Т. Влияние гранулирования на качество кокса / Тикара Накамура // Тэцу тохаганэ. – 1986. – Т. 7. – В.П. 2. – № 12. – С. 854.

7. Дипельт В.М., Гофман М.В. К вопросу о механизме взаимодействия органических спекающих добавок с углями в процессе коксования / В.М. Дипельт, М.В. Гофман // Научные основы производства кокса. – М.: Металлургия, 1967. – С. 148-153.

8. Курбатов В.П. Научно-технические направления повышения эффективности обогащения и использования коксующихся углей / В.П. Курбатов. Автореф. диссерт. на соиск. учен. степени докт. техн. наук. – Люберцы: ИОТТ, 1984. – 46 с.

9. Джакели Т.И. Исследование влияния дальнего гидротранспортирования на технологические свойства углей и шихты и обеспечение качества, необходимых для процесса коксования / Т.И. Джакели, В.Г. Трофимова, С.А. Устиновская, О.А.

Толочко, А.Т. Елишевич, В.С. Белецкий, А.Ф. Гребенюк, И.Г. Дедовец // Химия и физика угля. – 1991. – С. 91-108.

10. Білецький В.С. Коксівні властивості вуглемасляних агрегатів / В.С. Білецький // Углехимический журнал. – 2003. – № 3-4. – С. 3-7.

11. Білецький В.С. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля / В.С. Білецький, П.В. Сергєєв, Ю.Л. Папушин. – Донецьк : Грань, 1996. – 264 с.

12. Brown N.A. Coking behavior of coal recovery from slurry pipelines using a selective agglomeration technique / N.A. Brown, G.R. Rigbi, T.G. Callcott // Fuel Process Technol. – 1980. – 3. – № 2. – P. 101-104.

13. Білецький В.С. Продукти коксохімії як реагенти для флотації, селективної флокуляції та агломерації вугілля / В.С. Білецький, П.В. Сергєєв // Углехимический журнал. – № 5-6. – 2016. – С. 12-18.

14. Самілін В.М. Спеціальні методи збагачення корисних копалин : курс лекцій / В.М. Самілін, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2003. – 115 с.

15. Spoelstra J. The modelling of oil agglomeration of coal fines / J.Spoelstra // Journal of Computational and Applied Mathematics. – 1989. – Vol. 28, December. – P. 359-366.

16. Chary G.H.V.C. Optimization of experimental conditions for recovery of coking coal fines by oil agglomeration technique / G.H.V.C. Chary, M.G. Dastidar. // Fuel. – 2010. – Vol. 89. – Iss. 9. – September. – P. 2317-2322.

17. Nevzat A. Multi-response optimization of oil agglomeration with multiple performance characteristics / Nevzat Aslan, İ. Ünal // Fuel Processing Technology. – 2011. – № 92(6). – P. 1157-1163.

Рукопис надійшов до редакції 05.02.2018

RESEARCH OF OIL AGGREGATION OF COKING COALS

© V.S. Biletsky, Doctor of Technical Sciences, (NTU “Kharkiv Polytechnic Institute”), P.V. Sergeyev, Doctor of Technical Sciences, (DonNTU)

It has been shown experimentally that the oil agglomeration of coal improves the coking properties of the coal blend. The process of the oil aggregation was used to processing and dewatering coking coal from Gubakha and Avdiivka Coke Enterprises.

The dependence of the size of the coal-oil aggregates on the consumption of the oil-binder, the density of the suspension and the duration of mixing was established by the method of planning experiment using a rotatable central-composite plan of the second-order experiment. It is established that in the process of oil agglomeration of G grade coal, the influence of the investigated factors on the size of the aggregates is of such importance as the consumption of the binder, the duration of the pulp agitation, and the rotation speed of the agitator shaft.

The obtained mathematical model of the process of oil agglomeration of coking coal grade G can be used for an in-depth study of the influence on the process of selected factors, as well as the determination of the regime parameters that ensure a given size of coal-oil aggregates.

Keywords: coking coal, oil agglomeration, experiment planning, mathematical modeling.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСЛЯНОЙ АГРЕГАЦИИ КОКСУЮЩЕГОСЯ УГЛЯ

© Белецкий В.С., д.т.н. (НТУ «ХПИ»), Сергеев П.В., д.т.н. (ДонНТУ)

Экспериментально показано, что масляная агломерация угля улучшает коксуюемость шихты. Процесс масляной агрегации применялся для обогащения и обезвоживания коксующегося угля на Губахинском и Авдеевском коксохимических заводах.

Методом планирования эксперимента с применением ротatableльного центрально-композиционного плана эксперимента второго порядка установлена зависимость крупности углемаляных агрегатов от расхода масла-связующего, плотности гидросмеси и продолжительности перемешивания. Установлено, что в процессе масляной агломерации угля марки Г влияние исследуемых факторов на крупность агрегатов по значимости имеет следующую последовательность: расход связующего, продолжительность агитации пульпы, скорость вращения вала импеллера мешалки-агитатора.

Полученная математическая модель процесса масляной агломерации коксующегося угля марки Г может быть использована для углубленного исследования влияния на процесс выбранных факторов, а также для определения режимных параметров, обеспечивающих заданную крупность углемаляных агрегатов.

Ключевые слова: коксующийся уголь, масляная агломерация, планирование эксперимента, математическое моделирование.

ЕКСПРЕСНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ЯКОСТІ ВУГІЛЛЯ© * Ю.В. Ніколайчук¹*Державний вищий навчальний заклад «Донбаський державний педагогічний університет», 84166, м. Слов'янськ Донецької обл., вул. Генерала Батюка, 19, Україна*Д.В. Мірошніченко²*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*Ю.С. Кафтан³*Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна*І.В. Мірошніченко⁴*ПАТ «МК«Азовсталь», 87505, Донецька обл., м. Маріуполь, вул. Лепорського, 1, Україна*¹ Ніколайчук Юрій Володимирович, старший викладач кафедри загальнотехнічних дисциплін, промислових технологій та безпеки життєдіяльності, e-mail: nik.yurij@ukr.net² Мірошніченко Денис Вікторович, доктор техн. наук, с.н.с., завідувач кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: miroshnichenko@kpi.kharkov.ua³ Кафтан Юрій Степанович, канд. техн. наук, с.н.с., провідний наук. співр. вугільного відділу, e-mail: yo@ukhin.org.ua⁴ Мірошніченко Ігор Володимирович, заст. директора з КХВ, e-mail: igor.miroshnichenko@azovstal.com.ua

Проведено порівняльний аналіз можливостей використання експресних методів для визначення показників якості вугілля, що дозволяють прогнозувати на їх основі класифікаційні характеристики вугілля. Встановлено, що жоден з розглянутих методів, крім методу визначення окиснення і температури спалаху t_{36} вугілля за ДСТУ 7611:2014, не дозволяє вирішити поставлену задачу.

З урахуванням того, що температура займання вугілля t_{36} тісно пов'язана зі складом і ступенем впорядкованості органічної маси вугілля, встановлено графічні і математичні залежності показника t_{36} і класифікаційних параметрів V^{daf} і R_0 , що дозволяють прогнозувати останні з достатньою точністю.

Ключові слова: вугілля, показники якості, температура займання, вихід летких речовин, показник відбиття вітриніту, математичні залежності.

Вихід і якість коксу, а також вихід хімічних продуктів коксування в значній мірі залежать від властивостей сировини, що переробляється (вугілля і вугільних шихт), в зв'язку з чим контроль якості вугілля, що надходить на переробку, має велике значення [1].

Контроль якості вугілля на коксохімічному підприємстві здійснюється відповідно до розділу XXI Правил технічної експлуатації [2]. Схема лабораторного контролю, яка охоплює відбір і підготовку проб, реалізується відділом технічного контролю підприємства (ВТК). Якість вугілля визначається шляхом аналізу відібраних (представницьких) проб в лабораторії підприємства.

Стандарт ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре та антрацит. Класифікація» [3] поширюється на не окиснене буре вугілля і антрацит України і встановлює його марочну приналежність на підставі характерних загальних ознак, що відображають генетичні особливості і основні технологічні характеристики. Залежно від значень середнього показника відбиття вітриніту $R_{0,t}$, виходу летких речовин V^{daf} , товщини пластичного шару y , індексу Рогу RI , вищої теплоти згорання на сухий беззольний Q_s^{daf} або вологий беззольний Q_s^{af} стан вугілля України ділять на марки відповідно до табл. 1 [3].

* Автор для листування

Таблица 1

Класифікація вугілля України

Вид вугілля	Марка вугілля	Позначення		Класифікаційні показники				
		Марка	Група	Середній довільний показник відбиття вітриніту, $R_{0,г}$, %	Вихід летких речовин на сухий беззольний стан, V^{daf} , %	Товщина пластичного шару, Y , мм	Індекс Рога, RI , ед.	Вища теплота згоряння на сухий беззольний стан, $Q_{daf,s}$, МДж/кг
Буре	Буре	Б		Менш 0,4	От 50 до 70 включ.	–	–	Менш 24*
Кам'яне	Довгополум'яне	Д		Від 0,4 до 0,59 включ.	Від 35 до 50 включ.	Менш 6	–	–
	Довгополум'яне газове	ДГ		Від 0,5 до 0,69 включ.	Від 35 до 44 включ.	Від 6 до 9 включ.	–	–
	Газове	Г	Г1	Від 0,6 до 0,69 включ.	Від 38 до 44 включ.	Від 10 до 16 включ.	–	–
	Газове	Г	Г2	Від 0,7 до 0,79 включ.	Від 36 до 42 включ.	Від 10 до 24 включ.	–	–
	Газове жирне пісне	ГЖП**		Від 0,8 до 0,89 включ.	Від 33 до 39 включ.	Від 10 до 16 включ.	–	–
	Газове жирне	ГЖ		Від 0,8 до 0,89 включ.	Від 33 до 38 включ.	17 і більше	–	–
	Жирне	Ж		Від 0,9 до 1,19 включ.	Від 28 до 36 включ.	17 і більше	–	–
	Коксове	К	К1	Від 1,04 до 1,19 включ.	Від 28 до 30 включ.	Від 13 до 16 включ.	–	–
	Коксове	К	К2	Від 1,2 до 1,49 включ.	Від 18 до 28 включ.	Від 13 до 28 включ.	–	–
	Пісне спікливе	ПС		Від 1,5 до 1,69 включ.	Від 14 до 22 включ.	Від 6 до 12 включ.	Від 13 до 50 включ.	–
	Пісне	П		Від 1,7 до 2,59 включ.	Від 8 до 18*** включ.	Менш 6	Менш 13	Від 35,2 до 36,5 включ.
Антрацит	Антрацит	А		Від 2,6 до 6,00 включ.	Менш 8	–	–	Від 33,1 до 35,2

* Вища теплота згоряння наведена на вологий беззольний стан, Q_s^{af}

** Вугілля зі значенням середнього довільного показника відбиття вітриніту від 0,9 до 0,99 % і товщиною пластичного шару від 10 до 16 мм відноситься до марки ГЖП

*** При виході летких речовин на сухий беззольний стан V^{daf} менше від 8 % і теплоті згоряння 35,2 МДж/кг і більше вугілля відноситься до марки П.

ДСТУ 7724:2015 «Вугілля кам'яне для коксування. Технічні умови» [4] поширюється на кам'яне вугілля марок ДГ, Г, ГЖП, ГЖ, Ж, К, ПС і Т, встановлених ДСТУ 3472:2015 [3], які використовуються для коксування і збагачення на підприємствах коксохімічної промисловості. У табл. 2 наведені норми показників V^{daf} , y і R_0 для вугілля окремих марок згідно ДСТУ 7724:2015 [4].

Норми показників якості кам'яного вугілля, антрациту і продуктів їх переробки наведені в ДСТУ 4083–

2002 «Вугілля кам'яне та антрацит для пиловидного спалювання на теплових електростанціях. Технічні умови» [5]. Вугілля для пилоподібного спалювання на теплових електростанціях ділиться на чотири категорії в залежності від показників якості. Нижче наведені вимоги до значень нижньої теплоти згоряння на робочий стан Q_b^r , МДж/кг (ккал/кг):

для вугілля першої категорії якості, не менше:
 марок Д, ДГ, Г, Ж, К, ПС 20,097 (4800)
 марок Т, А 21,772 (5200)

для вугілля другої категорії якості:
 марок Д, ДГ, Г, Ж, К, ПС від 17,585 (4200)
 до 20,097 (4800)
 марок Т, А від 20,097 (4800)
 до 21,772 (5200)
 для вугілля третьої категорії якості (промпродукт
 всіх марок):
 не менше від 16,747 (4000)
 для вугілля четвертої категорії якості (шлам всіх
 марок):
 не менше від 12,560 (3000).
 При цьому загальна волога на робочий стан палива
 W^f , %, повинна бути не більше:

для вугілля першої та другої категорії якості:
 марки Д 14,0
 марок ДГ, Г, Ж, К, ПС 12,0
 марок Т, А 10,0
 для вугілля третьої категорії якості (промпродукт
 всіх марок 9,0
 для вугілля четвертої категорії якості
 (шлам) 18,0
 для вугілля першої та другої категорії марок ДГ, Г
 Західного Донбасу, як виняток, загальна волога на ро-
 бочий стан палива може становити
 не більше від 16,0 %.

Таблиця 2

Норми показників якості вугілля для коксування

Показник	Значення для марки, групи									
	ДГ	Г		ГЖП	ГЖ	Ж	К		ОС	Т
		Г1	Г2				К1	К2		
V^{daf} , %										
Не більше	44	44	44	39	38	36	30	28	22	–
Не менше	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10
y, мм	6	10	10	10	17	17	13	13	6	–
$R_{0,1}$, %	0,5–0,69	0,6–0,79	0,6–0,79	0,8–0,89	0,8–0,89	0,9–1,19	1,04– 1,19	1,2–1,49	1,5–1,69	1,7–2,59

Крім того, в Україні діють Методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу [6]. В цих рекомендаціях регламентовані питання, що стосуються приймання, зберігання і підготовки до коксування вугілля різного ступеню окиснення. Якщо показник окиснення вугілля складає $\Delta t < 6$ °C [7], вугілля вважається не окисненим і може використовуватися при виробництві коксу без обмежень. Якщо показник окиснення вугілля становить $\Delta t \geq 6$ °C, а показник його спікливості (товщина пластичного шару) не нижче нижньої границі, встановленої для відповідної марки, вугілля вважається частково-окисненим. Це вугілля може бути використане у вугільній шихті в кількості не більше 10-15 %. Якщо показник окиснення вугілля становить $\Delta t \geq 6$ °C, а величина показника його спікливості менша за нижню границю, встановлену для цієї марки, то вугілля вважається сильно окисненим. Таке вугілля не підлягає зберіганню на складі і має, в разі потреби, без затримки, міняючи склад, використовуватися у вугільній шихті в кількості не більше 5 %.

У зв'язку з вищенаведеним, лабораторії на коксохімічних підприємствах і теплових електростанціях повинні мати в своєму розпорядженні обладнання, що дозволяє встановити марочну належність, категорію якості, а також ступінь окиснення вугілля. Виходячи з цього, стає актуальним питання щодо підбору методів, які дозволять прогнозувати класифікаційні показники якості вугілля за якомога менший час.

Відомо, що для вивчення речовинного складу і будови органічної маси вугілля різних марок використовують методи їх екстрагування різними розчинниками [8–15]. До таких методів відноситься розроблений в ДП «УХІН» спосіб встановлення марочної приналежності вугілля за показником оптичної густини (Д) діметилсульфоксидного екстракту [16–19].

Суть методу полягає в наступному. Наважку вугілля або суміші вугілля масою 2 г в аналітичному подрібненні поміщають в пробірку для центрифугування, додають піпеткою 5 см³ діметилсульфоксиду (ДМСО) і ретельно перемішують. Пробірку витримують протягом 15 хв при кімнатній температурі, перемішуючи через кожні 5 хв склянкою паличкою. Після закінчення зазначеного часу пробірку поміщають в гніздо центрифуги (попередньо додавши до суспензії 0,2 см³ розчину поліакриламід) і центрифугують протягом 15 хв при частоті обертання не менше 7000 хв⁻¹. Потім пробірку виймають, а екстракт фотометрують по відношенню до чистого ДМСО при довжині хвилі $\lambda = 540$ нм в кюветі з товщиною поглинаючого шару $l = 3$ мм і визначають значення оптичної густини (Д) екстракту.

Були досліджені 64 проби вугілля різних марок Донбасу, а також Росії, Польщі та Австралії, для яких визначали показники Д, R_0 , V^{daf} , у, а також елементного складу [20, 21]. Обробка методом найменших квадратів дозволила отримати опис взаємозв'язку між R_0 і Д у вигляді полінома 3-го ступеня:

$$R_0 = -1,630D^3 + 1,129D^2 - 3,505D + 1,750 \quad (1)$$

з коефіцієнтом парної кореляції $r = 0,93$. Величина коефіцієнту детермінації ($D = 86,5\%$) свідчить про тісний зв'язок між величинами R_0 і D ; частка впливу інших факторів на R_0 не перевищує $13,5\%$.

На нашу думку, така тісна залежність цілком з'ясована. Справа в тому, що показник R_0 характеризує в першу чергу кількість циклічно полімеризованого вуглецю, а D – нерегулярну частину ОМВ, тобто дані показники повинні бути різноспрямовані.

Дійсно, з ростом показника D відбувається зниження показника R_0 і навпаки.

Взаємозв'язок іншого класифікаційного параметра – виходу летких речовин (V^{daf}), що характеризує термічну стійкість ОМВ, з показником оптичної густини вугільних екстрактів принципово подібний до залежності $R_0=f(D)$. Залежність показника V^{daf} від D також описується рівнянням регресії 3-го ступеня:

$$V^{daf} = 37,53D^3 - 100,72D^2 + 90,98D + 10,36 \quad (2)$$

з коефіцієнтом парної кореляції $r = 0,92$ і детермінації $D = 84,6\%$.

Вивчали також взаємозв'язок між товщиною пластичного шару (y) і показником D , в результаті чого було розроблено рівняння (3):

$$y = 56,06D^3 + 172,196D^2 + 134,08D - 2,92 \quad (3)$$

з коефіцієнтами парної кореляції $r = 0,71$ і детермінації $D = 50,4\%$.

Кількісний вміст вуглецю, водню, кисню та інших елементів поряд з розрахунком атомних відносин Н/С, О/С і Н/О – джерела важливої інформації щодо особливості складу і будови ОМ вугілля. Як відомо, з ростом ступеню метаморфізму кам'яного вугілля в ньому закономірно зростає вміст вуглецю і зменшується вміст водню і кисню. Зміна елементного складу особливо помітна при використанні атомних відносин Н/С і О/С. Математико-статистична обробка експериментальних даних виявила наявність тісної кореляції між атомними відносинами Н/С, О/С і величиною D [21]:

$$\frac{H}{C} = 0,429D^3 - 0,985D^2 + 0,754D + 0,595;$$

$$r = 0,89; D = 79\% \quad (4),$$

$$\frac{O}{C} = 0,16D^3 - 0,334D^2 + 0,225D + 0,0060;$$

$$r = 0,89; D = 79\% \quad (5).$$

Таким чином встановлено досить тісні взаємозв'язки між показником D і деякими показниками складу і властивостей вугілля, величина яких обумовлена процесами перетворення органічної маси вугілля в ході метаморфізму.

Необхідно зазначити, що метод досить складний в апаратурному оформленні, а одержані значення не відображають всього різноманіття властивостей вугілля різного ступеня метаморфізму.

Ділатометр конструкції ПІ-ДМетІ [22] дозволяє одночасно аналізувати дві паралельні проби. Дослід триває близько 15 хв. В результаті досліді отримують

криву спучування, з якої знаходять три основні показники: індекс спучування (I_B), період нагріву до початку спучування (Π_H) і період спучування (Π_B). Згідно [23] ці три показники відображають природні властивості вугілля і за їх допомогою можна характеризувати особливості перетворень ОМ вугілля при його нагріві, що важливо для правильного складання вугільних шихт для коксування. Схема обладнання наведена на рис. 1.

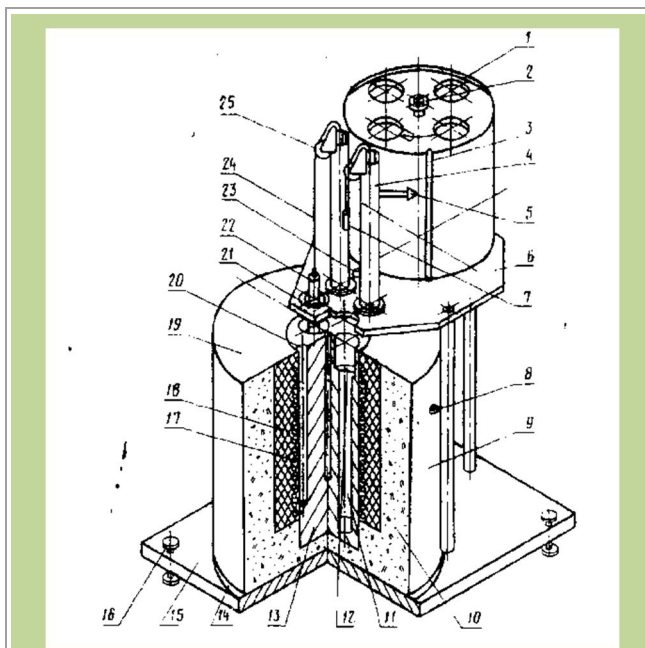


Рис. 1 Ділатометр ПІ-ДМетІ: 1 – барабан; 2 – гайка для кріплення барабана; 3 – затиск для паперу; 4 – напрямна трубка; 5 – перо; 6 – плита; 7 – вантаж; 8 – клемма; 9 – корпус печі; 10 – теплоізоляція; 11 – трубка для завантаження вугілля; 12 – контрольне обмежувальне кільце; 13 – нагрівальний блок; 14 – дно печі; 15 – плита; 16 – установочний гвинт; 17 – спіраль із ніхрому; 18 – кераміка для спіралі; 19 – кришка печі; 20 – отвір для термопар; 21 – тримач трубки; 22 – штемпель; 23 – рівень; 24 – нитка; 25 – блок

Авторами [23] була запропонована схема, що дозволяє за даними дослідження вугілля в приладі ПІ-ДМетІ визначити марочну приналежність вугілля. Відповідно до цієї схеми, вугілля яке спучується при $470\text{ }^\circ\text{C}$ ($I_B > 0$), відноситься до середньої стадії метаморфізму (марки Г, Ж і К), тоді як вугілля, яке не виявляє спучування при вказаній температурі, може відноситися або до піснутатого спікливого або до пісного вугілля. Якщо вугілля при температурі $470\text{ }^\circ\text{C}$ має $I_B > 0$ і показник періоду спучування $\Pi_B < 300$ с, то його слід віднести до марки Г. У тому ж випадку, коли показник періоду спучування, перевищує 300 с, вугілля в залежності від величини

індексу спучування відноситься або до жирного ($I_b > 70$ мм) або до коксівного ($I_b < 70$ мм).

Для встановлення марки вугілля більш високого ступеню метаморфізму ($I_b = 0$ при температурі 470°C), воно повинно проходити випробування при більшій температурі. Якщо при 600°C вугілля спучується, воно повинно бути віднесено до технологічної групи ПС 6 марки ПС. Якщо ж вугілля не спучується і при 600°C , для визначення марки необхідно його випробувати при 800°C . Вугілля, що при 800°C має величину індексу спучування $I_b > 35$ мм, відноситься до технологічної групи ПС (з $y = 0$ мм) марки ПС, а при $I_b < 35$ мм – до вугілля марки П групи П1 (I_b до 4 мм) або П2 (I_b до 35 мм).

Недоліками даного методу є в першу чергу відсутність математичних залежностей, що дозволяють прогнозувати основні показники якості (R_0 , y , V^{daf} і ін.) вугілля, складність в підборі температур (470 , 600 або 800°C) для визначення марочної приналежності, а також той факт, що основні дослідження на цьому приладі були виконані більше 40 років тому на вугіллі переважно Донецького басейну і з використанням існуючої на той період нормативною документацією в галузі класифікації вугілля.

Індекс вільного спучування (FSI) – показник спікливості вугілля, який визначається за контуром нелеткого залишку, отриманого при швидкому нагріванні вугілля в тиглі до температури у встановлених стандартом умовах, шляхом порівняння контуру залишку з контурами стандартних зразків. Індекс вільного спучування входить до числа основних параметрів Міжнародної системи кодифікації вугілля середнього і високого рангів [58], а також прийнятий у вигляді додаткового параметра в класифікації за ГОСТ 25543–88 [24].

Методика визначення індексу вільного спучування вугілля викладена в ГОСТ 20330–91 (ISO 501–81) [25]. Згідно [26], метод вільного спучування дозволяє розрізняти за спікливістю вугілля, яке важко або неможливо розділити за товщиною пластичного шару. Наприклад, вугілля із значенням у нижче 6 мм може мати значення FSI від 0 до $1\frac{1}{2}$, а вугілля з $y = 6$ мм може мати значення FSI до 4.

Індекс вільного спучування більш чітко диференціює вугілля зі зниженою спікливістю, але в області добре спікливого вугілля втрачає чутливість і залишається на рівні максимальних величин ($\text{FSI} = 8\text{--}9$). Індекс вільного спучування змінюється зі стадією метаморфізму, досягаючи максимуму при $R_0 = 1,1\text{--}1,4\%$, і істотно залежить від петрографічного складу, знижуючись при збільшенні вмісту інертиніту і ліптиніту. Більш високі значення показника FSI характерні для більш відновленого вугілля.

В роботі [27] був використаний метод прикоксовування вугілля до нагрітого стрижня [28, 29], який був модифікований таким чином, щоб його можна було

використовувати для оперативного контролю вугілля, яке надходить на вуглепереробні підприємства. Схема устаткування наведена на рис. 2.

Суть методу полягає в наступному. Проба вугілля крупністю менше 1,6 мм ретельно перемішується і завантажується в металевий стакан (3) з внутрішнім діаметром 38 мм і висотою 50 мм. Маса проби становить приблизно 60 г. Стакан з завантаженим вугіллем вміщується на підставку (9). Стрижень, виготовлений зі сталі 1X18H9T, діаметром 8 мм (4), вводиться в попередньо нагріту електропіч (1) і закріплюється фіксатором (11). Нагрітий до температури 825°C стрижень після видалення фіксатора опускається в вугільну наважку на 5 хв, після чого стакан опускається вниз, а стрижень з прикоксом звільняється.



Рис. 2 Устаткування для модифікованого комплексного методу прикоксовування: 1 – електропіч; 2 – штатив; 3 – завантажувальний стакан; 4 – стрижень (діаметр 8 мм); 5 – термопара; 6 – потенціометр; 7 – автотрансформатор; 8 – проба вугілля; 9 – підставка; 10 – гвинт; 11 – фіксатор; 12 – обмежувач

У складі використаного устаткування є вимірювач висоти полум'я, яке утворюється при горінні летких речовин при розкладанні органічної маси вугілля, час горіння яких вимірюється секундоміром.

При цьому визначаються наступні показники: П – маса зв'язаного полішарового залишку термодеструкції вугілля, що включає шари різного ступеня деструкції, г; ВГ – тривалість горіння летких продуктів розкладання органічної маси вугілля, які виділяються при термодеструкції вугілля в процесі формування полішарового залишку, с; ВП – максимальна висота полум'я, яке утворюється при горінні летких речовин, мм; УС – відносний показник зусилля зриву полішару зі стрижня, відн. од.

Методом найменших квадратів були отримані наступні математичні залежності:

$$V^{daf} = 0,3614ВГ + 15,1270; r = 0,95 \quad (6),$$

$$Y = 8,4556П - 2,8548; r = 0,97 \quad (7),$$

$$RI = 1,0338УС + 5,3405; r = 0,96 \quad (8),$$

де V^{daf} – вихід летких речовин, %; Y – товщина пластичного шару, мм; RI – спіклива здатність за Рогом, од.

Інтервали зміни зазначених показників для вугілля різного ступеня метаморфізму наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Інтервали зміни показників

Марка вугілля	П, г	ВГ, с	ВП, мм	УС, від. од.
ДГ	0,5–1,5	40–68	40–52	20–36
Г	2,2–2,6	40–65	45–55	30–40
Ж	3,2–3,8	42–55	48–60	60–80
К	2,5–3,2	10–25	20–30	40–60
ПС	1,6–2,5	5–16	2–10	30–40
П	0–1,2	0–5	0–5	0

Необхідно зазначити наявність «прогалін» в інтервалах зміни показників, які визначаються цим методом. Зокрема, при підвищенні ступеня метаморфізму вугілля від марки «ДГ» до «Г» і від «Г» до «Ж» відсутнє вугілля з величинами П, рівними 1,5–2,2 г і 2,6–3,2 г відповідно, а також має місце перетин інтервалів значень окремих показників для вугілля різних марок. Крім того, розроблені інтервали зміни показників П, ВГ, ВП і УС в залежності від ступеня метаморфізму є мало інформативними в зв'язку з введенням в дію нової класифікації вугілля України і залученням до її складу додаткових марок вугілля («ГЖП» і «ГЖ»)

Непряма характеристика термостійкості вугілля, що визначається особливостями горіння летких речовин, може бути здійснена лазерним променем при нагріванні вугілля, що дозволяє виконати безконтактний аналіз. Особливість лазерного нагріву вугілля полягає в тому, що реакції можуть бути викликані в основному резонансним збудженням коливальних ступенів свободи молекул. У роботах [27, 30] застосовували вуглекислотний газовий лазер безперервної дії (ЛПН-704); довжина хвилі випромінювання 10,6 мкм. При попаданні променя на поверхню вугільної проби (крупність менше 1,6 мм) відбувається виділення летких речовин, потім їх займання,

а потім в місці контакту лазерного променя утворюється шар напівкоксу, який розсіює ІЧ-випромінювання, – горіння летких речовин припиняється.

Відповідно до теорії горіння твердого палива стадія формування летких продуктів розпаду завжди передує стадії горіння вуглецевого залишку, тобто займання більшості твердих палив починається в газовій фазі [31]. Таким чином, характер горіння летких продуктів безпосередньо пов'язаний з особливостями термічної деструкції органічної маси вугілля.

В експерименті визначали час від моменту наведення лазерного променя на вугілля до початку займання летких речовин ДВ (с), яке в основному залежить від теплоємності вугілля (швидкості його розігріву). Час горіння летких речовин ВГЛ (с) залежить в основному від виходу летких продуктів деструкції, який є важливим класифікаційним параметром вугілля. Максимальна висота полум'я ВПЛ (мм) може певною мірою визначатися величиною максимуму на диференціальній кривій газовиділення з вугілля [32, 33]; при цьому накладається ефект, пов'язаний з утворенням смолистих речовин розкладу рідкої фази вугільної пластичної маси.

У табл. 4 наведені дані досліджень пластових проб вугілля різного ступеню метаморфізму марок ДГ, Г, Ж, К і ПС.

Таблиця 4

Показники лазерної деструкції

Марка вугілля	V^{daf} , %	ДВ, с	ВГЛ, с	ВПЛ, мм
ДГ	44,7	24	31	30
Г	34,9	20	25	31
Ж	34,0	17	22	36
К	26,8	12	14	18
ПС	19,0	6	7	9

Аналіз даних табл. 4 показує, що показник часу до початку займання летких речовин зменшується зі збільшенням ступеня метаморфізму вугілля (від 24 до 6 с). Це може бути пов'язано зі зменшенням теплоємності вугілля в цьому ряду [34, 35], внаслідок чого забезпечується більш швидкий прогрів проби високометаморфі-

зованого вугілля лазерним променем. Тривалість горіння летких речовин зменшується (від 31 до 7 с) зі зменшенням виходу летких речовин з досліджуваного вугілля. Показник максимальної висоти полум'я, що утворюється при горінні летких речовин, має невеликий максимум в області жирного вугілля, що може бути

пов'язано з більш інтенсивним виділенням смолистих речовин при розкладанні пластичної маси добреспікливого вугілля. Таким чином, на думку авторів цього методу, показники лазерної деструкції вугілля дають можливість оцінити його термостійкість та уточнити властивості вугілля різних марок при його класифікації за досить невеликий час.

З нашої точки зору ці показники вкрай суб'єктивні, внаслідок чого не можуть повною мірою використовуватися для прогнозу якості вугілля.

Класичні методи, що застосовуються для вивчення складу, будови і властивостей органічної маси вугілля, все більш успішно доповнюються сучасними фізичними методами, в тому числі спектральними. До цих методів відносять інфрачервону спектроскопію (ІЧС), електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), ядерний магнітний резонанс (ЯМР) і рентгеноструктурний аналіз (РСА) [36–48]. Однак на жаль, необхідно відзначити, що прогноз основних показників якості вугілля, заснований на використанні методів ІКС, ЕПР, ЯМР і РСА, в даний час не знайшов застосування на вуглепереробних підприємствах внаслідок складності апаратурного оформлення, а також відсутності нормативної документації і кваліфікованого персоналу.

В цілому, за підсумками цього огляду можна зробити висновок, що в даний час відсутні методи, що дозволяють з досить високою експресністю оцінити якість вугілля, яке надходить на підприємство, за одним або декількома класифікаційними показниками.

З урахуванням викладеного, викликає інтерес пошук альтернативних показників, на підставі яких можливо розробити математичні та графічні залежності, що дозволять прогнозувати як класифікаційні (R_0 , V^{daf} , u , $Q^{\text{daf}}_{\text{st}}$, RI) так і інші (HGI , C^{daf} , H^{daf} , $O^{\text{daf}}_{\text{d}}$ і т.д.) показники якості вугілля.

На нашу думку, таким показником може слугувати температура займання вугілля ($t_{\text{зв}}$), що визначається при оцінці окиснення вугілля за ДСТУ 7611:2014 [7]. В роботі [49] на підставі виконаного дослідження взаємозв'язку складу, будови і властивостей вугілля України, РФ, Канади, Австралії, Чехії, Польщі та Індонезії з показником $t_{\text{зв}}$ встановлено, що він є технологічним параметром, який залежить від складу і ступеню упоря-

дкування органічної маси неокисненого вугілля. Підвищення величини температури займання викликано зростанням в вугіллі загального (C^{daf}) і ароматичного ($C_{\text{ар}}$) вуглецю, а також ступеня ненасичення (δ) структури. Відповідно, збільшення виходу летких речовин і зниження показника відбиття вітриніту, викликане підвищенням вмісту аліфатичного вуглецю і зниженням ступеню ненасичення структури ОМВ, призводить до зниження температури його займання. Розроблені в роботі [49] рівняння наведені в табл. 5.

Аналіз отриманих рівнянь і їх статистичної оцінки показує, що вивчені взаємозв'язки характеризуються високими коефіцієнтами кореляції (0,88–0,92) і детермінації (77,4–84,2%).

За розробленими математичними рівняннями (9) і (10) були розраховані значення температур займання марок і груп коксівного вугілля в межах введеного в Україні ДСТУ 3472:2015 [3]. У табл. 6 наведені розрахункові значення температур займання, а також їх інтервали для марок та груп коксівного вугілля.

На підставі виконаного аналітичного огляду можна зробити наступні основні висновки:

1. Наразі лабораторії на коксохімічних підприємствах і теплових електростанціях повинні мати в своєму оснащенні обладнання, що дозволяє встановити марочну належність, категорію якості, а також ступінь окиснення вугілля, яке надходить на ці підприємства на переробку. Виходячи з цього, стає актуальним питання щодо підбору методів, які дозволять прогнозувати класифікаційні показники якості вугілля за якомога менший час.

2. Встановлено, що в даний час відсутні методи, які дозволяють з досить високою експресністю і надійністю прогнозувати один або кілька класифікаційних показників вугілля.

3. На нашу думку, таким показником може стати температура займання вугілля ($t_{\text{зв}}$), що визначається при оцінці його окиснення згідно ДСТУ 7611: 2014. Виконаними дослідженнями встановлено, що показник $t_{\text{зв}}$ є технологічним параметром, що залежить від складу і ступеня упорядкування органічної маси вугілля. Розроблено математичні та графічні залежності, що дозволяють прогнозувати показники V^{daf} і R_0 вугілля.

Таблиця 5

Математичні рівняння та їх статична оцінка

№ рівняння	Рівняння	Статична оцінка*	
		r	D, %
(9)	$t_{\text{зв}} = -2,2691 \cdot V^{\text{daf}} + 452,59$	0,91	83,7
(10)	$t_{\text{зв}} = 69,31 \cdot R_0 + 314,47$	0,92	84,2

* r – коефіцієнт кореляції; D – коефіцієнт детермінації.

Таблица 6

Значения температур займання марок і груп коксівного вугілля в межах ДСТУ 3472:2015

Марка вугілля	Позначення		Показник відбиття вітриніту, R_o , %	Вихід летких речовин, V^{daf} , %	Температура займання, $t_{зв}$, °С		
	марка	група			За рівнянням (10)	За рівнянням (9)	Об'єднаний інтервал
Газове	Г	Г1	0,60-0,69	38-44	356-362	353-366	353-366
		Г2	0,70-0,79	36-42	363-369	357-371	357-371
Газове жирне пісне	ГЖП		0,80-0,89	33-39	370-376	364-378	364-378
Газове жирне	ГЖ		0,80-0,89	33-38	370-376	366-378	366-378
Жирне	Ж		0,90-1,19	28-36	377-397	371-389	371-397
Коксівне	К	К1	1,04-1,19	28-30	387-397	385-389	385-397
		К2	1,20-1,49	18-28	398-418	389-412	389-418
Пісне спікливе	ПС		1,50-1,69	14-22	418-432	403-421	403-432

Бібліографічний список

1. Справочник коксохимика. Том 4. Электроснабжение. Обеспечение энергетическими ресурсами. Автоматизация управления технологическими процессами. Технологический контроль коксохимического производства / [Под ред. В.И. Рудыки, Л.Н. Борисова]. – Харьков: ФЛП Либуркина Л.М., 2016. – 480 с.
2. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. – Харьков, 2001. – 339 с.
3. ДСТУ 3472:2015 Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация. – Киев: ГП «УкрНДНЦ», 2015. – 4 с.
4. ДСТУ 7724:2015 Угли каменные для коксования. Технические условия. – Киев: ГП «УкрНДНЦ», 2016. – 6 с.
5. ДСТУ 4083–2002 Угли каменные и антрацит для пылевидного сжигания на тепловых электростанциях. Технические условия. – Киев: Держстандарт Украины, 2002. – 11 с.
6. Методические рекомендации по использованию окисленных углей при производстве доменного кокса. – Харьков, 2016. – 11 с.
7. ДСТУ 7611:2014 «Уголь каменный. Метод определения окисленности и степени окисленности». – Киев: ГП «УкрНДНЦ», 2016. – 7 с.
8. Радченко О.А. Физические и химические свойства ископаемых углей / О.А. Радченко. – М.-Л.: АН СССР, 1962. – 184 с.
9. Касаточкин В.И. Строение и свойства природных углей / В.И. Касаточкин, Н.К. Ларина. – М.: Недра, 1975. – 160 с.
10. Эпштейн С.А. Превращения каменных углей при взаимодействии с диметилформамидом / С.А. Эпштейн, О.И. Супруненко, О.В. Барабанова // Химия твердого топлива. – 2004. – № 3. – С. 21-31.
11. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей / Т.А. Кухаренко. – М.: ГНТИЛПД, 1960. – 327 с.
12. Макитра Р.Г. Связь свойств растворителей с их экстракционной способностью по отношению к менилитовым сланцам и углям / Р.Г. Макитра, Д.И. Фильц, Я.Н. Пириг [и др.] // Химия твердого топлива. – 1984. – № 4. – С. 66-71.
13. Камнева А.И. О составе спирто-бензольных экстрактов угля марки К Моустахского месторождения (Якутия) | А.И. Камнева, Г.С. Каретников, Я.М. Амосова // Кокс и химия. – 1967. – № 3. – С. 8-11.
14. Александров И.В. Молекулярно-массовое распределение и свойства экстрактов газовых углей / И.В. Александров, А.Н. Поваляев, Л.П. Рогова [и др.] // Химия твердого топлива. – 1989. – №5. – С. 21-24.
15. Dryden I.G.G. Behavior of bituminous coals towards solvent-1 / I.G.G. Dryden // Fuel. – 1950. – V. 29 (9). – P. 197-207.
16. Патент 4424 Украина GO1N2/00, GO5D27/00 Способ управления процессом составления шихты для коксования. / М.Л. Улановский, Л.С. Цебрый, Н.П. Гапотченко [и др.]. – Оубл. 27.12.94. Бюл. №6–1.
17. Улановский М.Л. Методика определения и практическое использование показателя оптической плотности угольных экстрактов / М.Л. Улановский, Л.С. Цебрый, И.Д. Дроздник [и др.] // Кокс и химия. – 1995. – № 8. – С. 7-10.
18. Мартынова А.Ю. Об использовании оптической плотности экстракта для определения марочной принадлежности донецких углей / А.Ю. Мартынова, Е.Т. Ковалев, Л.С. Цебрый // Углехимический журнал. – 2001. – № 1-2. – С. 3-6.
19. Пат. 4911 Украина, 7 C10B57/06, 57/12 Экспресс метод определения марки каменного угля и контроля марочного состава угольных смесей для получения кокса заданного качества / Е.Т. Ковалев, М.Л. Уланов-

ский, **Н.П. Гапотченко, А.Ю. Мартынова**: опубликовано 15.02.05; Бюл. №2.

20. **Мартынова А.Ю.** Информационный потенциал оптической плотности угольных экстрактов. Сообщение 1. Оценка степени метаморфизма и спекаемости / **А.Ю. Мартынова, Е.Т. Ковалев, Н.Б. Бидоленько** // Углехимический журнал. – 2004. – № 3-4. – С. 25-27.

21. **Мартынова А.Ю.** Информационный потенциал показателя оптической плотности угольных экстрактов. Сообщение 2. Связь с элементным составом. Основы практического использования показателя оптической плотности угольных экстрактов / **А.Ю. Мартынова, Е.Т. Ковалев, Т.С. Литвиненко** // Углехимический журнал. – 2004. – № 5-6. – С. 28-31.

22. ГОСТ 14056-77 Угли каменные. Ускоренный метод определения дилатометрических показателей в приборе ИГИ-ДМетИ. – М.: Издательство стандартов, 1977. – 7 с.

23. **Обуховский Я.М.** Дилатометрия углей, применяемых для коксования / **Я.М. Обуховский, А.М. Шейхет, П.Я. Гольдберг**. – М.: Металлургия, 1967. – 180 с.

24. ГОСТ 25543-88 Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам. ИПК. – М.: Издательство стандартов, 2000. – 17 с.

25. ГОСТ 20330-91 (ИСО 501-81) Уголь. Метод определения показателя вспучивания в тигле. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1991. – 10 с.

26. **Еремин И.В.** Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса / **И.В. Еремин, А.С. Арцер, Т.М. Броновец**. – Кемерово: Притомское, 2001. – 399 с.

27. **Марченко Я.С.** Комплексная оценка углей модифицированным методом прикоксовывания / **Я.С. Марченко, Ю.В. Бирюков, В.П. Слынько [и др.]** // Кокс и химия. – 2001. – № 7. – С. 3-6.

28. **Бирюков Ю.В.** Когезионная способность термодеструктивных зерен углей в процессе спекания / **Ю.В. Бирюков, С.В. Мильков, Р.Т. Латыпов [и др.]** // Кокс и химия. – 1993. – № 6. – С. 3-6.

29. **Бирюков Ю.В.** Закономерности изменения количества и свойств полислоевого связанного остатка термодеструкции углей / **Ю.В. Бирюков, Я.С. Марченко, Р.Т. Латыпов [и др.]** // Углехимический журнал. – 2001. – № 3-4. – С. 14-18.

30. **Марченко Я.С.** Разработка методов оценки и оперативного контроля технологических свойств углей и их смесей для коксования / **Я.С. Марченко** / Автореферат канд. дисс. – Харьков, 2003. – 20 с.

31. **Померанцев В.В.** Основы практической теории горения / **В.В. Померанцев, К.И. Арефьев, Д.Б. Ахмедов [и др.]**. – Л.: Энергия, 1973. 264 с.

32. **Бирюков Ю.В.** Комплексная оценка химико-технологических свойств спекающихся углей / **Ю.В.**

Бирюков, Я.С. Марченко, Р.Т. Латыпов [и др.] // Вестник Харьковского Государственного Политехнического Университета. – Харьков: ХГПУ. – 1999. – Вып. 26. – С. 93-95.

33. **Бирюков Ю.В.** Параметры экспрессной оценки спекаемости и термоустойчивости углей разной степени метаморфизма / **Ю.В. Бирюков, В.И. Булавин, В.П. Слынько [и др.]** // Вестник Харьковского Государственного Политехнического Университета. – Харьков: ХГПУ. – 1999. – Вып. 39. – С. 7-10.

34. **Нестеренко Л.Л.** Основы химии и физики горючих ископаемых / **Л.Л. Нестеренко, Ю.В. Бирюков, В.А. Лебедев**. – Киев: Высшая школа, 1987. – 360 с.

35. **Глуценко И.М.** Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых / **И.М. Глуценко**. – Киев: Высшая школа, 1980. – 255 с.

36. **Hatcher Patrick G.** Proton n.m.r. imaging of fresh coal using water in the coal as a probe of structure / **Hatcher Patrick G., Hou Lei, Gravina Samuel J., Mattingly Mark A.** // Fuel. – 1992. – Vol. 71 (10). – P. 1203-1205.

37. **Schulten Hans-Rolf.** Mass spectrometric and chemometric studies of thermoplastic properties of coals. Field ionization mass spectrometry of coals / **Schulten Hans-Rolf, Marzec Anna, Czajkowska Sylwia.** // Energy and Fuels. – 1992. – Vol. 6 (1). – P. 103-108.

38. **Blasco Marianne.** Pyrolysis-field ionization mass spectrometry of low rank coals / **Blasco Marianne, Schulten Hans-Rolf** // Organic Geochemistry. – 1990. – Vol. 15 (1). – P. 87-99.

39. **Johnstoh P.R.** Investigation of coal oxidation by DTA and FTIR analysis / **Johnstoh P.R., Jackson W.R., Mathews J.F., Mainwaring D.E., Bachelor F.W.** / CHEMECA 89 Technol. for our 3-rd Century: 17-th Australas. Chem. Eng. Conf., Broadbeach, Aug. 23-25, 1989. – S. 1. – P. 76-80.

40. **Hayamizu K.** Characterization of coals and their solid reaction products by solid-state NMR / **Hayamizu K., Yanagisava M., Kamiya K. [et al.]** // Int. Conf. Coal Sci., Tokyo, Oct. 23-27, 1989: Proc. Vol. 1. San Jose (Calif.), 1989. – P. 29-32.

41. **Frank Derbyshire.** Molecular structure of coals: A debate **Frank Derbyshire, Anna Marzec, Hans-Rolf Schulten [et al.]** // Fuel. – 1989. – Vol. 68. – P. 1091-1106.

42. **Yixin Zhao.** Pore structure characterization of coal by NMR cryoporometry / **Yixin Zhao, Yingfeng Sun, Shimin Liu [et al.]** // Fuel. – 2017. – Vol. 190. – P. 359-369.

43. **Rui Zhang.** Estimation and modeling of coal pore accessibility using small angle neutron scattering / **Rui Zhang, Shimin Liu, Jitendra Bahadur [et al.]** // Fuel. – 2015. – Vol. 161. – P. 323-332.

44. **Sandong Zhou/** Fractal characterization of pore-fracture in low-rank coals using a low-field NMR

relaxation method / Sandong Zhou, Dameng Liu, Yidong Cai, Yanbin Yao // Fuel. – 2016. – Vol. 181. – P. 218-226.

45. Yanbin Yao. Petrophysical characterization of coals by low-field nuclear magnetic resonance (NMR) / Yanbin Yao, Dameng Liu, Yao Che [et al.] // Fuel. – 2010. – Vol. 89 (7). – P. 1371-1380.

46. Liu J. Applications of micro-FTIR technique in studying hydrophobicity of coal / J. Liu, M. Holuszko, M. Mastalerz // International Journal of Coal Geology. – 2017. – Vol. 178. – P. 74-83.

47. He Xuequi, Liu Xianfeng, Nie Baisheng, Song Dazhao FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals // Fuel. 2017. Vol. 206. P. 555–563.

48. Li Feng. Construction of the molecular structure model of the Shengli lignite using TG-GC/MC and FTIR spectrometry data / Li Feng, Guangyao Zhao, Yingya Zhao, Maoshuang Zhao, Jiewn Tang // Fuel. – 2017. – Vol. 203. – P. 924-931.

49. Мирошніченко Д.В. Температура займання вугілля. Зв'язок з показниками складу, будови та якості / Д.В. Мірошніченко, В.М. Назаров, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна, Ю.В. Ніколайчук // Углехимический журнал. – 2017. – № 5. – С. 8-14.

Рукопис надійшов до редакції 15.02.2018

EXPRESS METHODS FOR ASSESSING THE QUALITY OF COALS

© Yu.V. Nikolaychuk (SHEI “DDPU”), D.V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences (NTU “KhPI”), Yu.S. Kaftan, PhD in technical sciences (SE “UKHIN”), I.V. Miroshnichenko

A comparative analysis has been carried out of the possibilities of using of express methods for determining of the coal quality indicators, allowing to predict the classification characteristics of coal based on them. It has been established that none of the considered methods, except the method for determining of the coal oxidation and its ignition temperature according to DSTU 7611:2014, does not allow to solve the task.

Taking into account the fact that the ignition temperature of coal is closely related to the composition and degree of ordering of the coal organic mass, graphical and mathematical dependences has been established of this index and the classification parameters V^{daf} and R_0 , which allow to predicting these parameters with sufficient accuracy.

Keywords: coal, quality indexes, ignition temperature, volatile matter, vitrinite reflection index, mathematical dependences.

ЭКСПРЕСС-МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЧЕСТВА УГЛЯ

© Ю.В. Николайчук (ГВУЗ «ДГПУ»), Д.В. Мирошніченко, д.т.н. (НТУ «ХПІ»), Ю.С. Кафтан, к.т.н. (ГП «УХІН»), І.В. Мірошніченко (ПАТ «Азовсталь»)

Проведен сравнительный анализ возможностей использования экспрессных методов для определения показателей качества угля, позволяющих прогнозировать на их основе классификационные характеристики углей. Установлено, что ни один из рассмотренных методов, кроме метода определения окисленности и температуры возгорания t_{36} угля по ДСТУ 7611:2014, не позволяет решить поставленную задачу.

С учетом того, что температура возгорания угля t_{36} тесно связана с составом и степенью упорядоченности органической массы угля, установлены графические и математические зависимости показателя t_{36} и классификационных параметров V^{daf} и R_0 , позволяющие прогнозировать последние с достаточной точностью.

Ключевые слова: уголь, показатели качества, температура воспламенения, выход летучих веществ, показатель отражения витринита, математические зависимости.

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ УСТАНОВОК ПО ОБЕССЕРИВАНИЮ КОКСОВОГО ГАЗА РАСТВОРАМИ АЛКАНОЛАМИНОВ В УКРАИНЕ© **Е.Т. Ковалев**¹, ***Л.П. Банников**²*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*¹ Ковалев Евгений Тихонович, доктор техн. наук, проф., директор, e-mail: kovalev@ukhin.org.ua² Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, зав. химическим отделом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com

В статье приведены характеристики украинских установок по очистке коксового газа от сероводорода растворами алканолламинов. Рассмотрены модификации проектных решений, которые вызваны изменениями сырьевой базы коксования, приведены сравнительные данные с эксплуатационными характеристиками. Представлены конструктивные изменения, которые внесены в ходе эксплуатации. Показана необходимость обеспечения селективности улавливания сероводорода в присутствии CO₂. Описан опыт эксплуатации установки с применением метилдиэтанолламина (МДЭА).

Ключевые слова: коксовый газ, сероочистка, алканолламиновые методы, раствор моноэтаноламина (МЭА), раствор метилдиэтанолламина (МДЭА).

На украинских коксохимических предприятиях получили широкое распространение алканолламиновые способы очистки коксового газа от сероводорода. Первый цех моноэтаноламиновой (МЭА) сероочистки пущен в 1959 г. вначале по двухступенчатой схеме, а в настоящее время эксплуатируется по одноступенчатому варианту. С 2011 по 2013 гг. на КХП Украины был осуществлен ввод в эксплуатацию трех установок, еще на одном КХП проводятся пусконаладочные работы. На этих предприятиях цеха МЭА-очистки вводились в эксплуатацию впервые, либо заменяли устаревшее оборудование, ранее работавшее по вакуум-карбонатному методу очистки коксового газа [1, 2, 3].

При разработке МЭА-установок проектирующие организации учли положительный опыт эксплуатации установки-прототипа (ЧАО «ЕВРАЗЮЖКОКС»), разработанной ранее при участии ГП «УХИН». В частности, в регенераторе применены хорошо зарекомендовавшие себя ситчатые тарелки, для сохранения поглотительной способности рабочего раствора применена его разгонка. Однако для упрощения, данная операция по проекту проводится при атмосферном давлении и интегрирована в обвязку регенератора. Тарельчатые абсорберы заменены на аппараты с более низким гидравлическим сопротивлением. На некоторых установках улавливание сероводорода было запроектировано с применением компактных абсорберов вихревого типа. Основные проектные параметры украинских установок МЭА-очистки коксового газа приведены в табл. 1.

Средние значения расходных коэффициентов для реактивов и пара при эксплуатации установок представлены в табл. 2.

В связи со сложившимися условиями, МЭА-установки не вышли на проектную мощность по объему перерабатываемого газа. Кроме того, сырьевая база отечественных коксохимических предприятий изменилась, и в настоящее время характеризуется существенным уменьшением доли отечественных коксующихся углей с содержанием серы более 1 %. С учетом особенностей проектирования, производственных возможностей и снижения ресурсов сероводорода технологические режимы установок были скорректированы. Так, новая МЭА установка после выхода на стабильный режим характеризовалась показателями, приведенными в табл. 3.

Сопоставление фактических и проектных режимных показателей показывает, что установка по основным параметрам работала в режиме, достаточно близком к проектному. Так, плотность орошения абсорбера составила 2,27 вместо 2,50 л/м³. Проектное количество раствора на орошение абсорбера лимитируется пропускной способностью регенератора из-за заниженного диаметра аппарата. И только снижение объемов перерабатываемого коксового газа и изменение состава кислых газов, в конечном счете, позволило обеспечить необходимое содержание сероводорода в очищенном газе.

* Автор для переписки

Таблица 1

Основные проектные характеристики установок МЭА очистки коксового газа

Предприятие	ЧАО «ЕВРАЗЮЖКОКС» (две очереди)	ПАО «ЯКХЗ»	ЧАО «МАКЕЕ ВКОКС»	ЧАО «Енакиевский КХП»	ЧАО «ДКХЗ»
Производительность установки по очищаемому коксовому газу, тыс. м ³ /ч	40-50	120	85	50	50-70
Содержание H ₂ S в неочищенном газе, г/м ³	до 18,0	до 14,0	до 15,0	до 14,0	до 15,0
Объемная доля CO ₂ в неочищенном газе, %	2,2	2,7	2,0	2,7	3,2
Диаметр регенератора, мм	3000 (1 оч.) 1800 (2 оч.)	2000	2200	1800	1800
Тип контактных устройств регенератора	Кольца Рашига, H [*] = 11,4 м (1 оч.); 27 ситчатых тарелок (2 оч.)	18 ситчатых тарелок			
Тип абсорбера	32 решетчатые тарелки	плоскопараллельная (H=15 м)	сотовая (H=15 м)	два массообменных пакета вихревого типа	
Диаметр абсорбера, мм	3000	3600	3200	3400	3000
Расход раствора на абсорбер, м ³ /ч	150	290-320	280	100	100
Расход регенерированного раствора МЭА на разгонку, м ³ /ч	периодически	2-3	до 8	2-3	

*H – высота насадочной части

Таблица 2

Основные расходные коэффициенты

Расход	Проект	Факт
МЭА, кг /1000 м ³ газа	0,515-0,600	0,498-0,765
Сода каустическая, кг/1000 м ³ газа	0,20-0,50	0,11-0,40
Пар, кг/м ³ раствора	94-104	100-120

Таблица 3

Сравнение некоторых показателей режима МЭА-очистки

Параметр	Ед. изм.	Проектное значение	Текущее значение
Расход неочищенного газа	нм ³ /ч	120000	75000
Температура неочищенного газа	°С	30-35	30-35
Температура регенерированного поглотителя	°С	35-40	35
Расход регенерированного поглотителя	м ³ /ч	290-320	170
Температура в кубе регенератора	°С	до 120	118
Сопrotивление регенератора	мм вод. ст.	1002	800-900
Температура на верху регенератора	°С	100-106	105
Расход пара	т/ч	30	17-20
Содержание H ₂ S в газе на очистку	г/м ³	14,0	7,0
Содержание H ₂ S в газе после очистки	г/м ³	< 0,5	< 0,5
Содержание CO ₂ в газе на очистку	% об.	1,6	2,8-3,3
Содержание HCN в газе на очистку	г/м ³	1,0	1,4-1,5

В большинстве отечественных проектов для отгазовки насыщенного раствора от кислых газов был предусмотрен сепаратор кислых газов (экспансер). Данный аппарат препятствует возможному переносу пены из абсорбера в регенератор, для этой цели парогазовая смесь из сепаратора подается в низ регенератора под слой раствора для разрушения пены.

Исследования склонности рабочего раствора к вспениванию показали, что добавки каменноугольных смол, поглотительного масла, пека приводят к подавлению пенообразующей способности. Расчет тепловой энергии отгазованных паров из насыщенного раствора показал, что количества выделяющихся паров недостаточно, чтобы повлиять на материальный и тепловой баланс регенератора.

Расчетная продолжительность пребывания газов в сепараторе объемом $5,1 \text{ м}^3$ составляет 3 мин, а для достаточной отгазовки в нефтегазовых технологиях значение этого показателя принимается равным 5-10 мин. Таким образом, сепаратор не обеспечивал выполнение перечисленных выше функций. В действующей схеме абсорбция и регенерация происходят при примерно одинаковых давлениях, не превышающих 0,169 МПа (абс.). При этом давление в регенераторе может оказаться выше, чем давление парогазовой смеси в сепараторе кислых газов, что приводит к её запиранию в сепараторе и к нарушению гидравлического режима регенератора.

В соответствии с технологической схемой, парогазовая смесь из сепаратора поступает на середину регенератора, а жидкая фаза – на первую тарелку сверху. Менее чем через год после пуска патрубков ввода парогазовой смеси в регенератор утончился вплоть до разрушения (рис. 1), а нижележащие тарелки подверглись коррозии с локальным разрушением полотна (рис. 2).



Рис. 1 а – коррозия патрубка ввода парогазовой смеси сепаратора в регенератор, б – патрубок ввода в регенератор не подверженный коррозии

Конденсат кислых газов (CO_2 , H_2S , HCN), выделяющийся из парогазовой смеси сепаратора, имеет высо-

кую коррозионную активность. При поступлении на тарелки регенератора он вызывает снижение pH раствора на тарелке и растворяет защитную сульфидную пленку, что приводит к коррозионному разрушению материала регенератора. С целью предотвращения локального воздействия конденсата кислых газов сепаратор был выведен из дальнейшей эксплуатации.

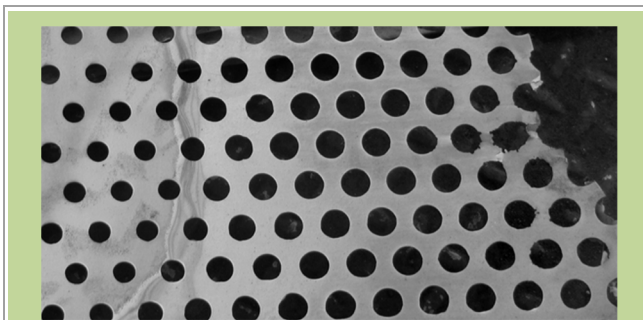


Рис. 2 Участок полотна тарелки регенератора, подвергшийся коррозионному воздействию конденсата кислых газов

Снижение объема сероводорода, поступающего на установку «мокрого» катализа, резко ухудшило процесс горения кислого газа в топке печи. Это нарушило также тепловой режим отделения «мокрого» катализа в целом. Для увеличения теплопроизводительности топочного пространства и восстановления теплового баланса процессов катализа и выделения серной кислоты на одном из предприятий была осуществлена подача коксового газа на сжигание в печь-котел.

Для стабилизации процесса получения серной кислоты провели исследования возможности повышения селективности извлечения сероводорода раствором МЭА. С этой целью был проведен опытно-промышленный эксперимент по замене МЭА на метилдиэтаноламин (МДЭА).

Сопоставление процессов с использованием данных поглотителей показывает, что по сравнению с МЭА, МДЭА обладает дополнительными преимуществами, так как селективно улавливает H_2S в присутствии CO_2 , имеет более низкую коррозионную активность и низкую степень деградации рабочего раствора. Более низкая теплота реакции с кислыми компонентами, низкое давление паров и низкие потери раствора позволяют снизить объем циркулирующего раствора. Кроме того, МДЭА обладает моющим эффектом и не образует отложений на оборудовании [4]. Важным преимуществом МДЭА является его избирательная абсорбция H_2S в присутствии CO_2 . В табл. 4-7 представлены основные показатели работы установки.

Таблица 4

Показатели работы установки сероочистки коксового газа на МДЭА-поглотителе при пуске

Параметры		1 сутки		2 сутки		3 сутки	
Насыщенный раствор	Плотность при 20 °С, г/см ³	1,032	1,033	1,033	1,031	1,032	1,033
	МДЭА, % по массе	29,1	28,9		27,1	27,4	28,1
	МДЭА, г/дм ³	300,5			279,7		
	H ₂ S, г/дм ³	2,4	2,5	2,4	2,5	2,5	2,5
	CO ₂ , г/дм ³	3,6	3,8	4,1	4,5	2,9	3,4
Регенерированный раствор	Плотность при 20 °С, г/см ³	1,03	1,03	1,03	1,03	1,031	1,03
	МДЭА, % по массе	30,5	29,6	32,1	27,4	28,4	28,9
	МДЭА, г/дм ³	313,9			282,6		
	H ₂ S, г/дм ³	0,27	0,23	0,1	0,16	0,07	0,06
	CO ₂ , г/дм ³	2,1	2,4	2,2	2,8	1,7	2,7
Коксовый газ до абсорбции	CO ₂ , %	3,2		2,8		3,2	
	O ₂ , %	1		1		1	
Коксовый газ после абсорбции	CO ₂ , %	1		1,6		1,8	
	O ₂ , %	1,4		1		1	
	H ₂ S, г/м ³	0,12		0,25		0,3	

Таблица 5

Сравнение качества растворов МЭА и МДЭА в период перехода

	МЭА		МДЭА	
	насыщенный	регенерированный	насыщенный	регенерированный
<i>содержание в растворе</i>				
H ₂ S, г/дм ³	1,8	0,05	2,5	0,1
CO ₂ , г/дм ³	11,2	5,8	3,7	2,3
<i>извлечено из коксового газа</i>				
H ₂ S, кг/ч	140		192	
CO ₂ , кг/ч	432		112	

Таблица 6

Сравнение показателей работы МЭА и МДЭА в пересчете на молярные концентрации

	МЭА	МДЭА
Концентрация раствора, %	15	30
Молярность раствора, моль/дм ³	2,46	2,52
Насыщение раствора H ₂ S, моль/дм ³	0,053	0,074
То же, моль/моль амина	0,022	0,029
Регенерация раствора H ₂ S, моль/дм ³	0,001	0,003
То же, моль/моль амина	0,0006	0,0012
Расчетный расход поглотителя, дм ³ /м ³	2,86	2,08

Традиционные представления о МДЭА, как о более эффективном поглотителе, прежде всего справедливы для улавливания сероводорода при повышенном давлении. В процессе абсорбции H₂S из коксового газа МЭА обеспечивает более высокую степень улавливания, так как является более сильной щелочью (константа диссоциации МЭА выше константы МДЭА). Более низкая

щелочность МДЭА должна способствовать уменьшению скорости образования термостабильных соединений. Более низкая щелочность МДЭА, нашим расчетам, может быть компенсирована увеличением поверхности абсорбции на 2 теоретические тарелки, либо увеличением циркуляции раствора на 5-10 %.

Расчетный расход поглотителя (табл. 6) по фактическому насыщению рассчитывался по формуле:

$$L_{\text{расч}} = \frac{M}{(X_{\text{н}} - X_{\text{в}}) \times m \times 34} \quad (1),$$

где M – количество уловленного сероводорода, $\text{г}/\text{м}^3$; m – молярность раствора амина; 34 – молекулярный вес сероводорода; $X_{\text{н}}$, $X_{\text{в}}$ – содержание сероводорода внизу и сверху абсорбера, моль/моль

Таблица 7

Состав кислых газов

Компонент	МЭА-абсорбент	МДЭА-абсорбент
CO ₂	78,2	56,8
H ₂ S	18,9	38,5
HCN	1,6	4,6
прочие	1,3	0,1

За один месяц работы на свежем поглотителе концентрация «свободного» МДЭА, участвующего в абсорбции H₂S, снизилась с 30 до 13 % за счет связывания в нерегенерируемые соединения. Такое быстрое «срабатывание» раствора было вызвано отсутствием процесса разгонки, т.е. возврата в цикл отогнанного поглотителя из отработанного раствора. Известно, что разгонку МДЭА следует проводить только под вакуумом вследствие более высокой температуры кипения и склонности к разложению при нагревании.

Следует отметить, что смолоотделитель в полунепрерывном режиме функционирует на всех вновь построенных МЭА-установках сероочистки коксового газа, а на старой установке применяется периодическая разгонка выводимого раствора под вакуумом. При переходе МЭА-установок на МДЭА необходимо модернизировать узел смолоотделителя в отдельный агрегат, работающий под разрежением.

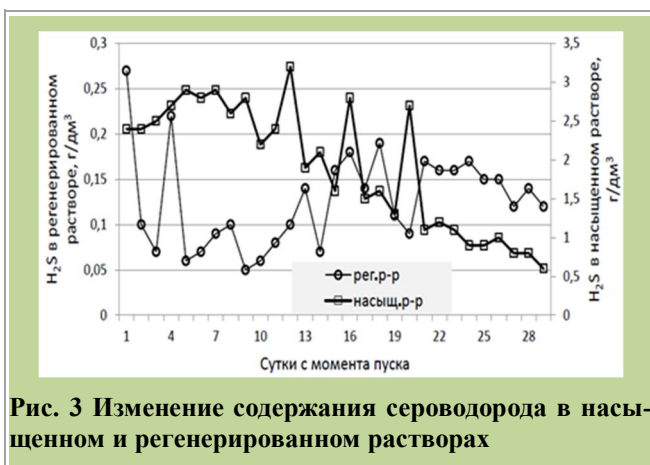


Рис. 3 Изменение содержания сероводорода в насыщенном и регенерированном растворах

На рис. 3-5 отражено понижение поглотительной способности МДЭА в связи с ростом процессов деградации раствора. Это проявилось в увеличении плотности раствора до $1,08 \text{ г}/\text{см}^3$, снижении концентрации H₂S

в насыщенном растворе с $3,2$ до $0,5 \text{ г}/\text{дм}^3$, увеличении концентрации H₂S в регенерированном растворе с $0,05$ до $2,0 \text{ г}/\text{дм}^3$. В период эксперимента содержание сероводорода в очищаемом газе колебалось в интервале $4,7$ - $7,8 \text{ г}/\text{м}^3$; CO₂ – $2,8$ - $3,2$ % по объему. Расход коксового газа на установку составлял 40 - 50 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$; температура абсорбции – 35 - 37 °С. Температура низа регенератора составляла 114 - 117 °С, а верха регенератора – 108 - 109 °С. Расход пара составил 95 - $120 \text{ кг}/\text{м}^3$ раствора.

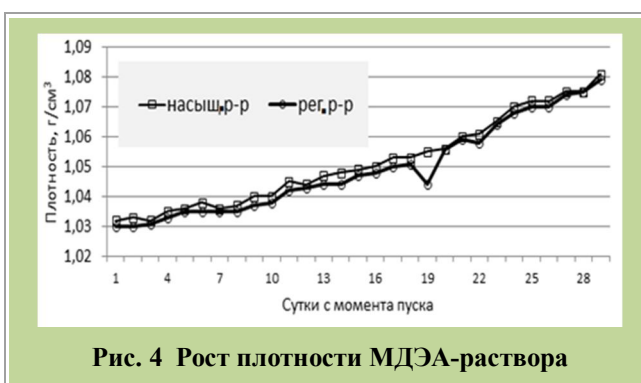


Рис. 4 Рост плотности МДЭА-раствора

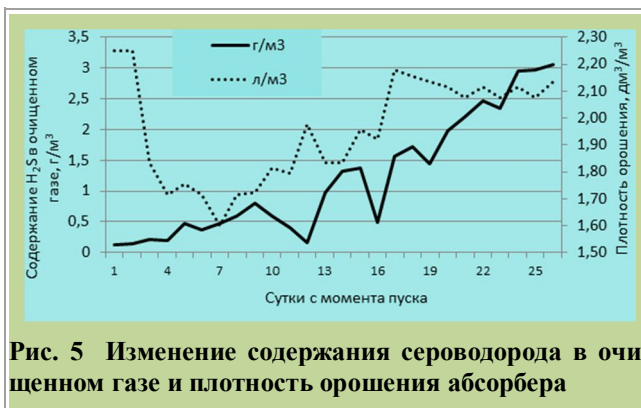


Рис. 5 Изменение содержания сероводорода в очищенном газе и плотность орошения абсорбера

Результаты опытно-промышленного испытания показали, что расходный коэффициент для МДЭА составил 0,86 кг/1000 м³ газа. Это несколько превышает проектный показатель для МЭА-установок – 0,5 кг/1000 м³ газа. Однако данная величина для МЭА получена в условиях постоянного вывода поглотителя на разгонку.

По нашему мнению, полученные данные больше свидетельствуют о перспективности использования МДЭА, чем о его непригодности для очистки коксового газа от сероводорода. Непременным условием использования МДЭА является ввод в эксплуатацию установки восстановления поглотительной способности. Важно отметить, что при использовании МЭА-абсорбента теплотворной способности кислого газа было недоста-

точно для поддержания процесса горения в котле-утилизаторе отделения «мокрого» катализа, что приходилось восполнять добавлением коксового газа в топку котла. В период применения МДЭА, в связи с увеличением концентрации сероводорода в кислом газе, подача коксового газа в котел-утилизатор была прекращена, и процесс горения был устойчивым.

Анализ литературных источников показал, что следует рассматривать три способа восстановления поглотительных свойств МДЭА-раствора – ионный обмен, электродиализ и отгонка под вакуумом. По нашему мнению, для коксового газа с его многокомпонентным составом примесей наиболее приемлемым способом является разгонка раствора (табл. 8).

Таблица 8

Сравнение условий разгонки МЭА и МДЭА [5]*)

Раствор	Температура, С	Давление, кПа
МЭА	149	101,3
МДЭА	177	6,6-13,3

*) При значении степени извлечения амина при разгонке, равной 85-95 % для обоих растворов.

Выводы

1. Новые МЭА-установки коксового газа в Украине пущены с некоторым превышением проектных коэффициентов по расходу МЭА. В отдельных узлах оборудования наблюдается увеличение скорости коррозии металла, которая устраняется за счет конструктивных усовершенствований и повышением производительности смолыдеделителя.

2. Изменение сырьевой базы коксования с вовлечением малосернистых углей привело к увеличению соотношения CO₂/H₂S в коксовом газе, что заставляет разрабатывать мероприятия по повышению селективности извлечения сероводорода.

3. Наиболее действенным способом повышения содержания сероводорода в кислом газе является применение МДЭА-абсорбента при условии строительства нового узла разгонки раствора под вакуумом.

Библиографический список

1. **Канивец В.Д.** Использование водных растворов алканоламинов для селективной глубокой очистки технологических газов от сероводорода / **В.Д. Канивец, Е.Т. Ковалев, Ю.В. Олейник** // *Кокс и химия*. – 1994. – № 2. – С. 22-25.
2. **Ковалев Е.Т.** Преимущества и недостатки способов очистки коксового газа от сероводорода / **Е.Т. Ковалев, И.М. Давиденко** // *Кокс и химия*. – 1990. – № 6. – С. 31-34.
3. **Янчицкий В.В.** Моноэтаноламиновая сероочистка коксового газа / **В.В. Янчицкий, А.П. Чудненко** // *Кокс и химия*. – 2002. – № 7 – С. 16-18.
4. **Kohl A.L.** *Gas purification* / **A.L.Kohl, R.B.Nielsen**. – Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1997. – 1395 p.
5. *Evaluation of reclaimer sludge disposal from post-combustion CO₂ capture Report IEAGHG, 2014/02.* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: eaghg.org/exco_docs/2014-02.pdf

Рукопись поступила в редакцию 11.11.2017

EXPERIENCE IN UKRAINIAN OPERATING UNITS OF THE COKE OVEN GAS DESULFURIZATION BY ALKANOLAMINE AQUEOUS SOLUTIONS

© E.T. Kovalev, Doctor of Technical Sciences, L.P. Bannikov, PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

The article is presented characteristics of Ukrainian installations for coking gas purification from H₂S by alkanolamine solutions. The design features that influenced the process of gas purification in the case of changes in coking coal resources base are considered. Comparative data on design and actual performance indicators relating to the setting of operational costs and technological regime of H₂S recovery process are shown. Some of the improvements of the design decisions relating to the rich solution input to the regenerator are considered. Changes in H₂S/CO₂ proportion have forced the correction of technological regime for increasing the H₂S selectivity. On one of the installations the experiment on the full change of MEA absorbent on MDEA was carried out. The MDEA absorbent usage allowed increasing selectivity for H₂S recovery, reducing the volume of circulating solution and raising the caloric value of acid gases. However, using MDEA as absorbent was not accompanied by reclaiming process. The result was a loss of absorption capacity of the MDEA solution. For successful MDEA exploitation it should be applied MDEA reclaiming process at reduced pressures.

Keywords: coke oven gas, desulfurization, alkanolamine method, monoethanolamine solution, methyl-diethanolamine solution.

ДОСВІД ЕКСПЛУАТАЦІЇ УСТАНОВОК З ЗНЕСІРЧЕННЯ КОКСОВОГО ГАЗУ РОЗЧИНАМИ АЛКАНОЛАМІНІВ В УКРАЇНІ

© E.T. Ковальов, д.т.н., Л.П. Банніков, к.т.н. (ДП «УХІН»)

У статті наведені характеристики українських установок з очищення коксового газу від сірководню розчинами алканоламінів. Розглянуто модифікації проектних рішень, викликані змінами сировинної бази коксування, наведені порівняльні дані з експлуатаційними характеристиками. Представлені конструктивні зміни, які внесені в ході експлуатації. Показана необхідність забезпечення селективності уловлювання сірководню в присутності CO₂. Наведено досвід експлуатації установки із застосуванням метилдіетаноламіну (МДЕА).

Ключові слова: коксовий газ, сіркоочищення, алканоламінові методи, розчин моноетаноламіну (МЕА), розчин метилдіетаноламіну (МДЕА).

УДК 662.749.38

ВПЛИВ СТАБІЛІЗАТОРІВ НА ПЕКОПОЛІМЕРНУ МАТРИЦЮ В УМОВАХ ТЕРМІЧНОЇ ТА ТЕРМООКСИДОВАЛЬНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ

© *І.Г. Крутько¹, К.Б. Явір², В.Ю. Каулін³

Державний вищий навчальний заклад «Донецький національний технічний університет», 85300, Донецька обл., м. Покровськ, пл. Шибанкова, 2, Україна

¹Крутько Ірина Григорівна, канд. техн. наук, доцент, доц. кафедри «Хімічні технології», e-mail: poshukdoc@gmail.com

²Явір Катерина Борисівна, молодший наук. співр. НДЧ кафедри «Хімічні технології», e-mail: ekaterinayavir@ukr.net

³Каулін В'ячеслав Юрійович, канд. техн. наук, доц. кафедри «Хімічні технології», e-mail: viacheslav.kaulin@donntu.edu.ua

* Автор для листування

У статті досліджено вплив стабілізаторів (ірганокс, меламін, стеарат кальцію і стеарат цинку) в кількості 2-4 % на пекополімерну матрицю пекокомполімеру в умовах термічної і термоокиснювальної деградації. Встановлено, що добавки ірганокс, стеарат кальцію і стеарат цинку інтенсифікують процеси розкладання компонентів пекополімерної матриці. Встановлено синергетичний ефект комплексного стабілізатору ІМ (ірганокс+меламін), що призводить до уповільнення процесів деградації пекополімерної матриці при термічній та термоокиснювальній деградації.

Ключові слова: пекополімерна матриця, деградація, стабілізатор, ірганокс, меламін, стеарат кальцію, стеарат цинку.

1. Вступ

Пекокомполімер – новий клас композиційних матеріалів на основі кам'яновугільного пеку [1, 2]. Модифікація кам'яновугільного пеку активними полімерами дозволила отримати новий термопластичний полімерний матеріал – пекополімер з покращеними механічними та теплофізичними властивостями [3-6]. Пекокомполімер складається з пекополімерної матриці і наповнювача. В роботі [7] показано, що функцію пекополімерної матриці виконує пекополімер – продукт низькотемпературної модифікації (до 170 °С) кам'яновугільного пеку полівінілхлоридом (ПВХ). Мінімальний вміст ПВХ, при якому спостерігається максимальний ефект модифікації, складає 3 % (за масою) по відношенню до кам'яновугільного пеку [8].

При отриманні пекокомполімеру найбільш піддається впливу температури та кисню, що призводить, в основному, до термічної та термоокиснювальної деградації.

Пекополімерна матриця складається з реакційноздатних речовин, схильних до найбільшого впливу агресивних факторів, що призводять до погіршення властивостей всього матеріалу. Відомо [9, 10], що термічна та термоокиснювальна деградація кам'яновугільного пеку та полівінілхлориду розвиваються за закономірностями радикального процесу. Для уповільнення процесів окиснення в полімерні матеріали вводять антиоксиданти (інгібітори окиснення), дія яких зводиться до поглинання утворюваних радикалів та зупинки розвитку ланцюгової реакції або до руйнування пероксидів, що не встигли розкластись з утворенням нових радикалів. Розглянувши різні стабілізатори і проаналізувавши їх властивості, область застосування, переваги і недоліки, сумісність з компонентами пекокомполімеру, було обрано ірганокс 1010, стеарат кальцію, стеарат цинку і меламін [11].

Ірганокс 1010 і меламін за механізмом дії відносяться до антиоксидантів першого типу, які діють як донори гідрогену. Ірганокс 1010 – це просторово утруднений фенольний антиоксидант для первинної обробки і тривалої термічної стабілізації. Меламін відноситься до ароматичних амінів, які є донорами гідрогену.

Відомо, що стеарат кальцію та стеарат цинку часто використовуються в якості стабілізаторів ПВХ [10]. Можна припустити, що стеарати в пекокомполімері будуть виконувати подвійну функцію – стабілізатора та технологічної змазки.

Пекополімер – перспективний матеріал, на основі якого можуть бути отримані різні вуглецеві композити: пекокомполімер, вуглецеві піни, адсорбенти, вуглецеві волокна та ін. [1, 12, 13]. Оскільки пекополімер є новим матеріалом, процеси його деградації та стабілізації не вивчалися. Тому дане дослідження є актуальним та важливим як для технології отримання пекокомполімерів, так і для їх подальшої переробки.

2. Мета роботи

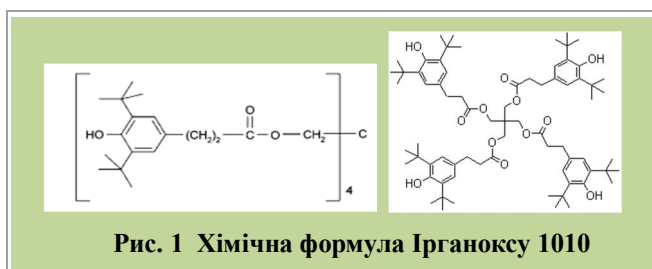
Пекополімерна матриця визначає властивості пекокомполімеру, а також є найбільш уразливою до дії зовнішніх факторів у процесі отримання або переробки матеріалу. Тому дана робота присвячена вивченню процесів впливу стабілізаторів: ірганоксу 1010, меламіну, стеарату кальцію та стеарату цинку на термічну та термоокиснювальну деградацію пекополімерної матриці.

3. Методика проведення експериментів

Основними компонентами пекополімерної матриці є кам'яновугільний пек та ПВХ. Досліджували матрицю із вмістом ПВХ 3 % по відношенню до пеку. Для цього використовували середньотемпературний кам'яновугільний пек марки Б, полівінілхлорид з константою Фікентчера 63 та стабілізатори: ірганокс 1010, меламін, стеарат кальцію і стеарат цинку.

Характеристика кам'яновугільного пеку; температура розм'якшення за методом «кільце-стрижень» – 83 °С; в'язкість при 135 °С – 10 Па·с, густина – 1300 кг/м³. Груповий склад пеку: масова частка α_1 -фракції – 8 %, α_2 -фракції – 27 %, β -фракції – 34 %, γ -фракції – 31 %.

Ірганокс 1010 (рис. 1) – пентаеритрит тетраоксі (3,5-ди-трет-бутил-4-гідроксіфеніл) пропіонат), просторово утруднений фенольний антиоксидант. Це білий, сипкий порошок; його молекулярна маса дорівнює 1178 г/моль; діапазон плавлення складає 110-125 °С; густина (20 °С) – 1150 кг/м³.



Меламін (2,4,6-триаміно-1,3,5-триазин, триамід ціанурової кислоти), структурна формула представлена на рис. 2. Молекулярна маса – 126,13; безбарвні кристали; температура плавлення – 354 °С (з розкладанням); густина – 1571 кг/м³.



Стеарат кальцію ((C₁₇H₃₅-COO)₂Ca) є білим порошком з густиною 1035 кг/м³ та температурою плавлення 170 °С.

Стеарат цинку (C₁₇H₃₅-COO)₂Zn) – білий аморфний порошок; температура плавлення 140 °С.

Методика експериментів полягала у приготуванні суміші ПВХ зі стабілізаторами в заданому співвідношенні та в дисперсійному зміщенні отриманої суміші з кам'яновугільним пеком у лабораторному млині до однорідного стану. Отримана однорідна суміш піддавалася термічній обробці в камері Binder M53 при 150 °С на протязі однієї години.

Склад пекополімерної матриці: пек – 100 м.ч., ПВХ – 3 м.ч. Кількість ірганоксу та меламіну по 2-4% (по відношенню до маси пеку). Вміст стеарату цинку та стеарату кальцію по 2 % (по відношенню до маси пеку).

Для оцінки ефективності дії стабілізаторів у якості критерію було обрано зміну маси досліджуваних матеріалів. Зміна маси зразків визначалася у відповідності до вимог ГОСТ 12020, ISO 11358.

Відносну зміну втрати маси суміші пекополімерної матриці зі стабілізатором по відношенню до пекополімерної матриці без стабілізатору до і після витримки при температурі 150 °С на протязі 1 год було розраховано за формулою:

$$\eta_0 = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100$$

де η_0 – відносна зміна втрати маси в порівнянні із втратою маси пекополімерної матриці (без стабілізатору), %; m_0 – втрата маси пекополімерної матриці без стабілізаторів, г; m – втрата маси пекополімерної матриці з додаванням стабілізаторів, г.

Для досліджень було використано два методи: термогравіметричний (в інертному середовищі – термічна деградація) і гравіметричний метод при термічній витримці в камері старіння (у повітряному середовищі – термоокиснювальна деградація).

Термічні процеси в пекополімерній матриці досліджувалися термогравіметричним методом на обладнанні NETZSCH TG 209 F3 Tarsus у відповідності до вимог стандартів ISO 11358, ISO/DIS 9924, DIN 51006, ASTM E 1131. Експериментальні умови: середовище – азот N₂; швидкість нагрівання – 10 °С/хв.; нагрівання до 800 °С.

Термоокиснювальні процеси в сумішах досліджувалися за допомогою метода термічної витримки в камері Binder M53 у відповідності до вимог стандартів ГОСТ 24813 і ГОСТ 28198. Експериментальні умови: середовище – повітря; температура нагрівання – 150 °С; час нагрівання – 1 год.

Зміну будови пекополімерної матриці до і після додавання стабілізаторів підчас термоокиснювальної деградації додатково було проаналізовано з використанням методу інфрачервоної спектроскопії. Дослідження проводилися на Фур'є-ІЧ-спектрометрі марки Nicolet iZ10 у діапазоні 500-4500 см⁻¹.

4. Обговорення результатів

Вплив природи і кількості стабілізатору-антиоксиданту вивчали, використовуючи ірганокс-1010 та меламін, додаючи їх у кількості 2-4 % (від маси пеку) до пекополімерної матриці. Інгибування процесу термоокиснення антиоксидантами першого типу полягає у відриві полімерним радикалом атома гідрогену від молекули антиоксиданту. Активність радикалу антиоксиданту повинна бути нижче активності радикалу, з яким він взаємодіє. Антиоксиданти також можуть реагувати з радикалами з утворенням неактивних продуктів.

З отриманих даних видно (рис. 3), що для пекополімерної матриці в чистому вигляді характерна менша втрата маси, ніж з додаванням ірганоксу. Додавання ірганоксу в кількості 2-4 % інтенсифікує процеси розкладання пекополімеру, що виражається у

збільшенні втрати маси на 4-9 % у порівнянні зі зразком без додавання. Причиною цього може бути здатність антиоксидантів цього типу окиснюватись киснем з утворенням вкрай небажаних активних радикалів, які запускають радикально-ланцюговий механізм термодеструкції пекополімерної матриці. У результаті цих процесів збільшується кількість низькомолекулярних летких речовин, що й спричинює зростання втрати маси.



Рис. 3 Втрата маси сумішами «пекополімерна матриця – стабілізатор» після термічної витримки ($t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 год)

Меламін у кількості 2-4 %, навпаки, гальмує деструктивні процеси, що проявляється у зниженні втрати маси на 9-11 % у порівнянні зі зразком без нього. Слід відзначити, що меламін, що є антиоксидантом (донором гідрогену), здатний також зв'язувати утворюваний при розкладанні ПВХ хлорид гідрогену. Дія меламіну як антиоксиданту та нейтралізатора HCl сприяє гальмуванню деструктивних процесів, пов'язаних з утворенням низькомолекулярних речовин та втратою маси.

До складу матриці пекокомпозиту входить ПВХ, при деструкції якого спостерігається відщеплення HCl, у зв'язку з чим як стабілізатори були досліджені Стеарат Ca і Стеарат Zn в кількості 2 % від маси пеку. Основна функція цих солей – зв'язування HCl полівінілхлориду, що виділяється при його переробці. З отриманих даних видно, що пекополімерна матриця з додаванням стеарату кальцію або стеарату цинку втрачає більший відсоток маси, ніж в чистому вигляді. Такий вплив стеаратів на пекополімерну матрицю може бути пов'язаний з їх механізмом дії, направленим, головним чином, на нейтралізацію HCl. Можна припустити, що утворювані при взаємодії HCl зі стеаратом кальцію або стеаратом цинку хлориди кальцію або цинку ініціюють реакції, що призводять до руйнування первинної структури пеку і супроводжуються відщипленням низькомолекулярних летких сполук та збільшенням втрати маси системи.

Розраховані за адитивністю втрати маси пекополімерної матриці зі всіма стабілізаторами більше, ніж фактичні втрати маси, отже, відбувається взаємодія компонентів, що призводить до зменшення втрати маси.

Криві ДТГ кам'яновугільного пеку, пекополімерної матриці та пекополімерної матриці з ірганоксом та меламіном у кількостях 2 та 4 % представлені на рис. 4. Аналіз кривих показав присутність в інтервалі 235-250 $^{\circ}\text{C}$ піків, які вказують на різке збільшення швидкості розкладання ПВХ. Аналогічні піки спостерігалися на термограмі пекополімерної матриці без антиоксидантів, що може свідчити про те, що добавки меламіну (2-4 %) або ірганоксу (2-4 %) практично не запобігають розкладанню ПВХ і розвитку термохімічних деструктивних процесів, що призводять до втрати маси. Однак швидкість розкладання ПВХ дещо відрізняється для різних сумішей.

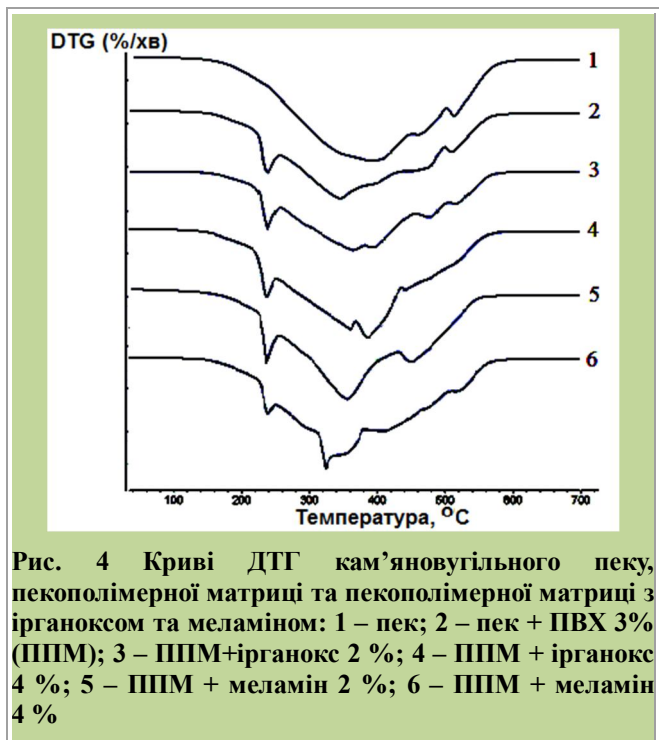


Рис. 4 Криві ДТГ кам'яновугільного пеку, пекополімерної матриці та пекополімерної матриці з ірганоксом та меламіном: 1 – пек; 2 – пек + ПВХ 3% (ППМ); 3 – ППМ+ірганокс 2 %; 4 – ППМ + ірганокс 4 %; 5 – ППМ + меламін 2 %; 6 – ППМ + меламін 4 %

В інтервалі 237-239 $^{\circ}\text{C}$ швидкість втрати маси в результаті деструкції в інертному середовищі складає 1,7-1,8 %/хв у присутності меламіну або ірганоксу, а також без них. Хоча при вмісті 4 % меламіну вона нижче (1,5 %/хв). Застосування меламіну збільшує температуру втрати 5 % маси на 5-6 градусів.

Найбільш перспективним є застосування комплексних стабілізуючих систем, що містять різні стабілізатори [12]. Для подальшого дослідження термічної та термоокиснювальної деградації пекополімерної матриці і пошуку ефективного стабілізатору для неї використовували комплексний

стабілізатор ірганокс-меламін (стабілізатор ІМ).

Результати використання стабілізатора ІМ у різних співвідношеннях 2-4 % від маси пеку наведені у вигляді діаграми на рис. 5. Різке зниження втрати маси до 21-40 % при використанні комплексного стабілізатору ІМ вказує на синергетичний ефект їх дії на пекополімерну матрицю.

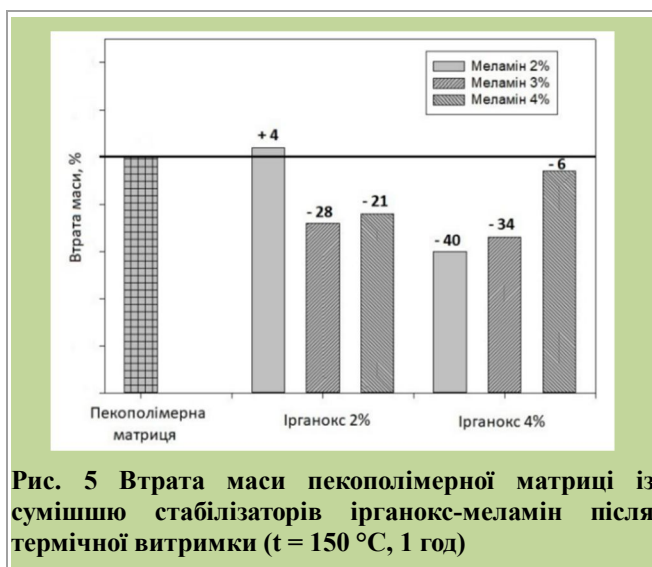


Рис. 5 Втрата маси пекополімерної матриці із сумішшю стабілізаторів ірганокс-меламін після термічної витримки ($t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 год)

Термодеструкція відбувається як ланцюговий радикальний процес, в якому стадією ініціювання є розпад макромолекул з утворенням радикалів. Під дією пари антиоксидантів (ірганокс-меламін) обривання реакційного ланцюгу відбувається вірогідно в результаті рекомбінації та диспропорціювання радикалів. При цьому сумарна швидкість деструктивних процесів знижується в порівнянні зі швидкістю цих процесів у відсутності антиоксидантів. Однак сумарний ефект полягає у переважанні деструктивних процесів (не дивлячись на зниження їх інтенсивності) над поліконденсаційними (спостерігається втрата маси).

Аналіз термограм (рис. 6), де в якості стабілізатору використано суміш ірганоксу та меламіну, показав, що пік в інтервалі $235\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, характерний для пекополімерної матриці без стабілізаторів (крива 1), зменшується (крива 2) або взагалі відсутній (крива 3).

Зменшення інтенсивності або повна відсутність цього піку свідчить про те, що суміш антиоксидантів меламіну та ірганоксу може зменшувати або повністю блокувати утворення низькомолекулярних летких речовин у результаті деструктивних процесів, ініційованих радикалами, що утворюються при розкладанні ПВХ у пекополімерній матриці. Застосування суміші ірганокс - меламін збільшує температуру втрати 5 % маси на 4-6 градусів. Таким

чином, можна зробити висновок, що комплексний стабілізатор (суміш ірганоксу та меламіну) може уповільнювати процеси деструкції, що призводять до утворення низькомолекулярних летких речовин.

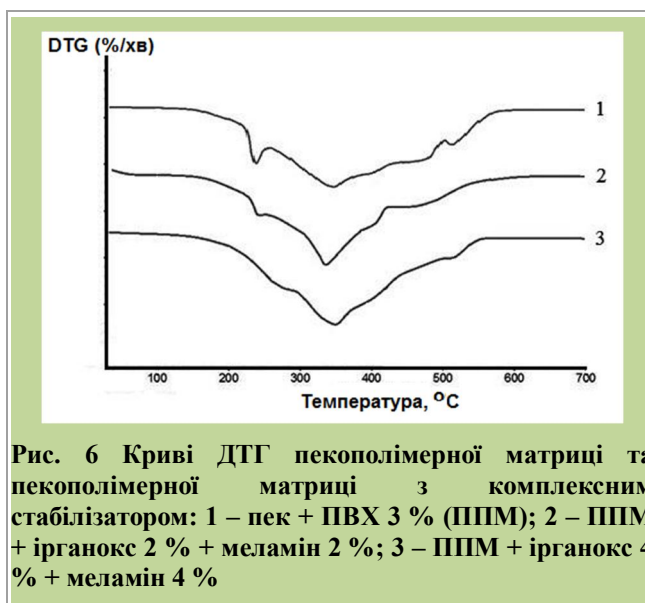


Рис. 6 Криві ДТГ пекополімерної матриці та пекополімерної матриці з комплексним стабілізатором: 1 – пек + ПВХ 3 % (ППМ); 2 – ППМ + ірганокс 2 % + меламін 2 %; 3 – ППМ + ірганокс 4 % + меламін 4 %

Для дослідження змін у пекополімерній матриці були отримані ІЧ-спектри пекополімерної матриці без стабілізаторів та з комплексним стабілізатором ІМ, які наведені на рис. 7. На ІЧ-спектрах пекополімерних матриць спостерігається поява смуг поглинання в області $3418\text{ та }3470\text{ см}^{-1}$ у пробах зі стабілізаторами (спектри 3 і 4) в порівнянні з пробєю «чистої» матриці (кам'яновугільний пек + ПВХ 3 %). Причому інтенсивність цих смуг вище в пекополімерній матриці при співвідношенні ірганокс:меламін 1:2. Дана область вказує на присутність у пробах гідрогену, що знаходиться у формі ОН-груп, зв'язаних водневими зв'язками, а також на валентні коливання гідрогену, зв'язаного з нітрогеном в ароматичних амінах. Дані піки спостерігалися на ІЧ-спектрі вихідного кам'яновугільного пеку (спектр 1), однак після термообробки вони зникли. Можна припустити, що меламін та ірганокс, взаємодіючи з кам'яновугільним пеком, що входить до складу пекополімерної матриці, запобігають відщепленню ОН-груп та руйнуванню зв'язку NH.

У пробах зі стабілізаторами піки в області $2912, 2850\text{ см}^{-1}$, що відповідають валентним коливанням аліфатичної групи CH_2 [14], більш інтенсивні в порівнянні з пробєю без стабілізаторів. Звідси можна припустити, що ірганокс та меламін, взаємодіючи з компонентами пекополімерної матриці, знижують конденсованість системи, утворюючи метиленові містки між ароматичними кільцями. Додатково слід

відзначити підвищення інтенсивності даних піків при збільшенні кількості меламіну у складі комплексного стабілізатору.

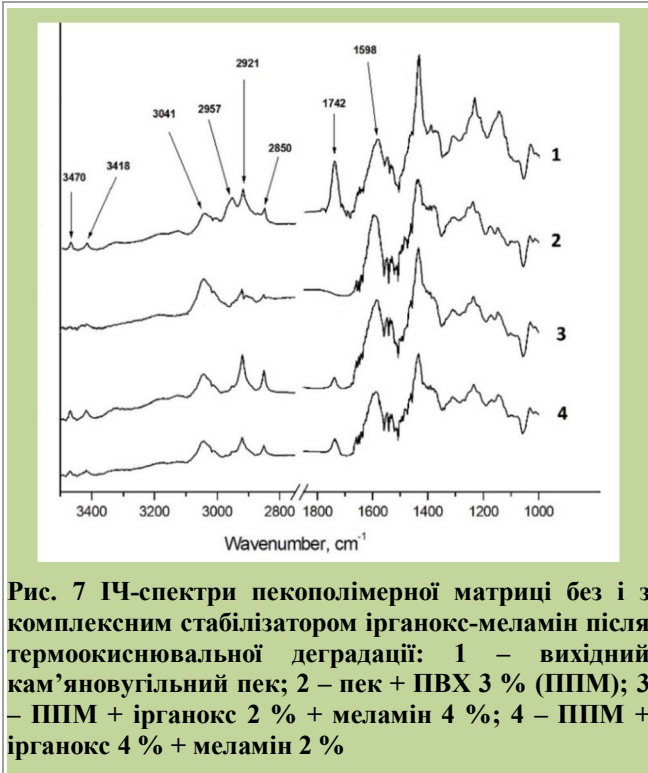


Рис. 7 ІЧ-спектри пекополімерної матриці без і з комплексним стабілізатором ірганокс-меламін після термоокиснювальної деградації: 1 – вихідний кам'яновугільний пек; 2 – пек + ПВХ 3 % (ППМ); 3 – ППМ + ірганокс 2 % + меламін 4 %; 4 – ППМ + ірганокс 4 % + меламін 2 %

У пробах з меламіном та ірганоксом зменшується інтенсивність смуг поглинання при 3041 cm^{-1} (валентні коливання ароматичного зв'язку C-H) і в області 1598 cm^{-1} (валентні коливання подвійного зв'язку C=C), що свідчить про зменшення конденсованості ароматичних систем пекополімерної матриці.

Поява невеликих піків у пекополімерній матриці зі стабілізаторами в діапазоні 1740 cm^{-1} свідчить про валентні коливання карбонілу C=O , що також спостерігалось в чистому пеку до термообробки. Можливо, комплекс стабілізаторів у ході взаємодії з пеком перешкоджає розкриттю подвійного зв'язку C=O у ході термообробки і тим самим запобігає утворенню активних радикалів або відщепленню оксиген-вмісних сполук. Крім того, ірганокс містить C=O у вигляді складноєфірного зв'язку.

Таким чином, на основі ІЧ-спектрального аналізу можна зробити висновок, що суміш антиоксидантів меламіну та ірганоксу змінює характер зв'язків та структуру пекополімерної матриці. Антиоксиданти знижують ступінь ароматичності та конденсованості системи, з'являються метиленові містки та складноєфірні зв'язки, які можуть надати матеріалу пластичність та зменшити його крихкість.

5. Висновки

Досліджено вплив стабілізаторів ірганокс, меламін, стеарат кальцію і стеарат цинку в кількості 2-4 % на пекополімерну матрицю пекокомпозиту в умовах термічної і термоокиснювальної деградації.

Встановлено, що добавки ірганокс, стеарат кальція і стеарат цинку інтенсифікують процеси розкладання компонентів пекополімерної матриці, що виражається у збільшенні втрат маси на 4-23 % в порівнянні із втратами матеріалу без добавок. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що окремо ці добавки не можуть здійснювати стабілізуючий вплив на матрицю пекокомпозиту.

Встановлено синергетичний ефект комплексного стабілізатору ІМ (ірганокс 2-4 % та меламін 2-4 % по відношенню до пеку), що призводить до зменшення відносної втрати маси пекополімерної матриці до 40 % при термоокиснювальній дії ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 год). Суміш антиоксидантів меламін та ірганокс може зменшувати або повністю блокувати утворення низькомолекулярних летких речовин в результаті деструктивних процесів, ініційованих радикалами, які утворюються при розкладанні ПВХ у пекополімерній матриці.

На основі ІЧ спектрального аналізу встановлено, що суміш антиоксидантів меламін та ірганокс знижує ступінь ароматичності та конденсованості системи, з'являються метиленові містки та складноєфірні зв'язки. Комплексний стабілізатор ІМ уповільнює процеси деструкції пекополімерної матриці при термічній та термоокиснювальній деградації.

Бібліографічний список

1. **Krutko I.** Composite materials based on coal tar pitch / I. Krutko, V. Kaulin, K. Satsyuk / Book "High Performance Polymers for Engineering-Based Composites". – Apple Academic Press, Inc. (Taylor & Francis Group), 2015. – P. 265-276.

2. **Каулін В.Ю.** Вплив умов отримання нових пекокомпозиційних матеріалів на їх теплостійкість та механічну міцність / Ю.В. Каулін // Східно-Європейський Журнал передових технологій. – 2015. – №3/11(75). – С. 29-35.

3. **Крутько І.Г.** Теоретичні передумови використання кам'яновугільного пеку як полімерного матеріалу / Крутько І.Г., Каулін В.Ю. // Наукові праці ДонНТУ, сер. Хімія і хімічна технологія. – 2010. – №15(163). – С. 103-107.

4. **Крутько І.Г.** Вплив хімічних добавок на груповий склад кам'яновугільного пеку / І.Г. Крутько, Ю.В. Каулін // Наукові праці ДонНТУ. Серія Хімія і хімічна технологія. – 2009. – №12(144). – С. 127-131.

5. **Крутько І.Г.** Реологічні дослідження модифікованих кам'яновугільних пеків / І.Г. Крутько, Ю.В. Каулін, К.О. Сацюк // Наукові праці ДонНТУ.

Серія Хімія і хімічна технологія. – 2011. – №16(184). – С. 150-158.

6. Крутько І.Г. Термічний аналіз модифікованих кам'яновугільних пеків / І.Г. Крутько, Ю.В. Каулін, К.О. Сацюк // Наукові праці ДонНТУ. Серія Хімія і хімічна технологія. – 2012. – №19(199). – С. 133-138.

7. Krutko I. Testing of modified coal tar pitch as polymer matrix in composite materials / I. Krutko, V. Kaulin, K. Satsyuk // Наукові праці ДонНТУ. Серія Хімія і хімічна технологія. – 2013. – №2(21). – С. 161-167.

8. Крутько І.Г. Вплив хлорвмісних полімерів на склад та структуру кам'яновугільного пеку / І.Г. Крутько, Ю.В. Каулін // Вестник национального технического университета ХПИ. – 2010. – №10. – С. 148-151.

9. Питюлин И.Н. Научно-технологические основы создания каменноугольных углеродсодержащих материалов для крупногабаритных электродов / Игорь Наркисович Питюлин. – Харьков: ИПЦ «Контраст», 2004. – 480 с.

10. Уилки Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс Ч. (ред) / [Под ред. Г.Е. Заинкова]. – Спб: Профессия, 2007. – 728 с.

11. Цвайфель Х. Добавки к полимерам. Справочник / Х. Цвайфель, Р. Д. Маер, М. Шиллер. – Спб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 1144 с.

12. Крутько І.Г. О возможности получения твердых пен на основе модифицированного каменноугольного пека / І.Г. Крутько, В.В. Колбаса // Наукові праці ДонНТУ. Серія Хімія і хімічна технологія. – 2013. – №2(21). – С. 156-161.

13. Крутько І.Г. Выбор метода получения твердых углеводородных пен / І.Г. Крутько, В.В. Колбаса // Наукові праці ДонНТУ. Серія Хімія і хімічна технологія. – 2014. – №1(22). – С. 201-205.

14. Тарасевич Б.И. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / И.Б. Тарасевич. – Москва: МГУ, 2012. – 54 с.

Рукопис надійшов до редакції 05.02.2018

INFLUENCE OF STABILIZERS ON PITCH-POLYMERIC MATRIX IN TERMS OF THERMAL AND THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION

© I.G. Krutko, PhD in technical sciences, K.B. Yavir, V.Yu. Kaulin, PhD in technical sciences (DonNTU)

An influence has been investigated of the stabilizers (irganox, melamine, calcium stearate and zinc stearate) in the amount of 2-4 % on pitch-polymeric matrix of pitch-composite in terms of thermal and thermo-oxidative degradation. It has been established that the additives of irganox, calcium stearate and zinc stearate intensified the decomposition of the pitch-polymeric matrix components. The synergistic effect of a complex IM stabilizer (irganox + melamine) has been established, which led to a deceleration of degradation processes of the pitch-polymeric matrix during thermal and thermo-oxidative degradation.

Keywords: pitch-polymeric matrix, degradation, stabilizer, irganox, melamine, calcium stearate, zinc stearate.

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ПЕКОПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ

© И.Г. Крутько, к.т.н., К.Б. Явир, В.Ю. Каулин, к.т.н. (ДонНТУ)

В статье исследовано влияние стабилизаторов (ирганокс, меламин, стеарат кальция и стеарат цинка) в количестве 2-4 % на пекополимерную матрицу пекокомпозиата в условиях термической и термоокислительной деградации. Установлено, что добавки ирганокс, стеарат кальция и стеарат цинка интенсифицируют процессы разложения компонентов пекополимерной матрицы. Установлен синергетический эффект комплексного стабилизатора ИМ (ирганокс+меламин), который приводит к замедлению процессов деструкции пекополимерной матрицы при термической и термоокислительной деградации.

Ключевые слова: пекополимерная матрица, деградация, стабилизатор, ирганокс, меламин, стеарат кальция, стеарат цинка.

ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ ГИБКОСТИ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ КОКСОВОГО ГАЗА© Л.П. Банников¹*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*¹ Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, зав. химическим отделом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com

В статье проанализирована гибкость технологий, задействованных в процессе подготовки коксового газа к энергетическому использованию на коксохимических предприятиях. Рассмотрены стадии первичного и конечного охлаждения коксового газа, улавливания аммиака, бензольных углеводородов, сероводорода, а также сопутствующие процессы, оказывающие влияние на качество очистки. Выбраны наиболее критичные технологии, обладающие пониженной гибкостью к изменению состава и количества перерабатываемого коксового газа. Показана возможность достижения потенциальных преимуществ с увеличением гибкости технологических процессов.

Ключевые слова: гибкость технологического процесса, охлаждение коксового газа, улавливание химических продуктов коксования, варьирование объема и состава газа.

Производительность коксового цеха и состав шихты на коксохимическом предприятии зависит от условий рынка и текущих требований потребителей к качеству и объему выработки товарного кокса [1]. Как следствие, персонал химических цехов постоянно сталкивается с колебаниями обрабатываемого объема газа и его состава.

Объем образующегося газа в камерах коксования зависит от графика выдачи печей, колебаний состава шихты, полноты загрузки печей. Поступление газа на переработку увеличивается при загрузке печей шихтой и постепенно уменьшается в промежутках между загрузками. Кроме того, на вариации объема коксового газа, поступающего на обработку в химических цехах, влияют отклонения от нормального режима транспортировки: образование осадков на отдельных участках или в аппаратах газопровода, аварийное засасывание воздуха через неплотности, накопление конденсата в газопроводе. Регулировку транспортирования газа производят таким образом, чтобы режим отсасывания газа полностью соответствовал интенсивности газовыделения.

В последнее время на отдельных предприятиях вынужденно используется режим неполной производительности коксового цеха. В то же время, ситуативно может возникать необходимость увеличения объемов производства до максимально возможных значений. В таких случаях необходимо учитывать гибкость основных технологических процессов к вариациям объема и состава коксового газа.

В первую очередь предпочтительнее корректировать технологический процесс посредством изменения режима и условий эксплуатации, а затем уже прибегать к дорогостоящему перевооружению и ликвидации «узких мест» технологического оборудования. Вынужденная замена оборудования, в свою очередь, должна быть экономически оправданной и удовлетворять требования к качеству продукции.

Конечно, гибкость технологического процесса закладывается техническим заданием заказчика и обеспечивается проектировщиками еще на самой ранней стадии проектирования. Существует опасность заложить слишком широкий диапазон изменения входных параметров, что приводит к неоправданным капиталовложениям. Иногда целесообразней заложить узкий диапазон основных параметров, но с предположительным планом мероприятий по модернизации оборудования на случай трансформации входных параметров. Подчас изменения, например, состава очищаемого газа, становятся известными еще на стадии рабочего проектирования и принимаемые решения могут быть безболезненно скорректированы.

На коксохимических предприятиях Украины имеется широкий спектр технологических процессов и оборудования. Например, в эксплуатации находятся морально устаревшие процессы улавливания сероводорода по мышьяково-содовому методу без АСУТП, и в то же время осваиваются цеха моноэтаноламиновой (МЭА) сероочистки с высокой степенью автоматизации управления. Практически каждое предприятие имеет свой тип бензольного и серного скрубберов: от тарельчатых и безнасадочных, до насадочных с самой высокой удельной поверхностью на

единицу объема (например, «Зульцер Хемтех»). В такой ситуации необходим поиск общих принципов устранения ограничений и методов повышения гибкости технологических процессов, особенно в условиях повышения цен на сырье и энергоресурсы.

Способность технологии «приспосабливаться» к изменениям входных параметров формируется при проектировании. Так, колебания объема коксового газа при выборе производительности аппаратов учитываются коэффициентом повышения расчетных данных, который составляет для ПГХ и нагнетателей 1,15, а для остальной технологической аппаратуры газового тракта улавливания – 1,07. Количество резервного оборудования для газового потока от двух батарей обычно принимают следующим: ПГХ – 1 шт, КГХ – 1 шт, сатуратор или аммиачный абсорбер – 1 шт. Следовательно, производительность сероочистных и бензольных установок является наиболее чувствительной к изменению количества и состава обрабатываемого коксового газа.

Процессы первичного охлаждения и улавливания аммиака больше подвержены влиянию состава и примесей коксового газа.

Моноэтаноламиновая сероочистка

В зависимости от содержания сероводорода и CO_2 в очищаемом газе в процессе эксплуатации сероочистки постоянно необходимо корректировать расход поглотительного раствора на скруббер. Сложность управления МЭА-установкой состоит в учете влияния одновременно нескольких факторов, определяющих расход раствора. Для учета влияния параметров на расход раствора были обработаны методом множественной регрессии имеющиеся методики расчета процессов абсорбции-регенерации МЭА-процесса [2, 3]. Количество расчетов в форме электронных таблиц Excel составило 99 шт. Переменные регрессионной модели изменяются в пределах режимных значений отечественных установок (табл. 1).

Таблица 1

Переменные и целевые функции процесса абсорбции H_2S МЭА-поглотителем

Наименование	Обозначение	Пределы варьирования
Объем очищаемого газа, тыс. $\text{м}^3/\text{час}$	X_1	30÷65
Содержание H_2S в прямом газе, $\text{г}/\text{м}^3$	X_2	6,0÷11,0
Температура коксового газа на очистку от H_2S , $^\circ\text{C}$	X_3	28÷36
Содержание свободного МЭА в регенерированном растворе, %	X_4	7÷12
Содержание CO_2 в регенерированном растворе, $\text{г}/\text{дм}^3$	X_5	5,0÷15
Содержание H_2S в регенерированном растворе, $\text{г}/\text{дм}^3$	X_6	0,01÷0,2
Расход раствора, $\text{м}^3/\text{час}$, необходимый для обеспечения содержания H_2S в обратном газе 0,3 $\text{г}/\text{м}^3$	Y_1	20÷200

Целевая функция Y_1 определялась с изменением переменных по заданной матрице. При расчете принималось, что температура регенерированного раствора выше температуры коксового газа на 5°C .

Результаты регрессионной обработки показали, что количество раствора, необходимое для улавливания сероводорода до остаточной концентрации 0,3 $\text{г}/\text{м}^3$, может быть выражено следующим уравнением множественной регрессии с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,98$:

$$Y_1 = -123,706 + 2,79802 \times X_1 + 15,3854 \times X_2 - 1,84141 \times X_3 + 20,3803 \times X_4 - 0,98278 \times X_5 - 15,7025 \times X_6 - 2,3936 \times 10^{-7} \times (X_1 \times X_2)^3 - 2,17529 \times X_2 \times X_4 + 0,000795345 \times (X_2 \times X_3)^2 - 0,42153 \times (X_1 \times X_4)^{0,9} + 1,2462 \times 10^{-7} \times (X_1 \times X_5)^3 + 0,000513719 \times (X_1 \times X_6)^4 \quad (1)$$

Анализ полученного уравнения показывает, что количество необходимого раствора линейно зависит от количества сероводорода в очищаемом газе. Кроме

того, эффективность очистки существенно зависит от степени отдувки диоксида углерода, как наиболее сильного абсорбируемого кислого компонента (рис. 1). На левой оси диаграммы приводится концентрация CO_2 в регенерированном растворе, которая определяет (при соответствующих уровнях содержания H_2S) плотность орошения абсорбера, необходимую для очистки коксового газа до остаточного содержания H_2S на уровне 0,3 $\text{г}/\text{м}^3$.

Из проведенных расчетов видно, что в исследуемом диапазоне входных параметров уровень содержания CO_2 в регенерированном растворе определяет требуемый объем регенерированного раствора в более широком диапазоне, чем содержание сероводорода в очищаемом газе. Это позволяет достичь практически полного извлечения CO_2 , что и отражает ключевое отличие МЭА-процесса от прочих способов сероочистки коксового газа.

Если бы возникла необходимость увеличения производительности МЭА-установок, то наиболее рациона-

льным способом было бы повышение концентрации МЭА в рабочем растворе вплоть до 30 % с добавкой ингибиторов коррозии, либо использование аминного поглотителя с более высокой сероемкостью [4].

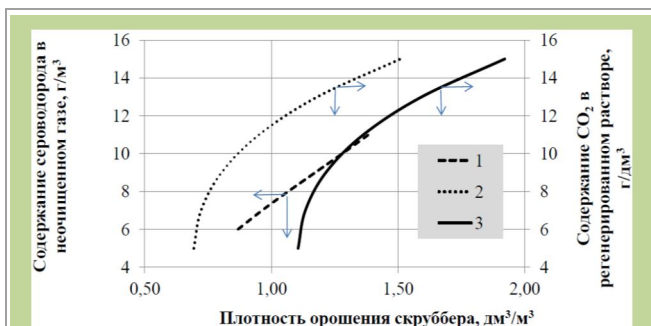


Рис. 1 Зависимость плотности орошения серного абсорбера (ось x) от содержания сероводорода в очищаемом газе; зависимость плотности орошения от содержания CO₂ в регенированном растворе (при содержании H₂S в очищаемом газе 6 г/м³ и 10 г/м³). 1 – содержание CO₂ в растворе 10 г/дм³; 2 – содержание H₂S в очищаемом газе 6 г/м³, 3 – содержание H₂S в очищаемом газе 10 г/м³. График приведен для X₃ = 32 °С, X₄ = 8 %, X₆ = 0,1 г/дм³

Узлом, наиболее чувствительным к вариациям количества и состава очищаемого коксового газа в условиях резкого снижения доли украинских углей в сырьевой базе коксования оказывается установка по переработке кислых газов МЭА-очистки. Главной причиной этого является неполная загрузка установки основным технологическим источником тепла (тепловые эффекты химических превращений сероводорода на стадиях сжигания, конверсии и конденсации паров серной кислоты). Минимально допустимым уровнем критического понижения содержания сероводорода в очищаемом коксовом газе и его объема может служить следующее приближенное выражение:

$$\frac{V_{H_2S} \times q_{H_2S} + V_{HCN} \times q_{HCN}}{V_m} \geq Q_{\min} \quad (2),$$

где V_{H₂S}, V_{HCN} – «критические» объемы соответствующих кислых газов, поступающих в печь-котел; q_{H₂S}, q_{HCN} – теплота сгорания соответствующих газов; V_т – геометрический объем топки; Q_{мин} – минимальная проектная теплонапряженность топочного пространства. Из уравнения следует, что если имеется возможность снизить V_т за счет отключения одного из аппаратов, то минимально допустимое количество кислых газов повышается. Это иллюстрирует преимущество работы двух технологических ниток «мокрого» катализа над одной ниткой удвоенной производительности.

Так как приход тепла от сгорания H₂S в топку печи котла сбалансирован с тепловыми потоками контактного аппарата и узла абсорбции-конденсации получаемой серной кислоты, приведенный выше критерий может служить обобщающим для всей установки производства серной кислоты. Недостаточное количество тепла, поступающего в сернокислотную установку, приводит к понижению эффективности производства пара в контактном аппарате, вплоть до нарушения работоспособности. Дефицит тепла при орошении кислотной башни сопровождается низкой концентрацией получаемой серной кислоты. На установках выделения серной кислоты с трубчатыми конденсаторами (ВСА) для восстановления проектного режима конденсации необходимо пропорционально снижать расход охлаждающего воздуха, однако он ограничивается минимальной производительностью воздухоудувки. В результате происходит снижение температуры нагреваемого воздуха в конденсаторе, при этом недостаточно высокая температура смеси отходящего газа с нагретым на конденсаторе воздухом способствует конденсации паров кислоты после смешения. В результате соответствующий участок газохода работает в агрессивно-коррозионных условиях, что приводит к уменьшению межремонтного периода эксплуатации.

Таким образом, снижение объема обрабатываемого коксового газа и концентрации сероводорода ниже критических величин, определяемых по формуле (2), приводят к уменьшению вырабатываемого тепла при производстве кислоты на стадиях горения, конверсии и конденсации. Для компенсации дефицита тепла на отечественных сернокислотных установках дополнительно сжигают соответствующее количество коксового газа.

Вакуум-карбонатная установка

По сравнению с МЭА-установками поглотительный раствор вакуум-карбонатной (ВК) сероочистки обладает более низкой сероемкостью. По этой причине колебания содержания сероводорода на входе, видимо, требуют корректировки объема поглотительного раствора, поступающего на серные абсорберы, в более широком диапазоне. В этом случае использование абсорберов с узким рабочим диапазоном производительности нецелесообразно.

Для численной проверки предположения, пользуясь имеющимися методиками расчета рассматриваемого процесса [5, 6], выполнили серию автоматизированных расчетов процесса абсорбции сероводорода поглотительным раствором вакуум-карбонатной сероочистки. В результате получили регрессионное уравнение зависимости содержания сероводорода в очищенном коксовом газе от основных параметров (табл. 2) абсорбции:

$$Y = -0,3808 + 18,42168 \times X_1^{-1} + 0,02761 \times X_2 - 0,12025 \times X_3^3 + 0,001764 \times X_4^3 + 0,0030288 \times X_5 - 0,00491 \times X_6 - 0,31645 \times (X_1 \times X_3)^{-1} + 2 \times 10^{-13} \times (X_2 \times X_6)^5 + 0,000342 \times (X_2 \times X_3 \times X_6)^{1,5} - 0,02309 \times (X_2 \times X_4)^{0,8},$$

$$(R^2 = 0,983) \quad (3).$$

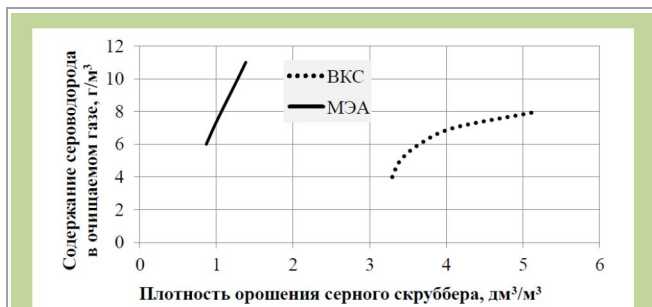


Рис. 2 Зависимость плотности орошения серного скруббера для поглотительных растворов МЭА- и ВК-сероочисток от содержания сероводорода в очищаемом газе

На рис. 2 приводится сравнение зависимостей плотности орошения скрубберов для МЭА- и ВК-сероочисток от содержания сероводорода в очищаемом газе. Параметры МЭА-очистки взяты из условий расчета рис. 1, параметры ВК приняты следующими: $X_1 = 35$ г/дм³; $X_2 = 29$ г/дм³; $X_3 = 0,25$ г/дм³; $X_5 = 30$ °С.

Выполненные расчеты показывают, что удельный расход поглотительного раствора вакуум-карбонатной сероочистки (при колебании содержания H_2S в очищаемом газе в диапазоне 6-11 г/м³) должен изменяться примерно в четыре раза больше, чем для МЭА-процесса. В связи с этим, применение в качестве массообменных устройств пакетов крупнодырчатых провальных тарелок в серных скрубберах ВК-сероочистки целесообразно только при постоянной нагрузке как по газу, так и по содержанию сероводорода.

На первый взгляд, замена ранее применявшейся хордовой деревянной насадки для скрубберов диаметром 6,0 м решетчатыми (крупнодырчатыми) тарелками представляется экономичным и оптимальным решением, поскольку они не подвержены зарастанию или забиванию отверстий отложениями [7]. Однако гидравлическое сопротивление скрубберов с решетчатыми тарелками и глубина очистки коксового газа стабильны только в узком диапазоне. Один из недостатков решетчатых тарелок провального типа – чувствительность к изменению расходов паровой и жидкой фаз, причем рабочая производительность их должна отклоняться от расчетной не более чем на 25 % [9]. Поэтому удельный расход электроэнергии на перекачку раствора в таких скрубберах увеличивается при снижении содержания сероводорода в очищаемом газе.

Таблица 2

Параметры регрессионной модели процесса абсорбции сероводорода поглотительным раствором вакуум-карбонатной сероочистки

Пределы изменения переменных	Содержание Na_2CO_3 в регенерированном растворе, г/дм ³	Содержание $NaHCO_3$ в регенерированном растворе, г/дм ³	Содержание H_2S в регенерированном растворе, г/дм ³	Плотность орошения серного скруббера, дм ³ /м ³	Средняя температура газа и раствора, °С	Содержание H_2S в газе до очистки, г/м ³	Содержание H_2S в газе после очистки, г/м ³
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	Y
Переменные							Целевая функция
Мин.	28,2	9,5	0,1	2,4	16,5	4,2	расчетн.
Макс.	41,4	35,1	1,2	4,9	39,5	15,8	расчетн.

В последних проектах установок вакуум-карбонатной сероочистки Гипрококсом применяются просечно-вытяжные насадки [8], что позволяет расширить диапазон орошения серных абсорберов. Предел увеличения плотности орошения абсорбера в таком случае ограничивается пропускной способностью по газу, и может быть определен по уравнению расчета фиктивной скорости в точке захлебывания [9].

Несмотря на селективное извлечение сероводорода в присутствии CO_2 поглотительным раствором ВК-сероочистки, согласно критерию (2), количество абсор-

бированных кислых газов определяет минимально необходимое количество тепла для нормального режима эксплуатации отделения «мокрого» катализа. Поэтому все присущие проблемы этого отделения, описанные выше, в той же мере касаются и цехов вакуум-карбонатной сероочистки коксового газа.

Мышьяково-содовая сероочистка

Установка мышьяково-содовой сероочистки комплектуется изолированными по раствору и параллельно подключаемыми по газу блоками, каждый из которых

включает, как правило, 1 абсорбер и 4 регенератора. В зависимости от количества очищаемого газа, эксплуатируется необходимое количество блоков. В связи с большим сроком эксплуатации данных установок, актуальной производственной задачей является поддержание в рабочем состоянии необходимого количества единиц оборудования.

Плотность орошения раствора на сечение скруббера (с деревянной хордовой насадкой) принимается в диапазоне $20-40 \text{ м}^3/\text{м}^2$, что для аппарата диаметром 6,0 м соответствует объему поступающего раствора $565-1272 \text{ м}^3/\text{ч}$. В связи с конструктивными особенностями насосного оборудования, форсунок и пр., регламентом ограничивается рабочий диапазон скруббера по раствору в пределах $900-1000 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Количество раствора, поступающего на абсорбцию сероводорода ($V_{\text{р-ра}}$), рассчитывают по формуле [10]:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{K \times V_{\text{г}} \times (C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}) \times K_{\text{зап}}}{C_{\text{мыш}}}$$
 (4);

где K – отношение содержания мышьяка к сероводороду $\text{As}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{S}$, $V_{\text{г}}$ – объем очищаемого газа, $\text{м}^3/\text{ч}$; $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$ – содержание сероводорода в коксовом газе до и после очистки; $C_{\text{мыш}}$ – содержание As_2O_3 в растворе, $\text{г}/\text{м}^3$; $K_{\text{зап}}$ – коэффициент запаса.

В условиях традиционного режима очистки $\text{As}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{S} = 20$, $C_{\text{мыш}} = 10000 \text{ г}/\text{м}^3$; $K_{\text{зап}} = 1,25$, и для объема очищаемого газа 100 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ расчетное количество раствора в зависимости от концентрации $C_{\text{нач}}$ изменяется линейно (рис. 3). С увеличением концентрации сероводорода (при неизменном количестве мышьяка в растворе) необходимо увеличение числа работающих блоков.

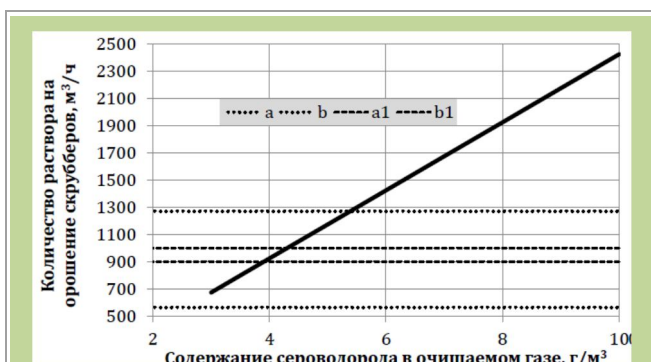


Рис. 3 Зависимость количества раствора на абсорбцию от концентрации сероводорода в очищаемом газе. Объем раствора, поступающего на один абсорбер, ограничен конструктивными особенностями скруббера (линии a и b) и вспомогательного оборудования (линии a1 и b1)

Блочная компоновка регенераторов позволяет также выдерживать необходимое время для регенерации рас-

нора в зависимости от концентрации мышьяка в растворе, например, 70-80 мин при концентрации мышьяка $15-16 \text{ г}/\text{дм}^3$ и 45-50 мин при концентрации мышьяка в растворе менее $10 \text{ г}/\text{дм}^3$. Количество воздуха, подаваемого в регенератор, пропорционально количеству улавливаемого сероводорода, с некоторым избытком кислорода от стехиометрии для обеспечения полноты протекания реакций регенерации. Однако нижний предел расхода воздуха не должен опускаться ниже $45-55 \text{ м}^3/\text{ч}$ на 1 м^2 сечения регенератора для обеспечения флотирности серы [4].

Наибольшие трудности представляет соблюдение технологического режима в переходных условиях, т.е. при несоответствии производительности блока количеству очищаемого газа, что имеет место при недогрузке одного или нескольких блоков.

Гибкость процесса мышьяково-содовой сероочистки также определяется реагированием технологического режима процесса на существенное снижение концентрации сероводорода в очищаемом газе. В таком случае растут соотношения концентраций веществ-примесей (органические примеси, нафталин, цианистый водород) по отношению к содержанию сероводорода. Как следствие, повышается выход недоплава серы, увеличивается расход реактивов, смещается баланс тиосульфатов и тиоцианатов натрия в растворе, последнее отрицательно сказывается на потребительских свойствах реализуемой строительной добавки.

Повышение содержания полициклических ароматических углеводородов и смол выше $0,01 \text{ г}/\text{м}^3$ вызывает окрашивание серы. Допустимое содержание нафталина в очищаемом газе составляет ниже $0,1 \text{ г}/\text{м}^3$ [4]. Известно, что активность рабочего раствора снижается при добавке в раствор поглотительного масла, фенолятов натрия, фенола, бензола, пиридиновых оснований [11]. Такая чувствительность к загрязнениям установок мышьяково-содовой сероочистки требует повышенного внимания к работе бензольных отделений и устанавливаемых перед сероочисткой электрофильтров.

Бензольное отделение

Компенсация колебаний объема и состава коксового газа в бензольном отделении, как и в выше рассмотренных случаях, осуществляется расходом абсорбента. Расход поглотительного масла на орошение бензольных скрубберов определяется из условия межфазного равновесия в нижней части скруббера и принимается с запасом, исходя из принимаемого коэффициента сдвига равновесия [12]. Выход сырого бензола изменяется в пределах $0,75-1,2 \%$ от коксуемой шихты [13], практически зависит только от выхода летучих веществ из коксуемой шихты, и не имеет линейной зависимости от температуры коксования. В связи с этим расход поглотительного масла на

абсорбцию бензольных углеводородов можно соотнести с массой коксующей шихты.

С другой стороны, увеличение расхода масла на скруббер на практике часто используется с целью компенсации неудовлетворительной работы отделения дистилляции или его недостаточного охлаждения. Поэтому желательно иметь соответствующий запас производительности оборудования.

Пользуясь ранее полученными зависимостями [14], допустимо показать, насколько эффективно можно компенсировать повышение степени дебензинации насыщенного масла и повышение температуры абсорбции увеличением расхода масла (рис. 4).

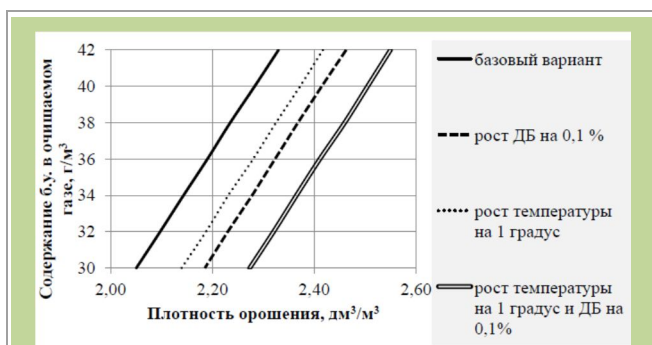


Рис. 4 Зависимость плотности орошения бензольных скрубберов от изменения содержания бензольных углеводородов (б.у.) в очищаемом коксовом газе (базовый вариант: температура абсорбции 32 °С; содержание отгона до 270 °С – 70 %; содержание б.у. в масле дебензене (ДБ) – 0,3 %; содержание б.у. в очищенном газе – 3,0 г/м³)

Процесс улавливания бензольных углеводородов также должен обладать устойчивостью по отношению к загрязнению коксового газа примесями. Для вывода нафталина из цикла оборотного масла предусматривается установка приколонка к дистилляционной колонне (нафталиновая колонна), для вывода смолистых веществ – колонна регенерации масла; для вывода газообразных растворяющихся в воде примесей (NH₃, H₂S, HCN) – сепаратор флегмы и сепаратор сырого бензола.

С одной стороны, необходимо повышать качество сырого бензола за счет ограничения содержания компонентов поглотительного масла, с другой – необходимо выводить нафталин, поглощаемый из коксового газа. Особое значение имеет вывод нафталина при сбоях работы узлов первичного и конечного охлаждения коксового газа. В отечественных схемах дистилляции масла с применением рефлюкса нафталиновая колонна на практике используется редко. Во всех рекламируемых современных зарубежных технологиях [15, 16] предусматривается вывод

нафталина из укрепляющей части дистилляционной колонны.

Выводы

Технологический процесс может быть работоспособным при различных объемах и составах коксового газа. Критерием допустимых возмущений является сохранение показателей качества товарной продукции, приемлемый уровень эксплуатационных затрат и соблюдение экологических требований.

Надежность работы колонных аппаратов и их гибкое реагирование на изменение нагрузок позволяют исключить установку резервного оборудования.

Укрупнение аппаратов с целью увеличения производительности по перерабатываемому коксовому газу снижает металлоемкость и позволяет сократить не только капитальные, но и эксплуатационные затраты. Однако в ряде случаев все же необходимо устанавливать большее количество аппаратов (или технологических ниток) с меньшей единичной производительностью.

В соответствии с разнообразием технологических процессов, используемых на коксохимических предприятиях Украины, выполнен анализ технологической гибкости при колебании объема и состава обрабатываемого коксового газа.

Библиографический список

1. Попов Е.С. Угольная сырьевая база коксохимического производства ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ»: состояние и перспективы развития / Е.С. Попов, В.И. Гаврилюк, Е.Т. Ковалев, И.Д. Дроздник, Н.Б. Бидоленко // Углехимический журнал. – 2018. – № 1-2. – С. 3-10.
2. Семенова Т.А. Очистка технологических газов / Т.А. Семенова, И.Л. Лейтес, Ю.В. Аксельрод [и др.]. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
3. Справочник азотчика. Т. 1. [Под ред. Е.Я. Мельникова]. – М.: Химия, 1967. – 494 с.
4. Kohl A.L. Gas purification / A.L. Kohl, R.B. Nielsen. – Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1997. – 1395 p.
5. Литвиненко М.С. Очистка коксового газа от сероводорода / Михаил Семенович Литвиненко. – М.: Металлургиздат, 1959. – 308 с.
6. Mai K.L. Vapor liquid equilibria by radioactive tracer techniques system carbon dioxide – hydrogen sulfide – sodium carbonate – sodium bicarbonate – sodium sulfide – water / K.L. Mai, A.L. Babb // Ind. Eng. Chem. – V. 47. – 1955. – P. 1749-1757.
7. Грабко В.В. Современные теплообменные устройства для газовых аппаратов / В.В. Грабко, В.М. Ли, Т.А. Шевченко, М.А. Соловьев // Углехимический журнал. – 2009. – № 3-4. – С. 97-101.

8. **Грабо В.В.** Особенности проектирования двухступенчатой очистки коксового газа от сероводорода вакуум-карбонатным методом / **В.В. Грабо, А.Ф. Яρμοшик, В.М. Ли, С.И. Зоря** // Углехимический журнал. – 2009. – № 3-4. – С. 79-84.

9. **Рамм В.М.** Абсорбция газов / **Виталий Максимович Рамм**. – М.: Химия, 1976. – 656 с.

10. **Егоров Н.Н.** Очистка от серы коксовального и других горючих газов / **Н.Н. Егоров, М.М. Дмитриева, Д.Д. Зыков**. – М.: Металлургиздат, 1950. – 238 с.

11. **Грумберг Л.Р.** Изучение причин ухудшения активности рабочего раствора цеха сероочистки / **Л.Р. Грумберг, М.И. Щетинина** // Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования / Тематический отраслевой сборник № 2. – М.: Металлургия, 1974. – С. 45-48.

12. **Коробчанский И.Е.** Расчеты аппаратуры для улавливания химических продуктов коксования / **И.Е.**

Коробчанский, М.Д. Кузнецов. – М.: Металлургия, 1972. – 296 с.

13. **Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [Под ред. Е.Т. Ковалева].** – Харьков: ИД «ИНЖЭК», 2009. – 450 с.

14. **Банников Л.П.** Регрессионный анализ параметров технологического процесса улавливания бензольных углеводородов из коксового газа / **Леонид Петрович Банников** // Кокс и химия. – 2014. – № 11. – С. 30-33.

15. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.bateman-litwin.com/files/bateman/download/Benzole%20recovery%20from%20COG.pdf>.

16. **Wakelin D.** Making. Shaping and Treating of Steel (Iron Making) / **David H. Wakelin, Richard J. Fruehan** // Latest technology. – 1999. – Vol. 2. – P. 497-533.

Рукопись поступила в редакцию 02.12.2017

OPERATIONAL FLEXIBILITY OF COKE OVEN GAS PROCESSING

© L.P. Bannikov, PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

Operational flexibility of actual coke oven gas processing in Ukraine was analyzed. The desulfurization units, benzene installations and by-processes that determined rates of gas purification were investigated. The most bottlenecked technologies were viewed, that have had low flexibility to gas flow and gas composition variations. Gaining of excess potential advantages with the operational flexibility increasing was stated.

Keywords: flexibility of technological process, coke oven gas cooling, recovery of chemical by-product, gas composition & gas flow variations.

ОЦІНКА ЕКСПЛУАТАЦІЙНОЇ ГНУЧКОСТІ ОСНОВНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕРОБКИ КОКСОВОГО ГАЗУ

© Л.П. Банников, ДП «УХІН»

У статті проаналізовано гнучкість сучасних технологій, задіяних у процесі підготовки коксового газу до енергетичного використання на коксохімічних підприємствах. Розглянуто стадії первинного і кінцевого охолодження коксового газу, уловлювання аміаку, бензольних вуглеводнів, сірководню і супутні процеси, що впливають на якість очищення. Обрані найбільш критичні технології, що характеризуються зниженою гнучкістю до зміни складу і кількості перероблюваного коксового газу. Показана можливість отримання потенційних переваг зі збільшенням гнучкості технологічних процесів.

Ключові слова: гнучкість технологічного процесу, охолодження коксового газу, уловлювання хімічних продуктів коксування, варіювання обсягу і складу газу.

ОСНОВНЫЕ ПРИЧИНЫ КОРРОЗИИ ТРУБОПРОВОДОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ© С.В. Нестеренко¹*Харьковский национальный университет городского хозяйства им. А.Н. Бекетова, 61002, г. Харьков, ул. Маршала Бажанова, 17, Украина*В.В. Зеленский², М.В. Шаповалов³,*ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС», 69600, г. Запорожье, ул. Диагональная, 4, Украина*Л.П. Банников⁴*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*¹ *Нестеренко Сергей Викторович, канд. техн. наук, доц., доцент кафедры химии, e-mail: nest-er.hnamg@gmail.com*² *Зеленский Виталий Владимирович, ведущий инженер технического отдела, e-mail: v.v.zelenskiy@metinvestholding.com*³ *Шаповалов Максим Владимирович, начальник цеха улавливания, e-mail: Maksim.Shapovalov@metinvestholding.com*⁴ *Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, зав. химическим отделом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com*

Рассмотрены характер и причины возникновения коррозионных процессов, протекающих при движении коксового газа по газовому тракту химического крыла коксохимического предприятия. Приведены данные по ультразвуковому измерению толщины материала газопровода в совокупности с температурой внешней поверхности. При гидролизе хлористого аммония происходит резкий рост скорости коррозии, особенно при повышении температуры выше 60 °С, что подтверждено термодинамическими расчетами. Введение пиридиновых оснований в газопровод тормозит коррозионную активность конденсата коксового газа, причем защитное действие ингибитора достигает 85 %.

Ключевые слова: коксовый газ, газопровод, отложения, коррозионные процессы, ингибирование.

Технологические трубопроводы коксохимических предприятий относятся к категории опасных, отказ которых ведет, как правило, к значительным эксплуатационным и экологическим потерям. Большинство трубопроводов технологических газов коксохимических предприятий, к которым относятся трубопроводы больших диаметров (более 1400 мм), эксплуатируются для перекачки коксового газа. Одной из основных причин преждевременного выхода из строя металлических конструкций трубопроводов является коррозия металлов. Причины коррозии трубопроводов оценивал ряд исследователей [1, 2]. Так, в работе [1] причины коррозии трубопроводов связываются с увеличением количества кислорода в коксовом газе в результате нарушений ПТЭ при обслуживании коксовых батарей, в том числе при инъекции в процессе загрузки печных камер, что приводит к повышению скорости коррозии газовой сети. Кроме того, отсасываемые при бездымной загрузке угольной шихты продукты горения из подсводового пространства печей, в том числе сернистый ангидрид, поступают в коксовый газ, увеличивая его коррозионную активность и количество связанных солей в надсмольной воде. Согласно опыту эксплуатации на коксохимическом производстве, в общем случае, причиной коррозии газопроводов коксового газа могут быть [2]:

- наличие конденсата;
- присутствие летучих кислот: угольной, соляной и сероводородной;
- наличие гидроксида железа, являющейся поглотителем H₂S и HCN, которые впоследствии выделяются в результате реакций гидролиза и, тем самым, могут инициировать местное увеличение концентрации коррозионно-активных веществ;
- наличие твердых осадков, хлопьев гидрата оксидов железа, сульфидов, гидроксидов металлов, песка, грязи, кокса, угля.

Кроме того, следует иметь в виду, что большинство трубопроводов коксохимических предприятий работают за пределами проектного ресурса. По мере старения основных конструктивных элементов возрастает опасность возникновения аварийной ситуации. Анализ причин аварий подтверждает, что они происходят, как правило, от неблагоприятного сочетания нескольких факторов [3].

Борьба с коррозией является одной из актуальных проблем, как за рубежом, так и в нашей стране. На

коксохимических предприятиях Украины определенная нами скорость коррозии трубопроводов составляет от 0,06 до 4-5 мм/год, в отдельных случаях наблюдались сквозные поражения стенки газопровода толщиной 10-12 мм (табл. 1). Коксовый газ содержит коррозионно-агрессивные компоненты, такие как влага, цианистый водород, сероводород, оксид и диоксид углерода. Так как газ не содержит в достаточном количестве кислорода, коррозия внутренней поверхности газопроводов протекает по электрохимическому механизму.

Таблица 1

Усредненные результаты толщинометрии трубопроводов

Наименование трубопроводов технологических газов	Диаметр трубопровода, мм	Номинальная толщина стенки, мм	Минимальная измеренная толщина стенки, мм	Срок службы, лет
Коксового газа	1820-2020	12	2-7,2	16
Обратного коксового газа	2020-3600	12	3-4,2	25

Ввиду загрязненности атмосферного воздуха агрессивными компонентами (например, H_2S и HCN), а также угольной пылью, коррозионным разрушениям подвержена как внешняя, так и внутренняя сторона трубопроводов. Защита внешней стороны конструкций осуществляется химически стойкими лакокрасочными материалами [4]. Внутренняя коррозия трубопроводов зависит от температуры газа, а также от наличия конденсата. Наиболее уязвимыми являются верхняя и боковые стороны обечайки конструкции, т.к. в нижней части скапливаются отложения смол и нафталина, препятствующие активному развитию коррозионных процессов. Увеличивает скорость коррозии и агрессивность среды также и осуществление периодической или постоянной пропарки. При этом пары воды взаимодействуют с агрессивными агентами коксового газа с образованием кислоты, которая вызывает резкое увеличение скорости протекания коррозионных процессов, особен-

но при повышенных температурах (до 60-80 °С). Разрушения металла носят локальный (язвенный) характер вплоть до сквозного повреждения, что можно выявить при проведении визуального контроля оборудования. Так, на одном из коксохимических предприятий, на участке трубопровода от машинного зала до сульфатного отделения наблюдался быстрый износ металла, причем срок службы этого участка трубопровода составил всего 2-3 года.

Задачей настоящего исследования являлось установление причин отказа трубопроводов коксового газа и разработка мероприятий для повышения их срока службы. Толщину стенки трубопроводов определяли с помощью ультразвукового толщиномера УТ-850 (табл. 2). Температуру стенок трубопроводов определяли с помощью тепловизора модели SAT D500 (разрешение 640×480, температурный диапазон от -20 до +250 °С.

Таблица 2

Рабочие параметры ультразвукового толщиномера УТ-850

Наименование	Значение
Диапазон измерений, мм	1,2-225,0 (сталь)
Тип датчика	выносной
Возможный диапазон звуковой скорости, м/с	1-9999
Точность, %	1
Рабочая частота, МГц	5

Коррозионную активность конденсатов определяли потенциометрическим методом с использованием потенциостата EP-20A, автоматически управляемого программой с помощью компьютера (табл. 3). Прибор состоит из блока питания, платы с микроконтроллером EFM8LB12F64 (Silicon Labs) с интегрированным 14-

разрядным аналого-цифровым преобразователем (ADC), который обеспечивает измерение напряжения и токов, 16-разрядным цифроаналоговым преобразователем (DAC8581), операционными усилителями согласования уровней, а также адаптера COM-USB для обмена данными с компьютером.

Таблица 3

Основные технические характеристики потенциостата EP-20A для измерения коррозионной активности водных растворов

Параметр	Значение
Диапазон выходных напряжений для задатчика потенциала, В	± 4
Диапазоны исходных напряжений:	
– вход измерения потенциала, В	± 4
– вход измерения тока, А	± 1
Исходное сопротивление, Ом	10 ⁷
Ошибка установки измерения напряжений, %	≤ 0,1
Дискретность установки измерения напряжений мВ/мВ	~ 0,125/0,1
Скорость линейной развертки потенциала, мВ/с	1-100

Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными электродами при свободном доступе кислорода в ячейку. Электродные потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода. Плотность коррозионного тока пропорциональна скорости коррозии металла в исследуемой среде, которую определяли экстраполяцией Тафелевских участков на полученных поляризационных кривых до значения потенциала свободной коррозии. Скорость коррозии металла в исследуемом растворе определяли по формуле:

$$K_m[\text{г/м}^2 \times \text{ч}] = \frac{i \cdot A}{n \cdot 2,68 \cdot 10^{-2}}, \quad (1)$$

где A – атомная масса железа; n – число электронов, которые принимают участие в электрохимической реакции; i – плотность тока коррозии, А/см^2 . Образцом для испытания является электрод, изготовленный из конструкционной стали, применяемой для изготовления трубопровода ВСт.3.

Результаты обследования линии газопровода перед сульфатным отделением

Участок газопровода от машинного зала к сульфатному отделению на одном из коксохимических предприятий (общее расстояние ≈ 135 м) состоит из прямого участка (≈ 90 м) и двух участков после поворотов на 90° . На прямом участке следы коррозии при визуальном внешнем осмотре не обнаруживались. После первого поворота газопровода наблюдалось утонение трубы по верхней и нижней образующей трубопровода до 4-6 мм при наличии сквозных разрушений. На рис. 1 приведены результаты замера толщины стенки газопровода, а на рис.2 – температура внешней поверхности стенки газопровода.

Как видно из диаграмм, прослеживаются две выраженных температурных аномалии на нижней поверхности газопровода на участках после первого (90-110 м) и второго (90-110 м) поворотов. В этих зонах, вероятно, происходит инициирование процесса конденсации водяных паров и слияние уносимых капель в результате резкого изменения направления движения газового

потока. С другой стороны, микронные частицы пыли из коксовых камер, частицы сублимированного нафталина и аэрозоли смолистых веществ могут выделяться и образовывать осадки на участке газопровода 90-130 м. Сравнивая приведенные диаграммы, становится очевидным, что утонение стенки газопровода связано с падением температуры поверхности нижней образующей газопровода. Наиболее вероятным является падение температуры стенки в связи с наличием твердых отложений в нижней части, которые, задерживаясь на поверхности металла, ускоряют коррозию.

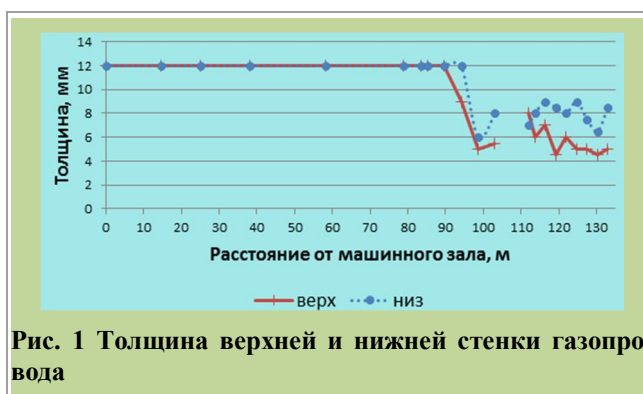


Рис. 1 Толщина верхней и нижней стенки газопровода

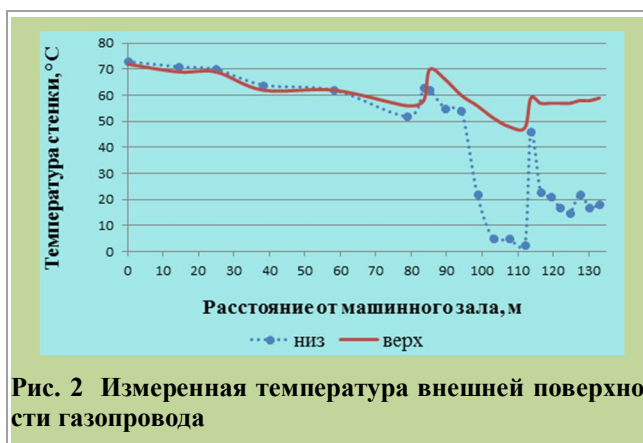


Рис. 2 Измеренная температура внешней поверхности стенки газопровода

Присутствие водного конденсата в газопроводе не может быть постоянным из-за колебаний температуры нагрева газа после эксгаустера, в связи с чем может происходить или испарение или конденсация водяных паров с изменениями влажности газа. Контрольная

проба при открытии пробки из нижней части коллектора напорной линии газопровода показала присутствие небольшого количества конденсата (примерно 10-20 дм^3). В этой точке отобран конденсат, качество которого приведено в табл. 4

Таблица 4

Характеристика конденсата из напорного коллектора газопровода после машинного зала

рН	Содержание в конденсате, г/дм^3		
	Cl^-	NH_3 лет.	NH_3 св.
8,7	4,8	1,09	3,62
10,0	0,8	4,3	

По нормам проектирования, расчетная температура газа до эксгаустеров составляет 35°C . В среднем, при нормальном режиме сжатия, газ нагревается на $10-18^\circ\text{C}$.

В январе 2015 г. средняя температура газа до эксгаустера составила $34,7^\circ\text{C}$, а после – $84,3^\circ\text{C}$. Влажосодержание газа составляет (по справочным данным для насыщенного газа) соответственно, 39 г/м^3 и $344,7 \text{ г/м}^3$. Таким образом, при перегреве газа может происходить

испарение в коксовый газ брызг конденсата, уносимых из первичных холодильников в эксгаустер. По всей видимости, по причине неполноценного отвода конденсата после машинного зала, брызги уносятся с коксовым газом в газопровод, где происходит их дальнейшее испарение с возможным образованием твердой соли (NH_4Cl). Качество конденсата в конденсатоотводчике перед сульфатным отделением приведено в табл. 5

Таблица 5

Характеристика конденсата коксового газа перед сульфатным отделением

рН	Содержание в конденсате, г/дм^3		
	Cl^-	NH_3 летучий	NH_3 связанный
8,9	0,480	-	4,4

Процесс испарения воды из брызг на рассматриваемом участке газопровода с образованием соли, вероятно, происходит под влиянием двух факторов:

- недостаточный отвод брызг конденсата после эксгаустера;
- высокий потенциал по влагеоности газа (чем выше температура, тем больше влаги может испариться в газ).

В результате испарения образуется концентрированный раствор хлористого аммония или даже кристаллы, которые периодически обнаруживались при осмотре.

В концентрированном растворе с повышением температуры, по данным [5], водный раствор приобретает кислотные свойства вследствие разложения соли по следующей реакции:



По данным [2], температура от 38 до 60°C благоприятна для такого гидролиза и возникновения явления разъедания металла. Основными факторами, определяющими интенсивность коррозии в воде, являются концентрация ионов водорода и концентрация хлоридов. Если бы конденсат можно было дополнительно подщелочить аммиаком или менее летучими пиридиновыми

основаниями, то среда конденсата потеряла бы свою агрессивность.

С целью подтверждения вышесказанного, выполнили расчет рН растворов хлорида аммония в воде при различном содержании свободного аммиака, пользуясь основными уравнениями ионного равновесия. На рис. 3 приведены результаты расчета изменения рН среды в стехиометрическом соотношении ($\text{NH}_3/\text{HCl} = 1:1$), и при наличии 50 %-ного избытка аммиака к хлориду аммония ($\text{NH}_3/\text{HCl} = 1,5:1$).

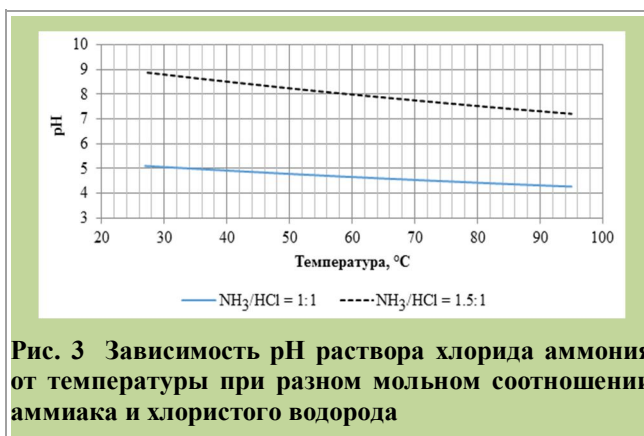


Рис. 3 Зависимость рН раствора хлорида аммония от температуры при разном мольном соотношении аммиака и хлористого водорода

Как показывают результаты расчета, в отсутствие избытка аммиака в интервале температур 40-85 °С, рН раствора составляет 4,2-5,0 единиц. В концентрированном растворе, при температуре газа ≈85 °С, большая часть свободного аммиака отдувается в коксовый газ. Таким образом, наличие конденсата с кислой средой вполне вероятно.

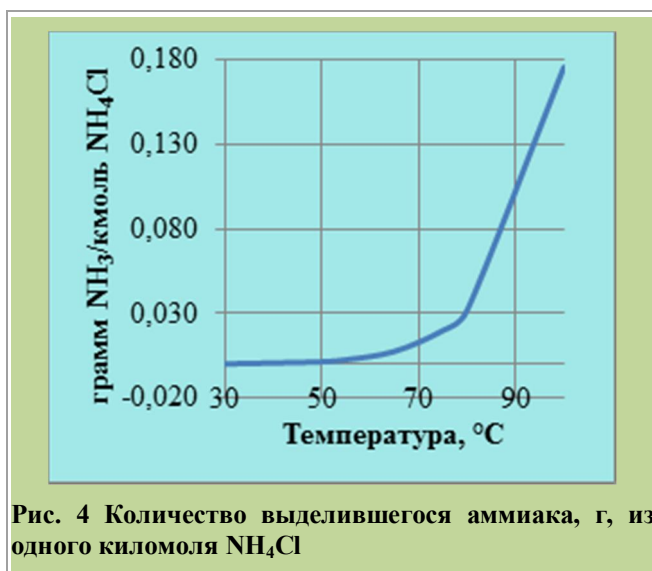


Рис. 4 Количество выделившегося аммиака, г, из одного киломоля NH₄Cl

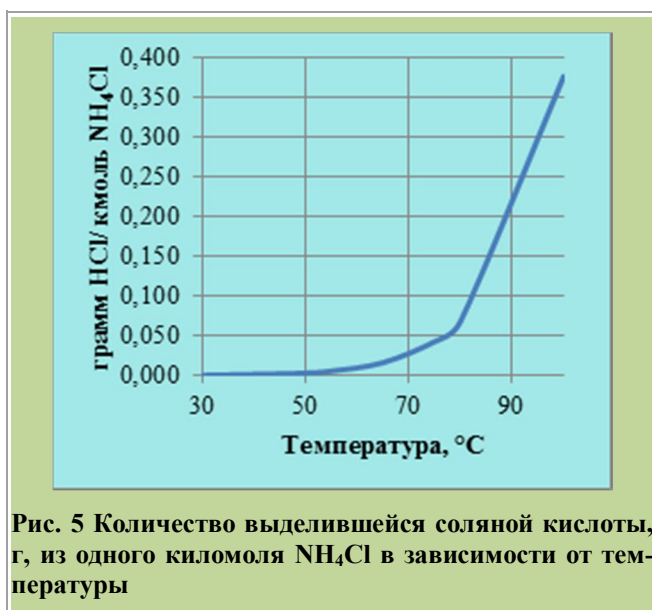


Рис. 5 Количество выделившейся соляной кислоты, г, из одного киломоля NH₄Cl в зависимости от температуры

Вероятность образования твердого хлорида аммония подтверждается отдельными фактами наличия белого налета в форме «сталактитов», свисающих из образовавшихся при коррозии отверстий газопровода, состоящего практически полностью из хлоридов. Известно [5], что кристаллический хлорид аммония при

нагреве разлагается с выделением паров аммиака и соляной кислоты при 220-230 °С. Для определения температурного интервала разложения хлорида аммония были выполнены термодинамические расчеты состава реакции (2) с использованием методики [6]. Результаты приведены на рис. 4, 5.

Как следует из приведенных данных, при температуре выше 60 °С резко увеличивается количество разложившегося хлорида аммония, причем, масса выделяющейся соляной кислоты примерно вдвое больше массы аммиака. Кроме того, соляная кислота обладает очень высокой летучестью, что подтверждается расчетной величиной давления паров по уравнению Антуана (рис. 6).

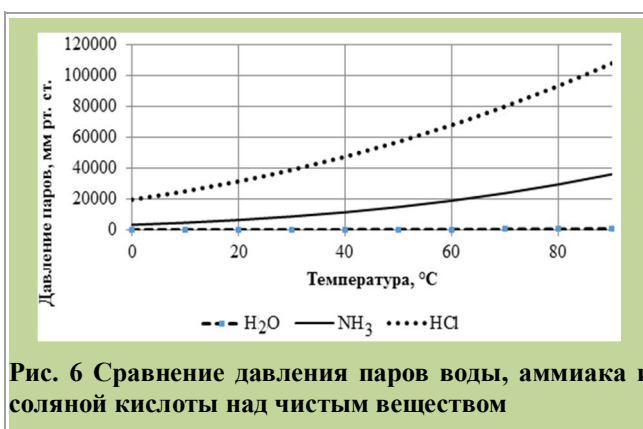


Рис. 6 Сравнение давления паров воды, аммиака и соляной кислоты над чистым веществом

Обычно содержание хлоридов в надсмольных и аммиачных водах составляет соответственно 5,0-8,0 и 0,2-0,4 г/дм³. Соляная кислота конденсируется преимущественно в воде газосборникового цикла и является следствием наличия соединений хлора в коксуемой шихте. В коксовом газе, даже после сатуратора, присутствуют пары соляной кислоты, а само разрушение свинцовой футеровки сатураторов приписывалось влиянию паров соляной кислоты и высокой температуре [7].

Образование отложений (прежде всего нафталина) при транспортировке коксового газа способствует разрушению материала стенок. При выработке высокопирилизованной смолы, а также при коксовании шихты с высоким содержанием летучих веществ, основная часть смолы конденсируется в газосборнике, а при конденсации смолы в ПГХ ощущается ее дефицит для вымывания нафталина. Для борьбы с отложениями нафталина по тракту на практике предусматривается ввод пара в различные места газопровода, особенно у поворотов, что приводит к вероятности образования конденсата, растворяющего в себе агрессивные кислоты и аммиак.

Унос тонких классов пыли из камеры коксования может привести к наличию в коксовом газе несмачиваемых частичек пыли, причем даже в обратном коксовом газе обнаруживаются микронные фракции пыли, которые полностью не смачиваются водой конечного охлаждения и поглотительным маслом. Повышенное содержание смолистых веществ в коксовом газе

и образование отложений может иметь несколько объяснений. Например, подача воды, содержащей повышенные концентрации смолистых веществ, на орошение газосборников, приводит к повышению содержания аэрозолей смолы в коксовом газе.

Ввод воды газосборникового цикла для промывки газового пространства ПГХ имеет место на практике. Так, для промывки ПГХ запатентовано решение подачи горячей надсмольной воды на его нижние секции [8]. Однако при таком способе имеется вероятность увеличения содержания хлоридов в уносимых газом брызгах хлоридсодержащей надсмольной воды цикла газосборника. Для снижения содержания хлоридов рекомендуется объединение циклов вод конденсации и поддержание концентрации хлористого аммония не выше 5 г/дм³ [9].

Поляризационные кривые углеродистой стали в конденсате с добавками ингибитора коррозии на основе пиридиновых оснований, отобранном из конденсатоотводчика на участке трубопровода от машинного зала к сульфатному отделению, приведены на рис. 7.

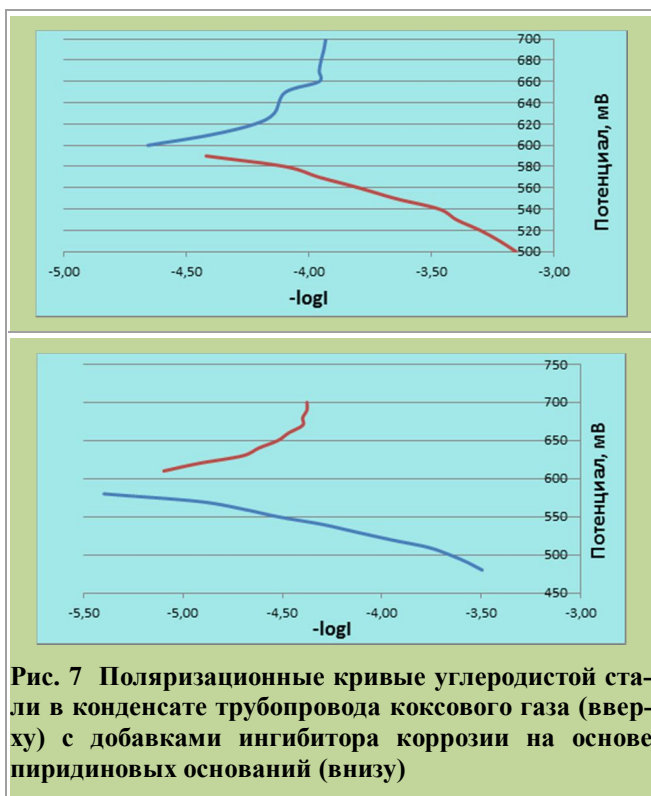


Рис. 7 Поляризационные кривые углеродистой стали в конденсате трубопровода коксового газа (вверху) с добавками ингибитора коррозии на основе пиридиновых оснований (внизу)

Анализ приведенных кривых показывает, что анодный процесс растворения стали в данных растворах протекает беспрепятственно ввиду комплексообразования железа с цианид-ионами. Защитные пленки при этом не образуются. Введение летучего ингибитора (широкой пиридиновой фракции предприятия «ИНКОР и К⁰») в небольших количествах (10-20 мг/дм³) резко тормозит коррозионную активность конденсата.

Потенциал свободной коррозии при этом незначительно сдвигается в анодную область, что подтверждает смешанный характер действия ингибитора коррозии (одновременное торможения анодного и катодного процессов).

Оценка с помощью электрохимических исследований показала высокую коррозионную активность конденсатов. Скорость коррозии углеродистой стали в конденсате, отобранном из трубопровода до сульфатного отделения, составляет 0,7 мм/год при температуре 50 °С. Отмечено также резкое повышение коррозионной активности конденсата при повышении температуры до 70-75 °С – до 5,6 мм/год. Наличие в растворе комплексных циано- и железо-содержащих соединений является результатом разрушения защитных пленок и неравномерного разрушения металла в этих зонах. Введение пиридиновых оснований в небольших количествах (10-20 мг/дм³) резко тормозит коррозионную активность конденсата (0,119 мм/год). Защитное действие ингибитора в этих условиях достигает 85 %. Таким образом, использование летучих ингибиторов на базе широкой фракции пиридиновых оснований предприятия «ИНКОР и К⁰» эффективно тормозит коррозионные процессы на поверхности металла трубопровода.

На основе проведенных обследований, для уменьшения коррозии участка трубопровода было рекомендовано провести мероприятия по уменьшению температуры коксового газа после эксгаустера до регламентных показателей, используя большой и малый байпас. Кроме того, необходимо произвести мероприятия по улучшению схода конденсата после эксгаустера и по улучшению работы первичного охлаждения коксового газа.

Выводы

1. На коксохимических предприятиях Украины скорость коррозии трубопроводов составляет от 0,06 мм/год до 4-5 мм/год; на трубопроводах транспортирующих коксовый газ с повышенной температурой (60-70 °С) наблюдались сквозные поражения стенки газопровода толщиной 10-12 мм.

2. Присутствие водного конденсата в газопроводе приводит к ускорению коррозионных процессов, в отдельных случаях из-за образования на поверхности кислого конденсата с рН= 4,0-5,5 ед.

3. Проведенные термодинамические расчеты подтверждают возможность образования соляной кислоты на поверхности трубопроводов в результате гидролиза хлористого аммония при температурах выше 55 °С.

4. Установлена высокая скорость коррозии углеродистой стали в конденсате, отобранном из трубопровода до сульфатного отделения. Отмечено также резкое повышение коррозионной активности конденсата при повышении температуры до 70-75 °С с увеличением скорости коррозии углеродистой стали до 5,6 мм/год. Наличие в растворе комплексных циано- и железо-содержащих соединений является результатом разрушения защитных пленок и неравномерного разрушения металла в этих зонах.

5. Показано, что использование летучих ингибиторов на базе широкой фракции пиридиновых оснований, производи-

мых предприятием «ИНКОР и К⁰», эффективно тормозит коррозионные процессы на поверхности металла трубопровода.

Библиографический список

1. **Стеценко Е.Я.** Коррозия в цехах улавливания химических продуктов коксования. Опыт и рекомендации по ее предупреждению / **Е.Я. Стеценко** // Кокс и химия. – 1992. – № 4. – С. 40–43.
2. **Тютюнников Г.Н.** О борьбе с коррозией труб / **Г.Н. Тютюнников** // Кокс и химия. – 1933. – № 8. – С. 14–17.
3. **Овчинников И.И.** Механика конструкций с повреждениями: нелинейные модели и методы определения долговечности конструкций, работающих в агрессивных средах / **И.И. Овчинников, И.Г. Овчинников** // Вестник центрального регионального отделения РААСН: Тамбов-Воронеж. – 2012. – С. 120–127.
4. **Строительные нормы и правила: СНиП 2.03.11-85** Защита строительных конструкций от коррозии. – Москва: ФГУП ЦПП, 2006. – 56 с.

5. **Антышко И.Г.** Подготовка каменноугольной смолы к переработке / **И.Г. Антышко** // Кокс и химия. – 1956. – № 1. – С. 56–59.

6. **Миндин В.Ю.** К термодинамике очистки газов от цианистого водорода / **В.Ю. Миндин, Ц.З. Гишлаивили** // Известия Академии наук Грузинской ССР. Серия химическая. – 1981. – Т. 7. – № 4. – С. 350–353.

7. **Кукушкин С.И.** Об улавливании аммиака, бензола и сероводорода / **С.И. Кукушкин** // Кокс и химия. – 1937. – № 4–5. – С. 23–27.

8. Пат. CN103589440 А Китай, МКИ C10K1/04. Hot ammonia wash COG method beginning of cooler / **Cui Bo, Liu Yandong, Yang Fengjun.** (Китай); заявитель и патентообладатель Xilin Iron and Steel Group Co., Ltd. – № CN 201210291641; заявл. 16.08.12; опубл. 19.02.14 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/CN103589440A>.

9. **Чуищев В.М.** Исследование эффективности работы смоляного механизированного отстойника / **В.М. Чуищев, З.Г. Селиванова, Л.В. Полянская** // Кокс и химия. – 1979. – № 1. – С. 24–27.

Рукопись поступила в редакцию 22.02.2018

THE MAIN CAUSES OF PIPELINES CORROSION OF PROCESS GASES OF THE COKE PLANT

© S.V. Nesterenko, PhD in technical sciences (NUUE in Kharkiv), V.V. Zelensky, M.V. Shapovalov (PJSC “ZAPORIZHKOCS”), L.P. Bannikov, PhD in technical sciences (SE”UKHIN”)

There are considered the nature and causes of the occurrence of corrosion processes, that take place in pipeline of coke oven gas treatment units. Data on the ultrasonic measurement of the thickness of the material of the gas pipeline in relating with the temperature of the external surface are given. The hydrolysis of ammonium chloride leads to a severe increase in the corrosion rate, especially when the temperature rises above 60 °C, which is confirmed by thermodynamic calculations. The sprinkling of pyridine bases in the gas pipeline inhibits the corrosive activity of the condensate of coke oven gas, with the protective action of the inhibitor (up to 85 %).

Keywords: coke oven processing gas, gas pipeline, deposits, corrosion processes, inhibition.

ОСНОВНІ ПРИЧИНИ КОРОЗІЇ ТРУБОПРОВІДІВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ГАЗІВ КОКСОХІМІЧНОГО ПІДПРИЄМСТВА

© С.В. Нестеренко, к.т.н. (ХНУМГ), В.В. Зеленський, М.В. Шаповалов (ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС»), Л.П. Банніков, к.т.н. (ДП «УХІН»)

Розглянуто характер і причини виникнення корозійних процесів, що протікають при русі коксового газу по газовому тракту хімічного крила коксохімічного підприємства. Наведено дані щодо ультразвукового вимірювання товщини матеріалу газопроводу в сукупності з температурою зовнішньої поверхні. При гідролізі хлористого амонію відбувається різке зростання швидкості корозії, особливо при підвищенні температури > 60 °C, що підтверджено термодинамічними розрахунками. Введення піридинових основ у газопровід гальмує корозійну активність конденсату коксового газу, причому захисна дія інгібітору досягає 85 %.

Ключові слова: коксовий газ, газопровід, відкладення, корозійні процеси, інгібування