

Як бачимо з отриманих результатів, з підвищенням температури кількість фракції 0–11 мкм зменшується в 3,9–5,2 рази, причому зі зниженням швидкості фільтрування зменшення кількості фракції 0–11 мкм відбувається в більшій мірі. Так, вміст фракції 0–11 мкм при швидкості фільтрування 10 м/год після коалесценції в інтервалі температур 40–60°C складає 28–30 мг/л; при більшій швидкості фільтрування (20 м/год) — 30–44 мг/л. Таким чином, обраний нами матеріал фільтру забезпечує укрупнення дрібнодисперсних часток кам'яновугільних смол та масел, а також перерозподіл фракції 0–20 мкм в сторону більш крупних часток. В подальшому це може забезпечити ефективне їх відділення під дією гравітаційних сил у відстійниках.

Однією з переваг МВМ є те, що за умов оптимального режиму в ньому відбувається не накопичення смолистої речовини, а укрупнення дрібнодисперсних часток. Завдяки цьому не потрібна буде часта регенерація матеріалу фільтру.

Таким чином, метод коалесценції на МВМ — один з найбільш перспективних методів очищення стічних вод від диспергованих кам'яновугільних смол та масел без використання хімічних реагентів. Використання МВМ дозволить знизити дисперсність смолистої фази конденсату ПГХ, забезпечивши тим самим високу ефективність гравітаційного розділення водних кам'яновугільних емульсій.

Література

1. Роев Г.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов / Роев Г.А., Юфин В.А. — М.:Недра, 1987.
2. Левченко Д.Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения/ Левченко Д.Н., Худякова А.Д. — М.: Химия, 1972. — 277 с.
3. Адельшин А.Б. Установка очистки нефтепромысловых сточных вод с коалесцирующими насадками: обзорная информация / А.Б. Адельшин, Д.И.Мутин, И.С. Урмитова. — М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1983. — 40 с.
4. Небольсина Л.А. Состояние и перспективы очистки сточных вод коксохимических предприятий от эмульгированных масел / Л.А.Небольсина, О.Г.Передерий, Г.Д. Харлампович // Кокс и химия. — 1985. — № 10. — С. 28–29.
5. Сивков А.Л. Методы очистки сточных вод электростанций от нефтепродуктов / А.Л.Сивков, И.Е.Панфилова, Э.Л.Гоголашвили // Наука и практика. — 2006. — № 6. — С. 17–20.

© Крутько І.Г., Пульникова Ю.В., 2011

Надійшла до редколегії 24.12.2010 г.

УДК 552.574

**Л. Ф. Бутузова, В. О. Бондалєтова, Р. В. Маковський (ДонНТУ),
Д. І. Дедовець (ІнФОВ НАН України)**

ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ШИХТ НА КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ПРОЦЕСУ ПІРОЛІЗУ ВУГІЛЛЯ

Вперше проведені теоретичні та експериментальні дослідження впливу параметра відновленості (сірчистості) компонентів у шихті, а також впливу співвідношення спікливого та слабоспікливого компонентів на вихід продуктів піролізу. Вивчена кінетика процесу піролізу оптимальних шихт та їх компонентів на різних стадіях процесу та вплив органічних добавок на кожній стадії.

Ключові слова: піроліз, кінетичні параметри, дериватографія, генетичний тип за відновленістю, органічні добавки

Сучасні умови вуглезабезпечення коксохімічних підприємств України, та й інших країн СНД, характеризуються недостатньою кількістю й некомплектністю поставок малосірчистих та коксівних компонентів шихт для коксування. Таке положення може зберігатися й у перспективі. Промислові запаси коксівного вугілля на діючих шахтах України оцінюються в 3 млрд. т [1]. В цілому виробництво металургійного коксу в Україні з 2000 по 2006 роки збільшилося з 14,3 до 16,5 млн. т. При цьому обсяг постачання вітчизняного коксівного вугілля знизився на 2,7 млн. т. [2]. Україна в останні роки стає все більш залежною від імпоротної сировини. Так, у 2007 році при експорті 3,71 млн. тонн було імпортовано 13,15 млн. тонн вугілля. Основною проблемою коксохімічних підприємств України є дефіцит якісної вугільної сировини. В останні роки наростає дефіцит малосірчистого вугілля марок Ж і К, основний обсяг яких завозитися з Росії, а також з Казахстану і США [3]. Один з можливих шляхів вирішення проблеми — коксування шихт нетрадиційного складу із внесенням хімічних добавок, які звичайно в шихті не використовуються.

Метою роботи було з'ясувати можливість формування шихт з великим вмістом сірчистих компонентів та мінімальною долею спікливого вугілля, а також вивчити можливість керування процесом термічної деструкції шихт за допомогою внесення добавок різних органічних речовин (антрацен, фенантрен, кам'яновугільний пек, ДАК).

У роботах [4–9] запропоновано оптимальний склад шихти, який включає відновлене вугілля марки Ж (W^a — 0,8; A^d — 2,7; V^{daf} — 31,7; C^{daf} — 87,3; H^{daf} — 5,23; S_t^d — 2,81) і слабковідновлене вугілля марки Г (W^a — 2,2; A^d — 5,2; V^{daf} — 36,0; C^{daf} — 85,1; H^{daf} — 5,11; S_t^d — 1,22) у співвідношенні 50/50%, який відповідає максимальному виходу рідкорухливої фази. Застосування шихти з даними співвідношенням може істотно розширити сировинну базу коксування та знизити залежність вітчизняної коксохімічної промисловості від імпортного вугілля. Однак, для того, щоб використовувати дану шихту в промисловості і отримати при цьому якісний кокс необхідно детально вивчити хід процесу деструкції вихідної і хімічно модифікованої шихти, а також виявити фактори, які впливають на процеси спікання і коксування.

Попередню хімічну обробку шихт проводили шляхом розчинення 5% органічних добавок у етилацетаті та ацетоні і подальшому перемішуванні отриманого розчину з вугіллям. Сушили навіску палива від розчинника при кімнатній температурі протягом доби до сталої маси.

Дериваторами знімали на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей Q-1500Д. В якості еталонних речовин при термічному аналізі застосовували оксид алюмінію. Швидкість нагрівання становила 5–10 °С/хв.

Інтерпретацію дериваторам проводили, виходячи із стадійності процесу термохімічних перетворень. Раніше Грязнов Н.С., Скляр М.Г. [10, 11] та інші описали стадії термічної деструкції вугілля. Янтген і ван Хік [12] узагальнили сучасні дані про реакції, що протікають при піролізі вугілля і зобразили їх наступною схемою (рис. 1).

З позиції вищезгаданої схеми (рис. 1) було розглянуто стадії процесу термічної деструкції досліджуваного вугілля марок Ж (тип «в»), Г (тип «а») і шихт на їх основі з вмістом компонентів 70:30 і 50:50 відповідно. З метою інтенсифікації процесів спікання і знесірчування провели піроліз шихти з вмістом Жв і Га 50:50 у присутності добавок наступних сполук: 5% динітрилу азобісізомасляної кислоти (ДАК), кам'яновугільного пеку, антрацену і фенантрена.

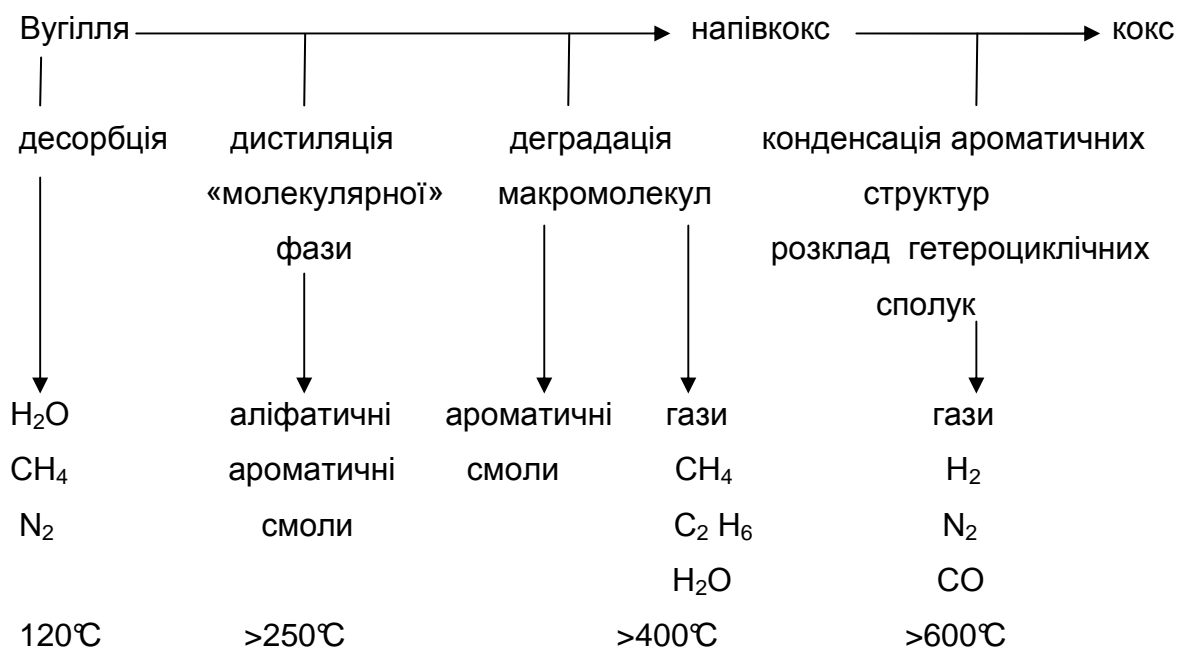


Рис. 1. Основні реакції, які відбуваються при піролізі вугілля

Дериватограми вугілля характеризуються наявністю двох піків, що відповідає видаленню вологи та первинному розкладанню органічної маси вугілля (ОМВ).

Перший максимум швидкості втрати маси на кривій ДТГ супроводжується різким зменшенням маси зразка (крива ТГ). Цей ефект, як правило, спостерігається при температурі 100–110°C і відповідає видаленню адсорбованої вологи. Другий максимум (T_{max}) інтенсивного розкладання органічної маси вугілля розташований в температурному інтервалі $\approx 400\text{--}450^\circ\text{C}$ (початок ефекту при 370–380°C). T_{max} у шихти із співвідношенням компонентів жирного і газового вугілля 50:50 складає 440°C, а в шихті 70:30 — 450°C (табл. 1).

Таблиця 1. Кінетичні параметри термічного розкладання вугілля в області основного ендо-ефекту

Вугілля, шихта	Добавка	T_{max} , °C	$(T_H - T_K)$, °C	Δm , % в T_{max}	W , мг/(хв·г)	E , кДж/моль
Жв	–	450	395-512	7,04	1,56	75,06
Га	–	430	380-485	9,15	2,13	57,67
Жв+Га, 70:30	–	450	390-450	9,39	2,09	59,22
Жв+Га, 50:50	–	440	380-495	8,45	1,92	67,58
Жв+Га, 50:50	ДАК	430	380-512	11,03	2,57	40,20
Жв+Га, 50:50	пек	450	390-505	8,92	1,98	54,66
Жв+Га, 50:50	антрацен	440	400-505	10,79	2,45	42,29
Жв+Га, 50:50	фенантрен	440	395-512	11,26	2,56	40,81

За даними табл. 1 у точці максимального розкладання шихта 70:30 втрачає у вазі більше, ніж кожен з її компонентів окремо. Для шихти Жв+Га

50:50 втрата маси менше, ніж у шихти 70:30, незважаючи на більший вміст газового вугілля, і становить 8,45% і 9,39% відповідно. Менша величина Δm узгоджується з меншою швидкістю газовиділення і більшою величиною $E_{\text{еф}}$ у шихти Жв+Га 50:50, в порівнянні з Жв+Га 70:30. Отже, компонент Га інтенсифікує процес термічного розкладання жирного вугілля.

У табл. 2 показані дані щодо зміни Δm на різних стадіях процесу. Як видно з таблиці, інтенсивне розкладання вугілля Жв відбувається на IV–VII стадіях, а Га — на IV, VI, VII. У шихті, яка збагачена Жв (70:30) знижується втрата маси на V та VII стадіях, а в шихті 50:50 — на V, VI стадіях в порівнянні з піролізом Жв. Ці результати узгоджуються зі значеннями температурних інтервалів стадій (табл. 3).

Таблиця 2. Кінетика втрати маси зразками на окремих стадіях процесу піролізу, %

Вугілля, шихта	Добавка	Стадія процесу						$\Sigma \Delta m$
		I	III	IV	V	VI	VII	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Жв	–	0,47	1,64	7,74	6,57	11,26	9,38	37,06
Га	–	2,11	3,29	8,92	1,41	5,87	15,96	37,56
Жв+Га, 70:30	–	1,41	2,58	9,62	2,58	11,73	7,51	35,43
Жв+Га, 50:50	–	1,88	1,88	8,45	5,16	7,04	10,79	35,43
Жв+Га, 50:50	ДАК	6,10	3,29	5,16	7,28	9,62	8,21	39,66
Жв+Га, 50:50	пек	1,88	2,35	8,92	5,16	11,97	9,39	39,66
Жв+Га, 50:50	антрацен	2,81	3,99	8,45	7,74	4,92	10,32	38,23
Жв+Га, 50:50	фенантрен	2,35	5,16	7,74	6,81	5,40	10,33	37,79

Таблиця 3. Температурні інтервали окремих стадій процесу піролізу

Вугілля, шихта	Добавка	Стадія процесу, (Тн-Тк), °С					
		I	III	IV	V	VI	VII
Жв	–	100-140	350-415	415-480	480-595	595-867	867-930
Га	–	75-125	327-400	400-472	472-504	504-573	573-894
Жв+Га, 70:30	–	102-120	338-400	400-478	478-510	510-740	740-876
Жв+Га, 50:50	–	70-140	328-400	400-477	477-542	542-700	700-900
Жв+Га, 50:50	ДАК	75-180	350-420	420-455	455-530	530-757	757-900
Жв+Га, 50:50	пек	60-150	340-400	400-485	485-542	542-720	720-880
Жв+Га, 50:50	антрацен	30-110	190-395	395-480	480-588	588-700	700-885
Жв+Га, 50:50	фенантрен	50-110	170-400	400-473	473-573	573-700	700-900

Як видно з табл. 2 та 3, для шихти Жв+Га (70:30) газовиділення починається при температурі 102°C і відповідає видаленню вологи. У даному випадку втрата маси складає 1,41% і супроводжується ендотермічним ефектом. В інтервалі 120–338°C втрата маси не відбувається. При подальшому нагріванні продовжують проходити деструктивні процеси, що супроводжуються газовиділенням і втратою маси. Як видно з табл. 2, на IV стадії швидкість втрати

маси зразка різко збільшується, максимальне розкладання спостерігається при температурі 450°C на VI стадії.

На дериватограмі шихти, з вмістом компонентів 50:50, втрата маси починається при 70°C з максимумом видалення вологи при 100°C. У стабільному стані зразок знаходиться при 150–328°C. В інтервалі температур 328–400°C відбувається втрата 1,88% маси, після чого здійснюється різке зменшення маси зразка. Температура максимального розкладання для даної шихти складає 440°C.

За даними табл. 1 всі добавки помітно збільшують швидкість втрати маси в інтервалі основного розкладу, втрату маси при температурі максимального розкладання і знижують ефективну енергію активації процесу, причому більшою мірою це спостерігається при додаванні ДАК і фенантрону. У найменшій мірі на енергію активації впливає пек, присутність якого зрушує інтервал основного розкладу до області більш високих температур. Навпаки, добавка ДАК знижує T_n і T_k в інтервалі основного і знижує T_{max} на 10°C в порівнянні з вихідною шихтою. Інші ж добавки збільшують цю температуру на 10–20°C, тобто сприяють руйнуванню більш термічно стабільних зв'язків на даній стадії.

Добавка ДАК приблизно в 3 рази збільшує втрату маси на I стадії в порівнянні з іншими добавками і вихідною шихтою, зрушуючи при цьому температурний інтервал даної стадії в область більш високих температур (табл. 2, 3). З табл. 3 видно, що добавки антрацену і фенантрону істотно знижують температурні інтервали I і III стадій у порівнянні з іншими добавками і вихідною шихтою.

На III стадії при додаванні фенантрону спостерігається максимальна втрата маси, в порівнянні з іншими зразками. При цьому швидкість втрати маси не значно відрізняється від швидкості втрати маси у вихідній шихти.

IV стадія відрізняється найбільшою швидкістю втрати маси для всіх зразків, тому що в цьому температурному інтервалі відбувається основне розкладання органічної маси з виділенням газу і смоли. Найбільша швидкість термолізу при найменшій втраті маси порівняно з іншими зразками спостерігається при додаванні ДАК (на 4 мг/(хв·г) більше).

На V стадії вплив пеку не виявляється, а добавки ДАК, антрацену і фенантрону призводять до збільшення втрати маси. Антрацен зрушує цю стадію в область більш високих температур, що говорить про участь у процесі реакцій з великим значенням ефективної енергії активації.

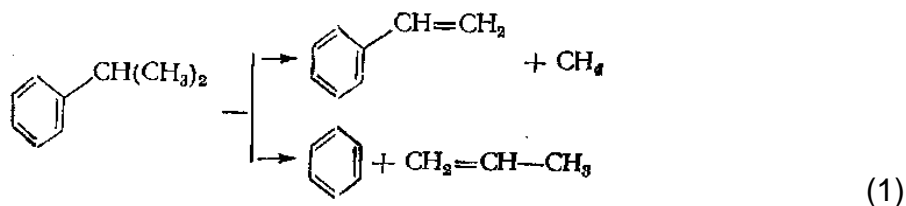
На VI стадії особливо ефективно діє добавка пеку, спостерігається збільшення втрати маси при додаванні ДАК в порівнянні з вихідною шихтою з 7,04% до 9,62. Антрацен і фенантрон, навпаки, знижують газовиділення до 4,92% і 5,40% відповідно.

На VII стадії всі добавки призводять до зниження газовиділення в порівнянні з еталонною шихтою.

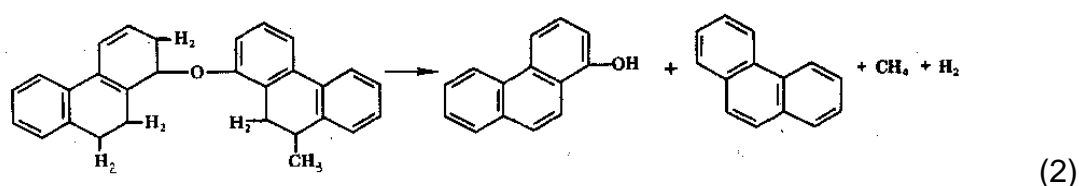
Вищевикладене дозволяє розглянути вплив кожної добавки на процеси термічної деструкції досліджуваної шихти.

Добавка ДАК до вихідної шихти збільшує температурний інтервал I стадії процесу (табл. 3) — з 70–150°C до 75–180°C. При цьому збільшується втрата маси зразка в 3,2 рази при більш високій швидкості втрати маси (табл. 2). Це може свідчити про те, що добавка знижує термостійкість органічної маси вугілля в області температур 75–180°C. Мабуть, на цій стадії відбувається не тільки випаровування адсорбованої вологи, але і деструкція ОМВ. III стадію ДАК також зрушує до області більш високих температур з 328–400 до 350–420°C в порівнянні з вихідною шихтою. Втрата маси і швидкість газовиділення також збільшуються приблизно в 2 рази, тобто інтенсифікуються процеси термічної

деструкції вугільного матеріалу. Відбувається інтенсивне виділення газів і парів, утворення рідкої фази, завершується руйнування водневих зв'язків, ефірних і тіоефірних груп, що призводить до утворення активних функціональних груп -ОН і =СО і наступної їх деструкції. Гідроксильні групи є джерелом води, а карбоксильні і карбонільні дають, головним чином, окисли вуглецю (1) [13].



Утворення нових функціональних груп при розриві місткових зв'язків ефірного типу, яке супроводжується диспропорціюванням водню, можна представити у вигляді такої схеми 2 [10].



Таким чином три перші стадії термічної деструкції шихти з додаванням ДАК здійснюються при більш високих температурах і супроводжуються більш інтенсивним газовиділенням. При цьому ефективна енергія активації в точці максимального розкладання помітно знижується з 67,58 до 40,20 кДж/моль у порівнянні з вихідною шихтою (табл. 1). IV стадія процесу в присутності ДАК також протікає швидше, але з меншою втратою маси, ніж у вихідної шихти. Отже, при додаванні ДАК виділяється менша кількість газів на цій стадії. Швидкість втрати маси більше на 4 мг/(хв·г) порівняно з вихідною шихтою. Разом з тим в інтервалі 420–470°C, за даними [10], спостерігається перший максимум виділення сірководню в результаті розкладання піриту і відновлення сірковмісних сполук.

V стадія характеризується затвердінням пластичної маси і утворенням напівкоксу. При цьому відщеплюються залишкові аліфатичні сполуки і кисневмісні групи. Гетероцикли, що містять кисень і азот, частково перетворюються в нестійкі альдегіди, органічні застави, феноли і вуглеводні. Збільшується кількість фенольних С-ОН-груп і карбонільних RC=O-груп. Внаслідок цього і в результаті відщеплення алкільних груп створюються умови для конденсації ароматичних сполук, як наявних у вихідного вугілля, так і новоутворених. Додаток ДАК змушує температурний інтервал стадії з 477–542 до 455–530°C і збільшує втрату маси, в порівнянні з вихідною шихтою. Мабуть, на V стадії ДАК сприяє протіканню процесів термічної деструкції та радикалоутворення.

VI стадія — стан напівкоксу і його перехід до коксу. До моменту утворення напівкоксу аліфатичні і ациклічні угруповання активно перетворюються на ароматичні з'єднання або розщеплюються, а нафтонові цикли дегідруються. Далі розвиваються процеси упорядкування й взаємної орієнтації ароматичних сіток. Органічна маса вугілля поступово втрачає водень і гетероатоми: кисень, сірку і азот. Закінчується утворення і виділення вуглеводнів. При 600°C виникає другий максимум утворення сірководню внаслідок розкладання залишкової

кількості FeS_2 в умовах наростаючого виділення молекулярного й атомарного водню. Найбільша кількість водню виділяється при 650–750°C в результаті дегідрування ароматичних сполук, накопичення ароматичних вуглеводнів. При температурі $\approx 500^\circ\text{C}$ метан утворюється в результаті розкладання алкілароматичних вуглеводнів [13].

Як видно з табл. 3 для вихідної шихти ця стадія закінчується при 700°C, а при додаванні ДАК — при 757 °C і супроводжується більшою втратою маси при меншій швидкості газовиділення. Це говорить про те, що ДАК сприяє зшивці ароматичних структур.

VII стадія характеризує стан коксу. Втрата маси при додаванні ДАК менше, ніж у вихідної шихти.

Можна зробити висновок, що добавка ДАК чинить максимальний вплив на I, IV і VII стадіях процесу термічної деструкції. Під її впливом різко знижується процес газовиділення на IV та VII стадіях, що підтверджує переважання процесів радикальної полімеризації.

Добавка пеку чинить виражений вплив тільки на VI стадії процесу, тобто на процеси конденсації і не впливає на I і V стадіях процесу. На III стадії під впливом пеку відбувається більш інтенсивне газовиділення. IV стадія в присутності пеку більш тривала. Оскільки на цій стадії відбувається максимальне виділення рідкої фази, то можна зробити висновок, що пік надає пластифікуючий вплив, тобто сприяє спіканню. T_{max} на 10°C вище, ніж для вихідної шихти. Енергія активації в точці максимального розкладу в присутності пеку знижується до 54,66 кДж/моль. На VI стадії вплив пеку на процес максимальний. У порівнянні з вихідною шихтою втрата маси збільшується приблизно в 1,7 рази. При цьому температурний інтервал у присутності пеку на 20°C більше. Це дозволяє припустити збільшення емісії H_2S , метану та інших газів на даній стадії. На VII стадії втрата маси дещо знижується в присутності пеку. У цілому можна сказати, що пек впливає на стадіях вторинного газовиділення та полімеризації і, можливо, сприяє більшому виділенню H_2S , що дозволяє знизити сірчистість коксу.

Вплив антрацену помітно вже на I стадії процесу термічної деструкції. Дана стадія протікає в області більш низьких температур і характеризується більшою втратою маси. На III стадії втрата маси також більше в порівнянні з вихідною шихтою при більш тривалому протіканні даної стадії. Тобто процес термічної деструкції охоплює більшу кількість структурних фрагментів. На етапі основного термічного розкладання не спостерігається вплив антрацену на втрату маси і температурний інтервал перебігу даної стадії. Проте, енергія активації в точці основного розкладу помітно знижується з 67,58 до 42,29 кДж/моль. V стадія протікає більш тривалий час і з відповідно більшою втратою маси. На VI, VII стадіях втрата маси менше при більш швидкому перебігу стадій, у порівнянні з вихідною шихтою.

У цілому антрацен інтенсифікує на I, III, V стадіях і різко гальмує процес розкладання на VI стадії. Це свідчить про значний вплив антрацену на реакції поліконденсації, які призводять до утворення ще більш зшитих високомолекулярних сполук, які спікають частинки вугільної шихти.

Фенантрен, подібно антрацену, знижує температурний інтервал I стадії з 70–150 до 50–110°C при більшій втраті маси. Процеси термічної деструкції органічної маси вугілля в присутності фенантрена починаються раніше на 158°C. Втрата маси зростає на III стадії майже в 2,6 рази, що відповідає

інтенсивному газовиділенню. На IV стадії втрата маси для шихти з добавкою фенантрону дещо менше, а в точці максимального розкладання практично не змінюється під впливом добавки. Проте, енергія активації в даній точці значно знижується. Вплив фенантрону також більш помітний на V та VI стадіях. На VII стадії фенантрон практично не впливає на втрату маси. Тобто фенантрон також робить позитивний вплив на реакції поліконденсації.

Таким чином, у роботі показаний суттєвий вплив органічних добавок на термохімічне перетворення вугільних шихт. При цьому пек корінним чином не змінює кінетику процесу, тобто не вступає в хімічну взаємодію з компонентами шихти. Однак, пек переходить в пластичний стан і бере активну участь у процесі спікання (VI стадія).

ДАК, антрацен і фенантрон змінюють хід процесу термічної деструкції на різних стадіях, тобто вступають у хімічну взаємодію з вугіллям та продуктами їх піролізу. Особливо важливо збільшення швидкості процесу при нагріванні до 250°C [14], яке незворотно змінює характер процесу в цілому.

Під дією ДАК процес газовиділення активно протікає на перших стадіях і сповільнюється вже на стадії утворення пластичної маси (IV стадія). У присутності антрацену і фенантрону мінімум газовиділення спостерігається на VI стадії. Отже, ці реагенти збільшують термостійкість твердого залишку в період і після затвердіння пластичної маси.

Можна припустити, що при температурі $\approx 550^\circ\text{C}$ (V стадія) йде утворення вільних радикалів, добавки сприяють зростанню системи сполучення і концентрації парамагнітних центрів з наступною їх рекомбінацією на VI стадії.

Отже, застосування добавок в шихті — один з можливих шляхів керування процесами формування напівкоксу і коксу. Завдяки хімічній обробки можливо інтенсифікувати процеси видалення активних функціональних груп на перших стадіях піролізу. Дія добавок призводить до того, що на наступних стадіях протікають переважно процеси полірекомбінації (а не поліконденсації), які супроводжуються мінімальним газовиділенням.

Література

1. Тополов В.С. Угольная отрасль Украины: энергоресурсы, ретроспектива, состояние, проблемы и стратегии развития [Текст] / В.С. Тополов. — Донецк: ООО «Алан», 2005. — 408 с.
2. Дроздник И.Д. Потребление коксующихся углей Украины. Проблемы и перспективы [Текст] / И.Д. Дроздник // Сб. трудов третьей ежегодной конференции «Уголь СНГ-2007». — Алушта, 2007. — С. 91–95.
3. Суханов В.А. Инвестиционные перспективы угольной промышленности Украины [Текст] / В.А. Суханов // Энергобизнес. — 2008. — № 33. — С. 15–17.
4. Вопросы рационального состава шихт для коксования из углей Донбасса [Текст] / Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский, С. Маринов, А.О. Наливкина, С.В. Семковский // Сб. научных статей XVII Международной научно-практической конференции «Казантип-Эко-2009». — Харьков, 2009. — С. 470–471.
5. The contribution of radical reactions during thermal processing of low-quality coals [Text] / L. Butuzova, S. Rozhkov, R. Makovskiy, N. Rozhkova, G. Butuzov // GeoLines. — Prague (Czech Republic), 2009. — V.22. — P. 9–14.
6. Маковский Р.В. Влияние типа по восстановленности на парамагнитные характеристики углей и продуктов их пиролиза [Текст] / Р.В. Маковский, Л.Ф. Бутузова, Т. Будинова // Зб. тез доповідей III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. — Київ, 2010. — С. 74.
7. Влияние сернистых компонентов на свойства угольных шихт при термической переработке [Текст] / Р.В. Маковский, Л.Ф. Бутузова, С. Маринов, В.А. Сафин, А.О. Наливкина //

Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2010. — № 14(162). — С. 97–103.

8. Сокарбонизация углей разных типов по восстановленности [Текст] / В.А. Бондалетова, Л.Ф. Бутузова, Р.В. Маковский, В.А. Сафин // 36. доповідей II регіональної конференції «Комплексне використання надр». — Донецьк, 2009. — С. 35–39.

9. Pyrolysis in a centrifugal field of blends from high- and low-sulphur coals [Text] / L. Butuzova, R. Makovskyi, T. Budinova, S. Marinov, G. Butuzov // Abstracts of the Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften SDGG «GeoDarmstadt 2010». — Frankfurt am Main, 2010. — P. 127.

10. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования [Текст] / Н.С. Грязнов. — М.: Metallurgiya, 1983. — 184 с.

11. Спяр М.Г. Физико-химические основы спекания углей [Текст] / М.Г. Спяр. — М.: Metallurgiya, 1984. — 200 с.

12. Juntgen H. Review of the kinetics of coal pyrolysis and hydro pyrolysis and their relationship to coal structure [Text] / H. Juntgen and K.H. van Heek // Fuel. — 1984. — V. 63. — № 6. — P. 731–737.

13. Камнева А.И. Химия горючих ископаемых [Текст] / А.И. Камнева. — М.: Химия, 1974. — 272 с.

14. Аммосов И.И. Метод составления зональных карт метаморфизма углей [Текст] / И.И. Аммосов // Известия АН СССР. — 1944. — 10–11. — С. 784–796.

© Бутузова Л.Ф., Бондалетова В.О., Маковский Р.В., Дедовець Д.І., 2011

Надійшла до редколегії 28.01.2011 г.

УДК 662.749

Ю. В. Филатов, М. А. Ильяшов, А. И. Коломийченко, А. В. Емченко, И. Н. Лащенко (ПАО «Донецксталь-металлургический завод»), **Е. И. Збыковский** (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»), **В. А. Томко** (ИНФОРМ НАН Украины)

ЯВЛЕНИЕ СНИЖЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДОМЕННОГО КОКСА И ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ПРОЧНОСТИ ПОСЛЕ РЕАКЦИИ С CO₂ ВО ВРЕМЕННОМ ИНТЕРВАЛЕ ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ КОКСА РАСТВОРАМИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Изучены физико-химические процессы при внепечной обработке доменного кокса. Рассмотрены элементы теории изменений структурных характеристик твердых остатков термической деструкции углей после их взаимодействий с водными растворами неорганических веществ. Установлено влияние времени выдержки обработанного кокса на его свойства.

Ключевые слова: кокс, реакционная способность, прочность, обработка, время выдержки, бораты.

В настоящее время к основным показателям качества доменного кокса относятся показатели, определяемые по методике компании Nippon Steel (стандарт D5341-99 «Стандартный метод определения индекса реактивности кокса (CRI) и прочности кокса после реакции (CSR)»). Требования металлургических предприятий к качеству доменного кокса по этим