

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. Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей [Текст] / М.Г. Скляр. — 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 CO<sub>2</sub> 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

показателям очень высокие:  $CRI \leq 30\%$  и  $CSR \geq 60\%$ . Проведенные в УХИНе исследования угольной сырьевой базы коксования Украины показали, что достичь заданных показателей для кокса, полученного из украинских углей, невозможно. Только применяя специальные методы воздействия на активную поверхность кускового кокса можно улучшить его реакционную способность и прочность. Одним из таких методов является способ послепечной обработки доменного кокса специальными реагентами. Данный способ запатентован в Украине (№23560, №31186, заявка № а2011 00727) и в России (№2336297, заявка № 2011110616). Владелец интеллектуальной собственности на данные способы обработки кокса является ПАО «Донецксталь».

Опыт многолетнего промышленного использования данных технологий на коксохимических предприятиях, входящих в ПАО «Донецксталь-металлургический завод» (ЗАО «Макеевкокс» и ПАО «Ясиновский КХЗ»), показал, что из угольных шихт, составленных исключительно из украинских углей можно получать высококачественный кокс марки «Премиум» с показателями  $CRI$  и  $CSR$ , соответствующими лучшим мировым образцам кокса ( $\leq 30\%$  и  $\geq 60\%$  соответственно). Однако, на практике было замечено, что показатели качества кокса, определенные по стандарту компании Nippon Steel сразу же после химической обработки поверхности кокса, хуже соответствующих показателей, определяемых через определенный интервал времени после обработки. Причем, прослеживается устойчивая тенденция улучшения качественных показателей с увеличением времени выдержки после обработки. Общий прирост качества по показателю  $CRI$ , например при обработке кокса водным раствором пентабората калия, составляет 4–6%, а по  $CSR$  прирост может достигать 6–8%. При этом абсолютные значения  $CRI$  и  $CSR$  достигают величин 22–24% и 66–68% соответственно, что значительно лучше самых качественных доменных коксов, получаемых в Европе.

В основу разработанной технологии улучшения качества кокса положена идея воздействия на поверхность кусков кокса растворами специально подобранных неорганических веществ. Раствор неорганического вещества наносится методом мелкодисперсного орошения на поверхность кокса, который также попадает в поры и трещины, перекрывая их. Учитывая гидрофобность поверхности кокса, предложено в раствор добавлять неионогенное ПАВ, что заметно улучшает растекание и впитывание раствора через поверхность вглубь кусков кокса. При нагревании обработанных таким образом кусков кокса, адсорбированные на поверхности кокса соли боратов перекрывают доступ  $CO_2$  к углероду кокса в верхней части доменной печи, образуя поверхностный «защитный слой», устойчивый к воздействию окислительных газов. При этом перекрывается большинство микротрещин, пор и микропор, что уменьшает свободную поверхность возможного взаимодействия углерода с  $CO_2$ . Данные рентгеноструктурного анализа исследуемых проб кокса указывают на то, что результатом обработки кокса, является не только образование «защитного» слоя из боратов, а и то, что между фрагментами составляющими структуру кокса и неорганическим соединением, при повышенных температурах происходит взаимодействие, приводящее к образованию на поверхности куска кокса органоминеральных структур, что подтверждает ранее высказанную нами гипотезу о межмолекулярном взаимодействии боратов с коксом [1]. Рентгеноструктурные исследования, характеризующие надмолекулярную организацию органического вещества, образцов исходного кокса и кокса, обработанного водным раствором боратов, показали, что в обработанных коксах наблюдается большая упорядоченность периферийных фрагментов

алифатического характера, характеризующаяся изменением рентгеноструктурных параметров:  $d_{V1}$ ,  $d_{V2}$ ,  $d_{V3}$ . В конечном счете, обработка кокса растворами боратов приводит к образованию на поверхности кокса «защитного» слоя устойчивого к действию окислительных газов и способного препятствовать их проникновению к поверхности и в тело куска кокса.

Лабораторными и опытно-промышленными экспериментами было подтверждено установленное нами неизвестное ранее явление уменьшения реакционной способности и увеличение послереакционной прочности при выдержке кокса перед опробыванием стандартным методом по методике компании Nippon Steel. Данное явление обуславливается замедленностью процессов адсорбции неорганических веществ на поверхности и диффузии во внутренние слои пористой структуры кокса, даже с участием неионогенных алкилполиэтиленгликолей. И как следствие, уменьшается поверхность кристаллитов, покрытых защитным слоем тримеров  $B_3O_6$ , а также замедляются процессы интерколляции ионов  $Na^+$  и  $K^+$  в графитизированную структуру кокса. Таким образом, при раскрытии вновь образующейся поверхности при дроблении кускового кокса в процессе подготовки к проведению исследования на показатели CRI и CSR, определяемые по методике компании Nippon Steel, большая ее часть остается незащищенной от воздействия с  $CO_2$ .

Результаты промышленных экспериментов по внепечной обработке кокса растворами неорганических веществ были проработаны в стандартном пакете обработки статистических данных. Корреляционный анализ показал, что зависимость показателей прочности от времени хорошо описывается полиномиальным уравнением второй степени вида  $y=a+bx+cx^2$  с коэффициентом корреляции  $r^2=0,95$ . Зависимость от времени выдержки реакционной способности кокса (CRI) описывается уравнением  $y=30,085-0,634x+0,035x^2$  (рис. 1), а горячей прочности кокса (CSR) — уравнением  $y=55,343-1,351x-0,074x^2$  (рис. 2).

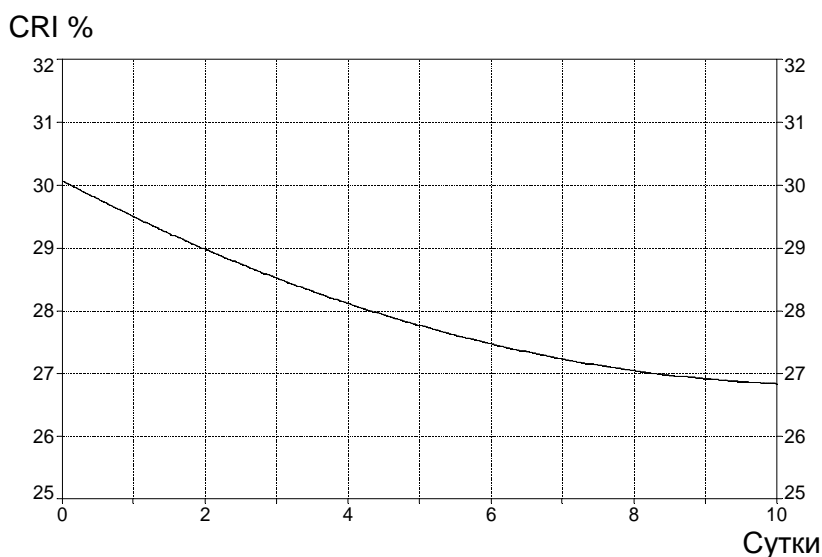
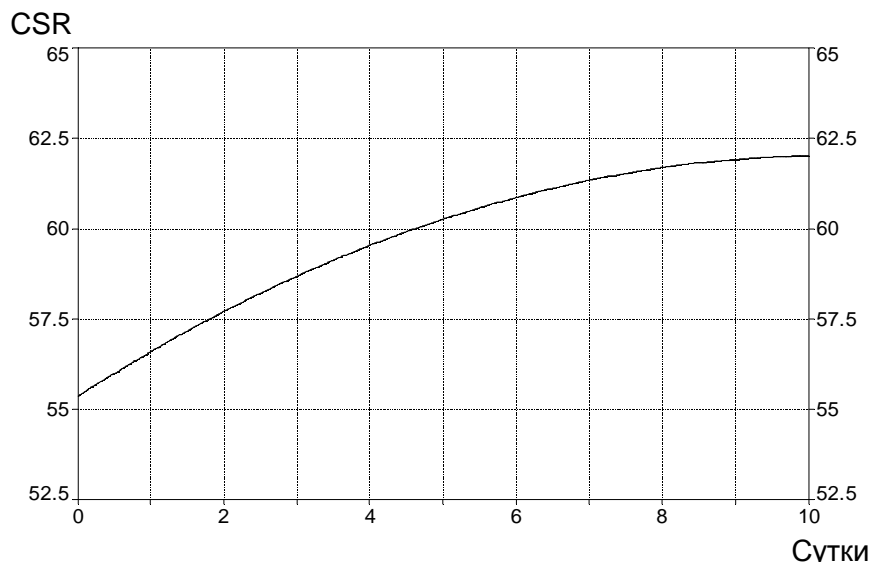


Рис.1. Зависимость реакционной способности кокса (CRI) от времени выдержки

Наиболее интенсивные изменения CRI и CSR кокса происходят в период до 10 суток выдержки при нормальных условиях производственной лаборатории. Хранение в изолированных емкостях препятствует преждевременному испарению излишней влаги, создавая благоприятные условия для проникновения раствора в поры кокса. Транспортировка кокса потребителю в железнодорожных вагонах и морским путем дает коксу определенное время выдержки, что позволяет завершить процесс равномерной пропитки кокса раствором реагентов. Значительный слой кокса при транспортировке препятствует его пересыханию, что позволяет завершить процесс его пропитки реагентами.

Научное значение установленного нами явления заключается в развитии основных положений теории взаимодействия неорганических соединений с



**Рис.2.** Зависимость «горячей» прочности кокса (CSR) от времени выдержки

графитизированным и кристаллическими структурами кокса с образованием металлоорганических соединений при участии в процессе неионогенных ПАВ, а также теории влияния времени контакта химических реагентов с углеродной структурой кокса на химическую активность и прочность кокса.

Практическое значение установленного нами явления состоит в том, что оно позволяет пересмотреть существующие положения о влиянии внепечной обработки кокса растворами неорганических веществ, усовершенствовать методику отбора кокса для испытаний его на показатели CRI и CSR, разработать более точные методы оценки реакционной способности и прочности кокса, имитирующие поведение кокса в доменной печи, а также реализовать скрытый потенциал используемых способов внепечной обработки кокса с целью достижения показателей CRI и CSR на уровне лучших мировых образцов доменного кокса.

### Литература

1. Золотарев И.В., Збыковский Е.И., Тамко В.А. Элементы теории обработки поверхности кокса спецреагентами с целью улучшения показателей его реакционной способности.- Матеріали III міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хімматології» 20–24 вересня, 2010 рік ,м. Київ/Одеса: Астропринт, 2010. — С. 235–239.

© Филатов Ю.В., Ильяшов М.А., Коломийченко А.И., Емченко А.В., Лещенко И.Н., Збыковский Е.И., Тамко В.А, 2011

Надійшла до редколегії 11.03.2011 г.

УДК 628.4: 504

**О. В. Луньова** (ДонНТУ)

### ОСНОВНІ ТЕРМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ

*В даній статті проаналізовані основні термічні технології переробки твердих побутових відходів: спалювання на колосникових решітках, спалювання в реакторі з псевдозрідженим шаром, спалювання в барботированому розплаві шлаку, плазмова плавка, зарубіжні та вітчизняні методи термічної переробки. Автором обґрунтовані переваги утилізації твердих побутових відходів методом високотемпературного піролізу.*