

УглеХимический журнал

1

Научно-технический журнал	Содержание	стр.
Выходит шесть номеров в год	<i>Кузниченко В.М., Кубрак С.С.</i> Твердость кокса: выбор метода определения.....	3
Основан в сентябре 1993 г.	<i>Пастернак А.А., Банников Л.П., Скрипченко Н.П., Нестеренко С.В., Смирнова А.В.</i> Технологические принципы формирования прямых эмульсий с участием производных каменноугольной смолы.....	7
У Ч Р Е Д И Т Е Л И:	<i>Журавский А.А.</i> Метод постепенных приближений в автоматическом расчёте технологической аппаратуры.....	12
Украинская научно-промышленная ассоциация УКРКОКС	<i>Старовойт А.Г., Кеуш Л.Г., Шмалько В.М.</i> Образование углеродных наночастиц и углеродных волокон из продуктов переработки угля в плазменно-дуговом разряде.....	16
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УГЛЕХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (УХИН)»	<i>Білецький В.С., Потапенко С.Ю.</i> До питання збереження коксівності вугілля в умовах гідротранспорту: Одержання вуглемаляних структур типу «ядро – оболонка».....	23
Государственное предприятие "Государственный институт по проектированию предприятий коксохимической промышленности" (ГП "Гипрококс")	<i>Зеленський О.І., Ситник О.В.</i> Повідомлення. Розробка методів модифікації властивостей вугільної шихти та створення оптимальних умов експлуатації коксових печей для отримання високоякісного коксу.....	26
Журнал входит в перечень изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней.	Поздравляем.....	31
При перепечатке материалов ссылка на журнал обязательна.		
За содержание рекламных материалов редакция журнала ответственности не несет.		
Цена договорная.		
	© ГП «УХИН», «Углехимический журнал», 2016 ISSN 1681-309X	

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>Kuznichenko V.M., Kubrak S.S.</i> Coke hardness: the choice of test method.....	3
<i>Pasternak A.A., Bannikov L.P., Skripchenko N.P., Nesterenko S.V., Smirnova A.V.</i> Technological principles of direct emulsions formation with coal tar products.....	7
<i>Zhuravsky A.A.</i> Automatic calculation of technological equipment.....	12
<i>Starovoyt A.G., Keush L.G., Shmalko V.M.</i> Formation of carbon nanoparticles and carbon fibers on the base of products of coal processing in plasma arc discharge.....	16
<i>Beletsky V.S., Potapenko S.Y.</i> The preservation of coal coking ability during a hydraulic transporting: The obtaining of coal-oil structures such as the "core - shell".....	23
<i>Zelensky O.I., Sytnik A.V.</i> The development of methods for modification of coal blend properties and for optimization of coke ovens operating conditions for obtaining of high quality coke.....	26
Congratulations.....	31

© SE «UKHIN», Journal of Coal Chemistry, 2016
ISSN 1681-309X

ТВЕРДОСТЬ КОКСА: ВЫБОР МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ© В.М. Кузниченко¹, С.С. Кубрак²*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*¹ Кузниченко Вячеслав Михайлович, канд. техн. наук, с.н.с., ведущ. научный сотрудник, e-mail: ko@ukhin.com.ua² Кубрак Сергей Сергеевич, научный сотрудник, e-mail: ko@ukhin.com.ua

На основании анализа существующих методов определения твердости различных твердых тел вдавливанием и царапанием показана сложность или невозможность применения их для определения твердости кокса. Как наиболее простой и точный метод предлагается метод толчения кокса в копровом аппарате, методику для которого необходимо разработать.

Ключевые слова: твердость, прочность, трещиноватость, работа разрушения, поверхность кусков, методика.

Ранее [1] нами было отмечено, что твердость кокса из шихт с добавками коксовой пыли УСТК, определяемая по методу Гинсбурга, не коррелирует с другими физико-механическими показателями. Причина этого кроется, на наш взгляд, в самой методике определения твердости кокса. Согласно методике [2] пробу воздушно-сухого кокса массой 100-200 г предварительно измельчают до 100 % класса < 0,5 мм. Затем навеску 4-5 г засыпают в стаканчик аппарата диаметром 30 мм, на дне которого находится алюминиевая шлифованная пластинка диаметром 25 мм и толщиной 1 мм. Поверх навески кокса накладывается штемпель, который подвергается давлению 0,25 МПа. Пластинка вращается со скоростью 30 об./мин в течение 16,7 мин (500 оборотов). Для каждой пробы кокса производится пять параллельных определений твердости. В качестве показателя твердости принимается среднеарифметическое значение массы алюминия (в мг), соскобленной коксом с пяти пластинок, которое автор обозначил символом T_a . Однако поскольку этим методом определяется фактически абразивная твердость кокса, то показатель твердости кокса по Гинсбургу следует обозначать символом T_a (твердость абразивная), как она и обозначается в настоящее время. Т.е., данная методика относится к склерометрическим методам измерения.

При разработке своей методики Я.Е. Гинсбург правомерно исходил из того, что для определения твердости кокса, как хрупкого высокопористого тела, невозможно использовать приборы, применяемые для определения микротвердости таких материалов, как металлы или твердые горные породы. В этих приборах твердость (микротвердость) материалов определяется по величине отпечатка вдавливаемого стального шарика (метод Бринелля и метод Роквелла), по глубине вдавливания алмазного конуса (метод Роквелла) по площади отпечатка алмазной пирамидки (метод Виккерса), по отношению нагрузки к площади отпечатка алмазной пирамидки (прибор ПМТ-3 Хрущева и Берковича). М.Г. Скляр и Ю.Б. Тютюнников [3], а также М.Е. Тайц [4] указывали на сложность применения прибора ПМТ-3 и на необходимость приобретения больших навыков работы на нем для определения твердости таких хрупких материалов, как угли. Сказанное можно в полной мере отнести и к коксу, как еще более неоднородному материалу, чем угли. Это подтверждает правильность высказанного Я.Е. Гинсбургом мнения относительно применения вышеуказанных методик для определения твердости кокса.

Исследуя различные коксы, полученные из шихт без каких-либо добавок, Я.Е. Гинсбург установил, что определяемая в его аппарате «...твердость материала кокса является показателем готовности кокса и его качества» и что «...с повышением твердости материала кокса увеличивается остаток в барабане (Сундгрена – авт.) и снижается содержание мелочи ниже 10 мм в провале из барабана». [2]. Следовательно, твердость кокса, полученного без каких-либо добавок в шихту, коррелирует с его прочностными показателями. Добавка же коксовой пыли УСТК в шихту приводит к искажению значений T_a кокса, так как значения T_a самой коксовой пыли не совпадают со значениями T_a вмещающего ее кокса. В данном случае [1] T_a пыли УСТК (114 мг) выше, чем T_a самого кокса (108 мг). При увеличении добавки пыли УСТК в шихту для трамбования с 5 до 15 % T_a кокса снизилась со 109 до 104 мг, т.е. всего на 4,8% (отн.), тогда как показатель истираемости кокса в барабане УХИИ на M_{10} возрос с 7,2 до 10,3 %, т.е. на 43,0 % (отн.). Правомерно предположить, что в процессе коксования T_a коксовой пыли, поданной в

шихту, повышается. Этому способствует как вторичный нагрев, так и тесный контакт зерен коксовой пыли с продуктами пиролиза углей начиная со стадии пластического состояния и до конца периода коксования. Следует отметить, что содержание инородного кокса во вмещающем его коксе значительно больше, чем в угольной шихте. Так, если коксовая пыль подается в шихту с той же влажностью, что и влажность шихты, то при содержании в шихте 10 % коксовой пыли и выходе валового кокса от шихты 75 %, содержание инородного кокса в полученном коксе составит 13,3 %, а при содержании пыли 15 % – соответственно 20,0 %. Такие количества инородного кокса с другими показателями T_a вполне могут существенно повлиять на T_a получаемого кокса. Следовательно, абразивная твердость T_a кокса, полученного из шихты с добавками коксовой пыли УСТК, не позволяет объективно оценивать его готовность.

Таким образом, для определения твердости кокса из шихты с добавками коксовой пыли УСТК (или другого мелкодисперсного абразивного углеродистого материала) методика Гинсбурга непригодна. Необходима разработка другой методики, позволяющей объективно оценивать твердость кокса, получаемого как с добавками в шихту коксовой пыли, так и без добавок. При этом, прежде всего, необходимо определиться в понятиях «твердость» и «прочность» хрупких материалов и в частности, кокса.

Ряд авторов [5-9] трактуют понятие твердости как сопротивление, оказываемое телом проникновению в него другого тела, т.е. ассоциируют этот показатель с местной прочностью на вдавливание. Однако, как уже указывалось выше, методы определения твердости путем вдавливания стальных шаров или заостренных алмазных или стальных инденторов в полированную поверхность непригодны для определения твердости кокса. Склерометрические методы, основанные на царапании полированной поверхности материала (к которым относится и метод Гинсбурга) являются разновидностью методов вдавливания. Ведь для проведения царапины на поверхности твердого тела острие индентора под действием определенного груза вначале проникает в поверхностный слой этого тела. При этом процесс разрушения ничем не отличается от обычного внедрения заостренного индентора. При протягивании индентора по твердому телу образуется царапина той или иной глубины и ширины в зависимости от приложенной нагрузки на индентор, твердости испытуемого материала, геометрии острия индентора. При этом принимается, что инденторы являются абсолютно твердыми, недеформируемыми телами. Широко распространенные эти методы получили после того, когда Моос в 1822 г. предложил свою шкалу твердости, согласно которой твердость материала определяется по тому, какой из 10 стандартных материалов царапает тестируемый материал, и какой материал из 10 стандартных материалов царапается тестируемым материалом [5]. На сложность не только методики, но и самого процесса царапания указывал Л.А. Шрейнер. Он утверждал, что царапание является более сложным процессом разрушения, чем вдавливание, причем удельную

работу разрушения невозможно вычислить, т.к. невозможно точно измерить объем царапины [5]. А.А. Агроскин [7] также отмечал, что «...процесс царапания сам по себе представляет сложную функцию упругих, пластических и абразивных свойств». Эти определения даны на основе исследований твердых тел с однородной структурой. Кокс же представляет собой твердое хрупкое, высокопористое тело неоднородной структуры. Применение методов вдавливания или склерометрических методов к такому материалу либо невозможно, либо весьма проблематично.

С.Г. Аронов и В.А. Кулясов [10] трактуют понятие твердости материалов с иной точки зрения. По их определению «...под твердостью понимается работа, необходимая для образования новой поверхности». Более подробно такое, – энергетическое, – определение твердости дано П.А. Ребиндером. Оно гласит, что если продуктом разрушения «...является множество мелких частиц, отколотых от разрушаемого тела и значительно меньших по размеру, чем первоначальный образец, понятие прочности становится неподходящим для характеристики сопротивления твердого тела разрушению. В таких случаях ... основной характеристикой становится твердость, измеряемая работой образования новой поверхности измельчаемого твердого тела» [11].

Согласно закону Риттингера, сформулированного еще в 1887 г, энергия, расходуемая на дробление твердого материала, прямо пропорциональна увеличению образующейся поверхности. Это подтверждается опытами Гросса и Циммерлея, изложенными в публикации [12]. В качестве материала для дробления ими был взят кварц, так как поверхность раздробленных кусков может быть точно установлена исходя из скорости растворения их в плавиковой кислоте. Известно, что скорость растворения прямо пропорциональна суммарной поверхности частиц растворяемого материала. В результате была получена прямолинейная зависимость между работой разрушения и образованием новой поверхности. При этом, если по оси абсцисс отложить величину прилагаемой работы, а по оси ординат образующуюся новую поверхность, то больше твердость будет у того твердого хрупкого тела, для которого угол наклона прямой к оси абсцисс меньше.

Кокс, кроме пористости, характеризуется также и наличием трещин, особенно в крупных кусках. Трещины ослабляют тело куска кокса. Поэтому, если к засыпи кусков кокса приложить работу разрушения (например, в барабане), то в начальный период он будет разрушаться в основном за счет реализации трещин, т.е. характер разрушения кокса будет иным, чем материала, лишённого трещин. Это подтверждается при испытании кокса в барабане при наложении усилий разрушения. Нами был испытан доменный кокс в стандартном барабане (загрузка 50 кг) с наложением разрушающих усилий от 100 до 400 оборотов. После каждых 100 оборотов кокс рассеивали на классы крупности и загружали обратно в барабан. Гранулометрический состав исходного кокса составлял, кг : +80 – 4,9; 80-60 – 17,3; 60-40 – 21,5; 40-25 – 5,3. Данные по влиянию на гранулометрический состав кокса различного наложения

разрушающих усилий (различное количество оборотов барабана) представлены в таблице

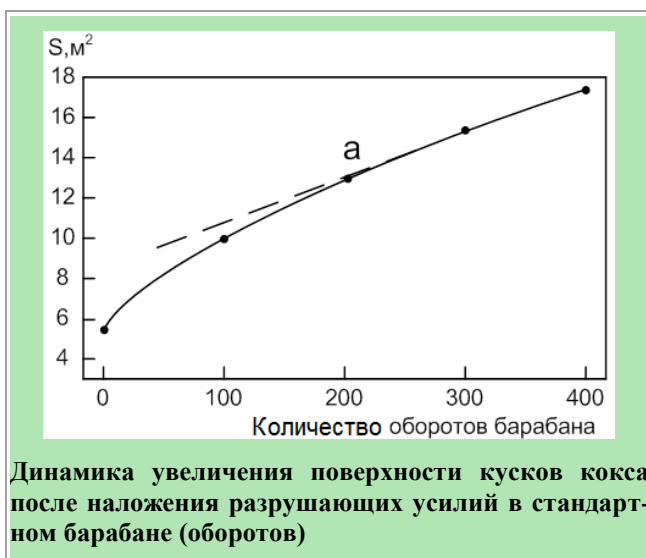
Количество оборотов барабана	Гранулометрический состав кокса (мм), кг					
	+80	80-60	60-40	40-20	20-10	-10
100	4,1	15,2	20,5	6,0	0,5	3,7
200	3,0	10,2	22,8	7,2	0,8	6,0
300	1,9	7,6	23,2	8,4	0,7	8,2
400	1,5	5,6	22,2	9,9	0,7	10,1

Суммарная площадь поверхности засыпи кокса определяли по формуле [6]:

$$S = 6 \sum \frac{G_i}{d_i}, \text{ м}^2 \quad (1),$$

где G_i – масса i -того класса крупности кокса, кг; d_i – средний диаметр кусков i -того класса, мм.

Средние диаметры классов крупности приняты соответственно 90; 70; 50; 30; 15 и 5 мм. Значения суммарной площади поверхности кусков кокса составили, м^2 : исходного – 5,4; после 100 оборотов – 10,0; после 200 оборотов – 12,8; после 300 оборотов – 15,4; после 400 оборотов – 17,7. Результаты испытаний представлены также на рисунке.



Динамика увеличения поверхности кусков кокса после наложения разрушающих усилий в стандартном барабане (оборотов)

Из данных, приведенных на рис., видно, что до 200 оборотов барабана наблюдается некоторая криволинейная зависимость, указывающая на ускоренное разрушение кусков кокса; после 200 оборотов – прямолинейная. По мере реализации трещин в коксе прирост поверхности кусков замедляется и в дальнейшем, после точки «а», кривая переходит в прямую линию, т.е. в область, где увеличение поверхности прямо пропорционально работе разрушения, что согласуется с законом

Риттингера. Следовательно, если в стандартном барабане разрушению подвергать кусковой кокс, лишенный трещин, то полученный результат будет характеризовать его твердость, которую можно оценить по величине вновь образованной поверхности. Однако такой метод определения твердости кокса слишком трудоемкий и громоздкий.

В настоящее время для испытания кокса в лабораторных условиях имеются две методики, которые могут быть использованы для определения твердости кокса. Это метод определения структурной прочности по Грязнову [15, 16] и метод определения прочности остатка кокса после реакции с CO_2 (CSR) [17].

По методу Н.С. Грязнова для испытаний берут класс крупности кокса 3-6 мм, лишенный трещин. Следовательно, получаемый показатель структурной прочности пористого тела кокса (Пс) является характеристикой твердости плотного тела кокса. Разрушение 50 см^3 кокса производят в аппарате, состоящем из двух цилиндров внутренним диаметром 25 мм и длиной 310 мм с торцевыми крышками, совершающих 1000 оборотов вокруг оси перпендикулярной продольной оси цилиндров. Вместе с коксом в цилиндры загружают по пять стальных шаров диаметром 15 мм. Разрушение кокса производится фактически методом толчения его стальными шарами. В качестве показателя прочности принимается остаток на сите с отверстиями диаметром 1мм. По утверждению Н.С. Грязнова, этот показатель пропорционален работе, затрачиваемой на образование единицы новой поверхности. Это подтверждает, что показатель Пс характеризует твердость кокса. Недостатком данной методики является невозможность определения удельной работы разрушения. Движение в цилиндре шаров и коксовых зерен носит стохастический характер, что не позволяет выяснить, какая доля работы шаров затрачивается на измельчение кокса, а какая на холостые столкновения между собой и со стенками цилиндров. В этом случае работа разрушения может быть оценена только относительно – по количеству оборотов крестовины с закрепленными в ней цилиндрами с коксом и шарами.

В методике для определения прочности кокса после реакции с CO_2 [17] используется т.н. барабан, представляющий собой трубу с внутренним диаметром 130 мм и длиной 700 мм, вращающуюся вокруг оси, перпендикулярной продольной оси трубы (как и в методике Н.С. Грязнова). Труба совершает 600 оборотов в течение 30 мин. Испытанию подвергают кокс класса 19,0-22,4 мм. Принципиально разрушение кокса в трубе можно сравнить с многократным сбрасыванием кокса на ее стальное днище толщиной 6 мм. При этом высота сбрасывания может быть рассчитана по формуле:

$$H = \varphi \cdot \sin \alpha \cdot 700, \text{ мм} \quad (2),$$

где φ – коэффициент внешнего трения засыпи кокса по стали; α – угол откоса засыпи кокса, град.

В качестве показателя прочности (CSR) принимается класс крупности +10 мм. Возможность трактовки этого показателя, как твердость кокса, зависит от наличия (или отсутствия) в испытуемых кусках трещин.

Следует сказать, что оба эти метода требуют достаточно сложного оборудования (электрические приводы, автоматика и др.), продолжительного времени испытания (с учетом подготовки пробы) и не позволяют точно определить удельную работу разрушения кокса.

Удельная работа разрушения может быть точно подсчитана, если на навеску кокса сбрасывать металлический груз известной массы с заданной высоты, причем площадь ударной стороны груза должна быть равна площади поверхности, на которой размещена засыпь кокса. Такой метод, метод толчения, может быть осуществлен в аппарате типа копрового. При этом необходим подбор такого класса крупности, в котором отсутствовала бы трещиноватость кусков, а сам класс был бы представительным в гранулометрическом составе пробы кокса. Такой метод будет прост в исполнении и позволит объективно определять твердость кокса из шихты как с добавками в нее пыли УСТК, коксовой мелочи и других углеродистых абразивных материалов, так и без каких-либо добавок.

Библиографический список

1. Кузниченко В.М. Технологические аспекты использования коксовой пыли УСТК в шихте для трамбования при производстве доменного кокса / В.М. Кузниченко, А.В. Сытник, С.С. Кубрак // УглеХимический журнал. – 2015. – № 3. – С. 32-36.
2. Гинсбург Я.Е. Исследование твердости материала кокса / Яков Ефимович Гинсбург / Технология и теплотехника коксования. Научн. Труды УХИНа, вып. 5. – Харьков – Москва: Metallurgizdat, 1952. – С. 123-138.
3. Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых / М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюнников. – Киев: Вища Школа, 1985. – 247 с.
4. Тайц Е.М. Свойства каменных углей и процесс образования кокса / Ефим Моисеевич Тайц. – М.: Metallurgizdat, 1961. – 300 с.
5. Шрейнер Л.А. Твердость хрупких тел / Л.А. Шрейнер. – М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1949. – 144 с.
6. Перов В.А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых / В.А. Перов, Е.Е. Андреев, Л.Ф. Биленко. – М.: Недра, 1990. – 301 с.
7. Агроскин А.А. Физика угля / Анатолий Абрамович Агроскин. – М.: Недра, 1965. – 352 с.
8. Справочник коксохимика. Т. 1 [Под общ. Ред. Л.Н. Борисова, Ю.Г. Шаповала]. – Харьков: ИД «ИНЖЭК», 2010. – 536 с.
9. Саранчук В.И. Физико-химические основы переработки горючих ископаемых / В.И. Саранчук, В.В. Ошовский, Г.А. Власов. – Донецк, 2001. – 300 с.
10. Аронов С.Г. О дроблении и измельчении углей / С.Г. Аронов, В.А. Кулясов // Кокс и химия. – 1955. – № 2. – С. 5-9.
11. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика. Поверхностные явления в дисперсных системах / Петр Александрович Ребиндер. – М.: Наука. – 1979. – 382 с.
12. Янсей Г.Ф. Твердость, прочность и дробимость углей / Г.Ф. Янсей, М.Р. Джир / Сб. Химия твердого топлива. – Т. II. – М.: Изд-во ИЛ. – 1951. – С. 332-352.
13. Сапожников Л.М. Каменные угли и металлургический кокс / Леонид Михайлович Сапожников. – М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1941. – 78 с.
14. Иванов Е.Б. Физико-механические свойства кокса в процессе его разрушения / Евгений Борисович Иванов // Кокс и химия. – 1964. – № 5. – С. 19-24.
15. Грязнов Н.С. Основы теории коксования / Николай Сергеевич Грязнов. – М.: Metallurgia. – 1976. – 311 с.
16. ГОСТ 9521-74. Угли каменные. Метод определения коксуемости. – М.: Гос. Комитет стандартов Совета Министров СССР.
17. ДСТУ 4703: 2006. Кокс. Метод определения индекса реакционной способности кокса (CRI) и прочности остатка кокса после реакции (CSR). – Киев: Госпотребстандарт Украины. – 2008. – 23 с.

Рукопись поступила в редакцию 09.12.2015

COKE HARDNESS: THE CHOICE OF TEST METHOD

© Kuznichenko V.M., PhD in technical sciences, Kubrak S.S. (SE "UKHIN")

The analysis has been fulfilled of existing methods for determining of the hardness of various solids units by indentation and scratching. It has been proved the difficulty or inability of application of these methods to determine the hardness of coke. As the simplest and most accurate method has been proposed the technique of pounding of coke in ramming machine, the methodic of which is necessary to develop.

Keywords: hardness, strength, fracture, fracture energy, the surface of the pieces, the methodic.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ С УЧАСТИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ© А.А. Пастернак¹

ПАО «Авдеевский КХЗ», 860066, г. Авдеевка, проезд Индустриальный, 1, Украина

Л.П. Банников²

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

Н.П. Скрипченко³, к.т.н.

ПАО «Авдеевский КХЗ», 860066, г. Авдеевка, проезд Индустриальный, 1, Украина

С.В. Нестеренко⁴, А.В. Смирнова⁵

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

¹ Пастернак Александр Александрович, главный инженер, e-mail: Aleksandr.Pasternak@akhz.com.ua² Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, зав. хим. отделом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com³ Скрипченко Николай Павлович, канд. техн. наук, начальник технического отдела, e-mail: nikolaj.skripchenko@akhz.com.ua⁴ Нестеренко Сергей Викторович, канд. техн. наук, ведущ. научный сотрудник, e-mail: nester.hnamg@mail.ru⁵ Смирнова Анна Владимировна, научный сотрудник, e-mail: pokhylko.anna.v@gmail.com

Применение прямых эмульсий на основе каменноугольных продуктов позволяет сохранить основные свойства органической фазы и повысить текучесть системы. Рассмотрено влияние типа и концентрации эмульгаторов, числа гидрофильно-липофильного баланса, соледержания, плотности и поверхностного натяжения водной фазы, вязкости и поверхностного натяжения органической фазы, температуры, факторов перемешивания, порядка внесения реагентов на приготовление прямых эмульсий на основе каменноугольной смолы и ее полупродуктов.

Ключевые слова: прямая эмульсия, водная фаза, органическая фаза, эмульгируемость, стабильность.

По вопросам образования и способов разрушения обратных эмульсий («вода в смоле») в специальной литературе имеются многочисленные исследования, посвященные проблеме отстаивания каменноугольной смолы для получения качественного продукта [1-4]. Что касается обратных эмульсий («смола в воде»), отдельные исследования посвящены очистке сточных вод и эмульгированию жидких полупродуктов с целью их утилизации [5-7].

В то же время прямые эмульсии могут найти место в качестве технологических сред в абсорбционных и промывочных процессах [8]. Так, для промывки газового пространства ПГХ применяют водосмоляные эмульсии, состав которых (30-55 % смолы, 70-45 % воды) указывает на их вероятную принадлежность к обратным эмульсиям. Однако, согласно [9], альтернативный состав промывной жидкости ПГХ (6-10 % смолы), характерен для прямых эмульсий.

Поверхностные свойства полупродуктов коксохимического производства исследовались с целью придания им подвижности для дальнейшей утилизации [7]. В них, по предположению авторов, содержатся различные ПАВ, которые и выступают эмульгаторами эмульсии типа «масло в воде». Исследования проводились в кислых и щелочных средах, устойчивые эмульсии получались с концентрацией масляной фазы 40-66 %. Агрегативная устойчивость эмульсий оценивалась дисперсионным анализом. Максимум дисперсности соответствует диаметру капель 3,5 мкм. Установлена зависимость стабилизирующего действия эмульгатора от величины pH. Наиболее стойкие эмульсии образовывались при участии пиридиновых оснований и кубовых остатков ректификации в кислой среде.

Приведенные в статье [7] данные показывают, что в каждой из 8-ми рецептур эмульсии содержалось от двух до четырех полупродуктов масляной фазы, а именно: кислой смолки сульфатного отделения, кислой смолки ректификации, масел очистных сооружений, полимеров бензольного отделения, кубовых остатков ректификации бензола, легких и тяжелых пиридиновых оснований. Данные полупродукты являются сами по себе многокомпонентными смесями, большая часть компонентов которых неидентифицирована. Водная фаза в каждом из образцов эмульсии содержала смесь сепараторной воды смолоперерабатывающего цеха, щелочной воды ректификации бензола, аммиачной воды и воды, вносимой масляной фазой. В такой сложной смеси затруднительно выделить вещество, которое является эффективным эмульгатором.

Выполненный нами анализ показал, что агрегативная устойчивость эмульсий, оцениваемая по содержанию дисперсной фазы класса 0,0-3,5 мкм, повышается с содержанием нерастворимых в толуоле веществ в эмульсии. По нашему мнению, в «кислых» средах эмульгатором могут быть продукты взаимодействия кислых смол с пиридин-содержащими компонентами, а в щелочной среде эмульгатор образуется за счет нейтрализации кислых смол.

Таким образом, по нашему предположению, в полупродуктах коксохимического производства содержатся составные части эмульгаторов, а не сами эмульгаторы, как таковые. Например, если в сточной воде присутствуют органические жидкие вещества (масла, бензол и пр.) и нет компонента-эмульгатора, то стойкие эмульсии обычно не образуются, а процесс очистки сточных вод сводится к обезмасливанию, а не к разрушению эмульсий [10]

Вышеприведенные данные показывают актуальность формулирования принципов получения прямых эмульсий на основе продуктов и полупродуктов каменноугольной смолы.

Для получения эмульсии с заданными свойствами необходимо учитывать:

- характеристики водной фазы;
- характеристики органической фазы: для каменноугольной смолы и ее фракций возможно использование таких параметров, как средняя температура кипения 50-ти % отгона, плотность, вязкость, молекулярный вес и т.д.;
- характеристики эмульгатора: число гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), тип, структура.

На формирование эмульсии влияют также количественное соотношение фаз (водная/органическая), количество добавляемого эмульгатора, параметры процесса перемешивания компонентов эмульсии.

В качестве примера приведем перечень переменных при исследовании процесса получения эмульсии, приведенный в [11]:

- концентрация ПАВ;
- число ГЛБ;
- содержание стабилизатора;
- солесодержание воды;
- число оборотов мешалки;
- режим перемешивания: непрерывный или прерывистый;
- объем загрузки.

В приведенных данных отсутствуют характеристики масляной фазы, которые влияют на формирование и стабильность эмульсий.

Влияние концентрации эмульгатора. Эмульгатор имеет полярную и неполярную группу, из-за этого он не может полностью раствориться в смоляной или в водной фазе. Поэтому он находится на поверхности их раздела и способствует увеличению ее кинетической стабильности. Второй особенностью поверхностно активных веществ является способность к самоассоциации, то есть образованию мицелл при так называемом критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Исходя из этого, считать эмульгаторами отдельные полупродукты коксохимического производства, например, пиридиновые основания и кубовые остатки ректификации [7] неправомерно, т.к. на самом деле эмульгаторами являются образующиеся при подкислении частично водорастворимые соли. Считается, что эмульгатор должен понижать поверхностное натяжение эмульсий, которые приготавливают перемешиванием, до 5 дин/см, и до 0,5 дин/см для эмульсий, не требующих интенсивного перемешивания [17]. Нижний предел содержания эмульгатора в рецептуре прямой эмульсии должен быть выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), и для большинства прямых эмульсий составляет около 0,1 % по массе. Верхний предел содержания эмульгатора определяется как пределом его эффективного использования, так и стоимостью. Увеличение содержания эмульгатора выше 5 % обычно не способствует росту стабильности эмульсий; на практике используют интервал 0,2-3,0 % по массе. Часто для удешевления композиции применяют смесь нескольких эмульгаторов. Нехватка эмульгатора в композиции снижает степень дисперсности эмульсии, что приводит к снижению ее стабильности.

При введении небольшого количества эмульгатора поверхностное натяжение резко уменьшается, однако при дальнейшем росте концентрации эмульгатора этот показатель изменяется незначительно. По мере увеличения концентрации эмульгатора процесс образования эмульсии происходит более легко, возрастает ее стабильность, а размер капель уменьшается; при этом возра-

стане концентрации эмульгатора выше своей оптимальной величины уже не улучшает стабильность эмульсии и не дает мелких капель [17].

Для каждого эмульгатора, применяемого для эмульгирования конкретного масла или смолы, можно установить оптимальные соотношения. Обзор патентной литературы показывает, что в рецептурах прямых эмульсий с использованием продуктов на основе каменноугольной смолы, минимальная массовая доля эмульгатора реагента составляет порядка 0,4-2,0 %. При использовании в качестве эмульгатора полупродуктов прочих производств, содержащих ПАВ не в концентрированном виде, содержание таких полупродуктов в эмульсии может достигать 20 % и выше.

Наиболее важным свойством эмульгатора является его растворимость в обеих фазах, и, в случае твердого эмульгатора, – его смачиваемость.

Влияние числа ГЛБ эмульгатора. Для формирования прямой эмульсии средство эмульгатора к маслу или к воде должно иметь определенное значение, выражаемое числом ГЛБ. Известно, что для того чтобы получить прямую эмульсию, необходимо, чтобы эмульгатор был гидрофильным, т.е. хорошо растворялся в воде и образовывал на капельках масла прочную структурированную оболочку. Число ГЛБ эмульгатора прямых эмульсий в общем случае составляет 8-18 единиц. Например, чтобы заэмульгировать бензол или толуол в воде, ГЛБ эмульгатора должно составлять 15 единиц.

Поверхностное натяжение, 10^3 н/м

Температура, °С	20	40	60	80
газосборниковой воды [18]	79,27	76,11	72,75	69,18
воды (бессолевой) [19]	72,75	69,55	66,17	62,6

Из этого следует, что использование для создания прямой эмульсии газосборниковой воды вместо практически бессолевой холодильниковой воды сопровождается большей затратой энергии на эмульгирование. Так, для приготовления прямых эмульсий из эмульсолов применяется вода с жесткостью не выше 0,5 мг-экв/л [14].

Характеристика органической фазы. Исследования влияния природы нефтяного сырья на образование эмульсий показывают, что чем больше ароматических соединений содержится в базовом масле, тем лучше его эмульгируемость [12]. Исходя из этого, от продуктов каменноугольной смолы следует ожидать хорошей эмульгируемости.

При формировании прямой эмульсии вязкость органической фазы должна быть средней: стабильность концентрированной эмульсии улучшается с применением более вязких масел (не менее 54 сСт при 38 °С).

Обзор патентной литературы показывает, что число ГЛБ для эмульгирования продуктов на основе каменноугольных смол составляет $\geq 10-12$, а для придания текучести кислым смолам – 12,5-16,0 единиц.

Характеристика водной фазы. Увеличение вязкости водной фазы уменьшает коэффициент диффузии капель, что способствует снижению частоты взаимного контакта капель и их скорости коалесценции; при этом стабильность эмульсии повышается. Скорость движения капель в эмульсии пропорциональна разности плотностей фаз и обратно пропорциональна вязкости сплошной фазы, поэтому для стабильности эмульсий необходима высокая вязкость сплошной фазы и малая разница между плотностями фаз. Для повышения вязкости водной фазы применяют ввод загустителей. Например, для получения прямых эмульсий каменноугольных смол для дорожного строительства в качестве загустителя применяют щелочную соль карбоксиметилцеллюлозы.

Снижение разности плотностей между водной и органической фазой увеличивает стабильность эмульсии. При приготовлении прямой эмульсии креозота для пропитки древесины применяют 5 %-ый раствор хлорида цинка.

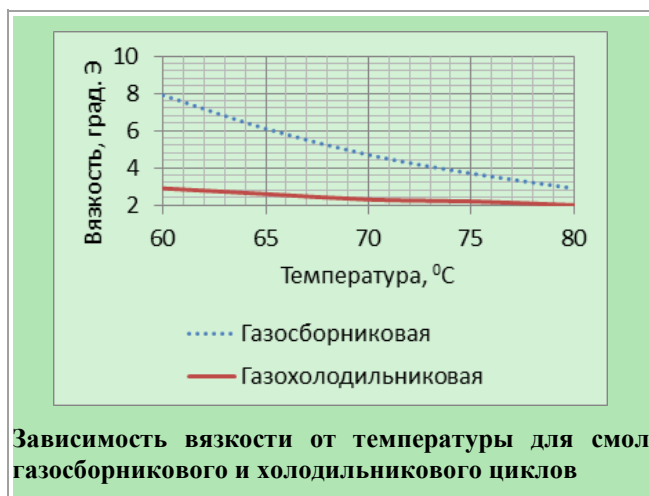
Поверхностное натяжение воды газосборникового цикла, содержащей связанные соли аммония, выше поверхностного натяжения бессолевой воды (см. табл.).

Но при чрезмерной вязкости раздробление органической фазы в воде ухудшается [13].

Интересно, что для коррекции вязкости масляной фазы применяется смешение маловязких продуктов с высоковязкими, однако стабильность полученной прямой эмульсии невысока. Для изготовления смазочно-охлаждающей жидкости, принадлежащей к системе «масло в воде», вязкость органической фазы должна находиться в интервале 10-58 сСт (50 °С). С увеличением вязкости масел диспергируемость и стабильность ухудшаются [14].

На рис. представлена характеристика вязкости газосборниковой и газохолодильниковых смол [15].

Пользуясь данными [14], с учетом примерного соответствия требуемой вязкости органической фазы интервалу значений 2,5-9,0 °Э (50 °С), можно предположить, что лишь холодильниковая смола соответствует требованиям по оптимальной вязкости для образования прямой эмульсии.



Зависимость вязкости от температуры для смол газосборникового и холодильникового циклов

Исследование влияния вязкости масляной фазы на свойства прямых эмульсий для дорожного строительства показало, что из менее вязких битумов получают более высокодисперсные и однородные эмульсии. Фактор вязкости масла в момент приготовления корректируется температурой, например, более вязкий битум для улучшения диспергируемости необходимо подогреть до более высокой температуры. С уменьшением вязкости масляной фазы уменьшается их полидисперсность, что приводит к повышению их седиментационной устойчивости [16].

Таким образом, смолы меньшей вязкости эмульгируются легче, чем более вязкие, из менее вязких масел получают устойчивые эмульсии, а для концентрированных эмульсий необходима немного более высокая вязкость масел. По мере увеличения молекулярной массы продуктов разгонки каменноугольной смолы их вязкость увеличивается, что должно быть принято во внимание при приготовлении прямых эмульсий [1].

Поверхностное натяжение для облегчения эмульгирования должно быть минимальным, так как оно отражает величину энергии, затрачиваемую на образование новой поверхности. Известно, что с увеличением молекулярной массы фракций смолы, поверхностное натяжение увеличивается [1]. С этой точки зрения, газосборниковая смола должна эмульгироваться с большей затратой энергии, чем холодильниковая.

Влияние температуры. Изменение температуры влияет на природу и физико-химические свойства системы: вязкость межфазной пленки, межфазное поверхностное натяжение, относительную растворимость эмульгирующего агента в фазах, давление паров, вязкость фаз, термический коэффициент диффузии.

Поэтому температура оказывает на формирование эмульсии существенное воздействие: при ее увеличении уменьшается вязкость и поверхностное натяжение, и эмульгирование происходит легче. На практике, значи-

тельное повышение или понижение температуры ведет к коагуляции частиц и ухудшению качества эмульсии. Значительные колебания температур приводят к существенным изменениям, прямая эмульсия может быть инвертирована в обратную или разрушена.

Фактор перемешивания. Размер капелек зависит также от величины энергии, которая затрачена на измельчение дисперсной фазы. Дисперсность эмульсии зависит от мощности диспергирования, ее продолжительности, а также от процессов разрушения эмульсии, когда приготовление закончено.

Размер дисперсной фазы влияет на скорость коалесценции капелек: чем ниже размер капелек, тем выше стабильность эмульсии. Эмульсия с узким интервалом распределения капелек по крупности более стабильна, чем с широким интервалом распределения при одном и том же среднем размере капелек.

Большую устойчивость эмульсии получают в результате гомогенизации, т. е. при дополнительном механическом воздействии на готовую эмульсию. При гомогенизации не только повышается дисперсность эмульсии, но и снижается ее полидисперсность, однако увеличение продолжительности перемешивания сверх оптимального не улучшает качество эмульсии.

При нормальных условиях эмульгирования средние размеры капелек уменьшаются очень быстро, в течение нескольких секунд, и постепенно достигают предельного значения за 1-5 мин. В начальный период времени преобладает диспергирование, а затем превалирующим процессом становится коалесценция. После нескольких минут наступает равновесие, при котором скорость диспергирования становится равной скорости коалесценции.

Существенное влияние на свойства эмульсии оказывает интенсивность перемешивания. Как правило более быстрое перемешивание дает лучшие эмульсии. Поверхность капелек возрастает при увеличении скорости вращения и соотношения диаметра мешалки к внутреннему диаметру смесителя: все это соответствует более длительному перемешиванию жидкости.

Порядок смешения реагентов. Существуют различные способы введения одной фазы в другую:

- масло и вода вводятся в смеситель одновременно;
- масло вводится в воду;
- вода вводится в масло.

Очевидно, что прямая эмульсия легче всего получается при добавлении масла в массу воды.

Различают следующие способы введения эмульгатора при получении прямой эмульсии:

1. Введение эмульгатора в воду; затем при перемешивании добавляется масло;

2. Эмульгатор растворяется в масляной фазе; затем добавляют воду. Добавление воды должно быть продолжено вплоть до обращения фаз, либо масло следует вводить малыми количествами в воду. Установлено, что для получения прямой эмульсии данный способ дает хорошие эмульсии, капли получают достаточно малыми и одинаковыми по размеру;

3. Способ с образованием мыла на поверхности раздела фаз. Одна составная часть эмульгатора – жирная кислота – растворяется в масле, а другая часть – щелочная – в воде. Когда две фазы соединяются, на поверхности их раздела образуется мыло, создавая устойчивую эмульсию;

4. Способ прерывистого введения: воду и масло добавляют к эмульгатору периодически, малыми порциями. Этот способ получил распространение в парфюмерной и пищевой промышленности [17].

Прямую эмульсию в лаборатории часто получают с использованием стадии приготовления первичной эмульсии, которую затем разводят необходимым количеством воды до нужной концентрации. Применяются три варианта смешивания реагентов:

- (эмульгатор + масло) + вода;
- (эмульгатор + вода) + масло;
- эмульгатор + (вода + масло).

Первичную эмульсию разбавляют необходимым количеством воды осторожно, иначе наступает разрушение или обращение фаз эмульсии. Способ приготовления прямой эмульсии через первичную применяется также для каменноугольной смолы и креозота [20].

Выводы

Каменноугольные продукты могут являться дисперсной фазой прямых эмульсий, что позволяет им сохранять основные физико-химические свойства органической фазы, но с гораздо меньшей вязкостью.

Сформулированы технологические принципы получения прямых эмульсий с учетом имеющегося опыта использования как каменноугольных смол, так и продуктов нефтепереработки.

Для промывки газового пространства ПГХ прямой эмульсией энергетически выгодно использовать маловязкую холодильниковую смолу и конденсат ПГХ. Использование газосборниковой смолы предполагает ее нагрев до более высоких температур для компенсации повышенной вязкости.

Библиографический список

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

2. *Гоголева Т.Я. Химия и технология переработки каменноугольной смолы / Т.Я.Гоголева, В.И.Шустиков.* – М.: Металлургия, 1992. – 256 с.

3. *Зеленский В.В. Интенсификация процессов разделения водосмоляных эмульсий / В.В.Зеленский, В.Л.Филлипов, Л.П.Банников, В.В.Карчакова // Кокс и химия.* – 2014. – № 4. – С. 38-42.

4. *Банников Л.П. Формирование, физико-химические свойства, возможности использования и интенсификация разрушения эмульсий на основе каменноугольной смолы и конденсата коксового газа / Л.П.Банников, В.И.Шустиков, А.А.Пастернак, Скрипченко Н.П., Клешина Г.Г. // Углехимический журнал.* – 2015. – № 3. – С.37-43.

5. *Королев Ю.Г. Очистка сточных вод от эмульгированных масел и смол / Ю.Г. Королев, Г.В. Терпугов, А.И. Осинков // Кокс и Химия.* – 1989. – №5. – С. 52-54.

6. *Небольсина Л.А. Состояние и перспективы очистки сточных вод коксохимических предприятий от эмульгированных масел (Обзор) / Л.А. Небольсина, О.Г. Передерий, Г.Д. Харлампович, Е.К. Дербышева // Кокс и Химия.* – 1985. – №10. – С. 28-30.

7. *Юркина Л.П. Эмульгирующая способность смесей поверхностно-активных веществ / Л.П. Юркина, Л.А. Исаенко, А.А. Керн // Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования М.: Металлургия. Тематич. отрасл. сб.* – 1977. – № 6. – С.89-93

8. *Sang-Wook Park Effect of rheological properties on chemical absorption of carbon dioxide with MEA / Sang-Wook Park, Tae-Young Kim, Byoung-Sik Choi, Jae-Wook Lee // Korea-Australia Rheology Journal.* – 2004. – №1. – Vol.15. – P.35-45.

9. *Крячук В.М. Первичное охлаждение коксового газа. Его очистка от смолистых веществ и нафталина на электрофильных сорбентах / В.М. Крячук, В.Г. Ольхов, Н.Н. Лутохин, В.И. Экзалус // Кокс и химия.* – 2006. – №12. – С.19-21.

10. *Пушкарёв В.В. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ / В.В. Пушкарёв, Д.И. Трофимов // М.: Химия.* – 1975. – 144с.

11. *Carlos Javier Morales Henriquez W/O Emulsions: formulation, characterization and destabilization / Dissertation. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.researchgate.net/publication/283378697_WO_Emulsions_for_mulation_characterization_and_destabilization.*

12. *Горбунова А.М. Влияние углеводородного состава высоковязких нефтяных масел на их деэмульгирующие свойства / А.М. Горбунова, Л.Н. Багдасаров, Б.П. Тонконозов // Технологии нефти и газа.* – 2014. – № 6. – С.14-17.

13. *Pat. 2765255 США. Insecticidal emulsion concentrates / Thomas Swarbrick (США); заявитель и патентообладатель Shell Development Company. – № 299725; заявл. 18.07.52; опубл. 02.10.48, режим доступа к пат. : www.google.com.ua/patents/US2765255.*

14. *Ошер Р.Н. Производство и применение смазочно-охлаждающей жидкостей / Р.Н. Ошер // М.: Госстоптехиздат, 1963. – 226 С.*

15. Чуицев В.М. Влияние температурного режима на обезвоживание каменноугольной смолы в отстойниках / В.М. Чуицев, З.Г. Селиванова, А.В. Худокормова // Кокс и химия. – 1988. – №6. – С.35-37

16. Ляпина А.И. Зависимость дисперсности битумных эмульсий от вязкости исходных битумов / А.И. Ляпина, И.А. Плотникова // М.: СОЮЗДОРНИИ. – 1974. – Сб.2. – С.22-31.

17. Абрамзон А.А. Эмульсии / Под ред. А.А. Абрамзона. - Л.: Химия, 1972. - 447с.

18. Стерн А.Д. Физико-химические свойства многокомпонентных растворов «связанных» солей аммония / А.Д. Стерн,

В.Г. Назаров, В.Г. Вишневцев // Кокс и химия. – № 11. – 1990. – С.26-27.

19. Справочник химика, том первый М.: Химия. - 1966. - 1072С.

20. Пат. 1700581 США. Emulsification of tar, bitumen, creosote, petroleum, heavy oils, and the like / Wilfried Ernest Billingham (Англия). – № 70700; заявл. 27.11.24; опубл. 29.01.29, [Электронный ресурс]. – Режим доступа: режим доступа к пат. : www.google.com.ua/patents/US1700581.

Рукопись поступила в редакцию 15.02.2016

TECHNOLOGICAL PRINCIPLES OF DIRECT EMULSIONS FORMATION WITH COAL TAR PRODUCTS

© Pasternak A.A. (PJSC “AVDPIVKA COKE”), Bannikov L.P., PhD in technical sciences (SE “UKHIN”), Skripchenko N.P., PhD in technical sciences (PJSC “AVDPIVKA COKE”), Nesterenko S.V., PhD in technical sciences, Smirnova A.V. (SE “UKHIN”)

The application of direct emulsions on the basis of coal products preserves the basic properties of the organic phase and increase the fluidity of the system. The influence of the type and concentration of emulsifier, HLB number, salinity, density, surface tension of the aqueous phase, the viscosity and surface tension of the organic phase, temperature, mixing factors, the order of the reagents adding while the preparation of direct emulsions based on coal tar and its intermediates, were investigated.

Keywords: direct emulsion, the aqueous phase, the organic phase, emulsification, stability.

УДК 66.02.51/52.001.24

МЕТОД ПОСТЕПЕННЫХ ПРИБЛИЖЕНИЙ В АВТОМАТИЧЕСКОМ РАСЧЁТЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ

© А.А. Журавский¹

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

¹ Журавский Анатолий Александрович, ведущий научный сотрудник коксового отдела, канд. техн. наук, с.н.с., e-mail: azhuravskiy@mail.ua

Показано, что использование для расчета технологической аппаратуры традиционных методик осложняется тем, что в ряде случаев приходится задаваться определённым технологическим параметром, после чего выполнять проверочный расчёт. Если проверочный расчет показывает сходимость, то считается, что принятый параметр выбран правильно, если нет – приходится задаваться новым значением параметра и проводить новые расчёты. В данной статье предлагается метод постепенного приближения, который позволяет решать подобный класс задач в автоматическом режиме.

Ключевые слова: Расчёт, автоматический режим, алгоритм решения, коксовые печи, полуавтоматический режим проведения расчётов, теплообменная аппаратура, технологическая аппаратура, электронные таблицы, microsoft exel.

Автоматизированные расчёты избавляют от случайной ошибки в расчётах, от т.н. «человеческого фактора». Вполне очевидно, что программы для подобных расчетов технологической аппаратуры должны разрабатывать технологи в сотрудничестве с программистами.

При этом важным вопросом является выбор программной среды: она должна быть предельно простой и функциональной. С этой точки зрения очень удобными являются электронные таблицы Microsoft Excel.

Данный выбор объясняется многими причинами:

1. Электронные таблицы Microsoft Excel входят в пакет широко используемых прикладных программ Microsoft Office.

2. Работа электронных таблиц Microsoft Excel ранних версий совместима с более поздними их версиями, в отличие от некоторых языков программирования. Кроме того, у них не возникает проблем с запуском программ на компьютерах различной комплектации, что иногда создает трудности с программами, написанными на языках высокого уровня.

3. Изучение основ работы с электронными таблицами Microsoft Excel производится во всех учебных заведениях, начиная со средней школы и заканчивая ВУЗа-ми. Поэтому пользователи (инженеры-технологи) в большинстве владеют хотя бы элементарными навыками работы с электронными таблицами Microsoft Excel.

4. Особенность электронных таблиц Microsoft Excel такова, что не составляет особого труда «состыковать» несколько программ, используя, например, выходные данные одной из них в качестве исходных данных для другой.

При этом, конечно, следует отдавать себе отчет в том, что компьютерные программы, написанные на базе электронных таблиц Microsoft Excel, будут несколько более громоздкими, и занимать, соответственно, больший объем оперативной памяти, чем программы, написанные на компьютерных языках высокого уровня. Это может отрицательно сказаться на работе системы. Однако негативный эффект компенсируется вышеперечисленными достоинствами электронных таблиц при рационально написанной программе. Также важно и то, что программы по расчёту какого-либо одного вида технологического оборудования будут занимать не слишком много места и, соответственно, указанные недостатки не смогут проявиться в полной мере.

При этом следует отметить, что работа с электронными таблицами Microsoft Excel позволяет вносить в программы справочные данные и автоматически выбирать из них необходимые значения в ходе проведения расчётов, во всяком случае, если имеются однозначные зависимости между технологическими и справочными данными. Если же такие данные не однозначны (например, значения трения в опорах – чаще всего в справочной литературе указывается диапазон их изменения), то на поля расчётов выносятся уточняющий вопрос: какое именно значение следует принять при расчётах. Тогда внося различные значения указанного параметра можно получить расчёты технологической аппаратуры в различных условиях.

При расчёте технологической аппаратуры возникает ряд задач, в которых следует задаваться каким-либо параметром (например, температурой), а затем проводить расчёты, базируясь именно на этом параметре [1-3]. Далее составляется тепловой баланс аппаратуры и, если полученные значения прихода и расхода тепла совпадают, расчёт принимается, если же нет – приходится задавать новое значение температуры и опять проверять общий баланс тепла. Таким образом, из разряда автоматических расчётов задача переходит в разряд полуавтоматических, т.е. все равно остается такая стадия проведения расчёта, как ручной подбор параметра, например, все той же температуры. Единственный плюс в этой ситуации – быстрый перерасчёт технологической аппаратуры, но это не решает главную задачу внедрения вычислительной техники.

Разберем классический пример – определение температуры горения коксового газа при расчёте коксовых батарей [1]. Алгоритм решения достаточно прост: производится баланс прихода и расхода тепла. При расходе тепла имеется неизвестный параметр – температура отходящих газов. При этом следует отметить, что теплоёмкость отходящих газов так же зависит от их температуры. Поэтому подобный класс задач решается следующим образом: задается температура отходящих газов, по ней определяется их теплоёмкость, рассчитывается количество отходящего тепла и сравнивается с количеством приходящего тепла. Если приход и расход тепла равны (или отличаются на приемлемую величину), то задача решена, если нет – надо задаваться новым значением температуры и начинать все расчёты сначала. К сожалению, в электронных таблицах Microsoft Excel отсутствует оператор цикла «FOR – NEXT», что существенно затрудняет решение подобного класса задач.

Решить подобную задачу в электронных таблицах Microsoft Excel на ЭВМ можно методом постепенных приближений. Суть этого метода состоит в следующем: задается с определенным шагом диапазон изменения температур, рассчитывается количество отходящего тепла по всему диапазону изменения температур, сравнивается с количеством приходящего тепла, определяется минимальная разница между приходом и расходом тепла и определяется температура, при которой получается этот минимум. Полученная температура оптимума принимается за базу новой серии расчётов, причём диапазон изменения температур выбирается, как правило, по принципу «новая база плюс/минус старый шаг изменения температур» с новым, более мелким шагом. После этого процесс расчёта повторяется снова.

Применительно к нашей задаче подпрограмма строится следующим образом: в первой колонке (рис. 1) задается диапазон, в котором может меняться (с определенным шагом, например 100° C) искомая темпера-

тура. Так, например, на рис. 1 в первой колонке дано изменение температуры отходящих продуктов горения в диапазоне от 2600 до 1000 °С.

Во второй колонке рассчитывается количество тепла, которое соответствует каждому значению выбранной температуры. В третьей колонке приводится значе-

ние подводимого тепла. Разница между количеством приходящего и уходящего тепла должна стремиться к нулю (затемненная колонка на рис. 1). Внизу этой колонки определяется минимальное зафиксированное значение искомой разницы.

2600	30066,8	27936,6	2130	0	2600	30067	27936,6	2130,2	0	2460	28014,6	27936,6	77,96	0
2500	28595,2	27936,6	658,6	2500	2590	29918	27936,6	1981,7	0	2459	28000,1	27936,6	63,5	0
2400	27152,2	27936,6	784,4	0	2580	29770	27936,6	1833,5	0	2458	27985,6	27936,6	49,05	0
2300	25737,4	27936,6	2199	0	2570	29622	27936,6	1685,6	0	2457	27971,2	27936,6	34,6	0
2200	24350,4	27936,6	3586	0	2560	29475	27936,6	1538,1	0	2456	27956,7	27936,6	20,15	0
2100	22990,8	27936,6	4946	0	2550	29327	27936,6	1390,8	0	2455	27942,3	27936,6	5,704	2455
2000	21658	27936,6	6279	0	2540	29180	27936,6	1243,7	0	2454	27927,9	27936,6	8,739	0
1900	20351,8	27936,6	7585	0	2530	29034	27936,6	1097	0	2453	27913,4	27936,6	23,18	0
1800	19071,6	27936,6	8865	0	2520	28887	27936,6	950,57	0	2452	27899	27936,6	37,61	0
1700	17817,1	27936,6	10119	0	2510	28741	27936,6	804,42	0	2451	27884,6	27936,6	52,05	0
1600	16587,8	27936,6	11349	0	2500	28595	27936,6	658,56	0	2450	27870,1	27936,6	66,48	0
1500	15383,3	27936,6	12553	0	2490	28450	27936,6	512,98	0	2449	27855,7	27936,6	80,91	0
1400	14203,1	27936,6	13733	0	2480	28304	27936,6	367,69	0	2448	27841,3	27936,6	95,33	0
1300	13046,9	27936,6	14890	0	2470	28159	27936,6	222,68	0	2447	27826,8	27936,6	109,8	0
1200	11914,2	27936,6	16022	0	2460	28015	27936,6	77,958	0	2446	27812,4	27936,6	124,2	0
1100	10804,5	27936,6	17132	0	2450	27870	27936,6	66,479	2450	2445	27798	27936,6	138,6	0
1000	9717,56	27936,6	18219	0	2440	27726	27936,6	210,63	0	2444	27783,6	27936,6	153	0
			658,6	2500				66,479	2450				5,704	2455

Рис. 1 Подпрограмма «Метод последовательных приближений»

Поскольку разница между приходом и расходом тепла может быть как положительной, так и отрицательной, то для определения минимума используются абсолютные значения этой разницы. Зная минимальную величину разницы, определяется величина температуры, при которой имеет место эта разница. Далее определяется новый диапазон изменения температуры. За максимальную температуру принимается температура предыдущего минимума плюс предыдущий интервал температур. Соответственно, нижний интервал температур будет равен температуре минимальной разницы между приходом и расходом тепла («база» температуры) плюс/минус предыдущий интервал температур.

Например, в первой колонке задано изменение температуры с шагом в 100 °С, а температура, при которой зафиксирован минимум разницы между приходом и расходом тепла, составила 2500 °С. Тогда выбирается (причём автоматически) новый диапазон изменения температуры 2600-2400 °С (т.е. на один шаг вверх и на один шаг вниз относительно полученного минимума), а также новый шаг изменения температуры (допустим, 10 °С), и вся процедура повторяется вновь. Повторяя эту

процедуру множество раз, можно получить искомую температуру с заданной точностью. При этом следует отметить, что новые подпрограммы получаются путем копирования первого блока расчётов и вставкой его на место нового блока расчётов.

На рис. 1 видно, как последовательно уточняется разница между приходом и расходом тепла (658,6; 66,5 и 5,7 кДж) и, соответственно, более точно определяется температура отходящих продуктов горения – 2500; 2450 и 2455 °С. Увеличивая количество блоков можно повышать точность определения температуры с любой заданной точностью. Так, например, добавив еще один блок к показанным на рис. 1, можно получить температуру с точностью до 0,1 °С. Добавив еще один блок – получим температуру с точностью 0,01 °С и т.д. Фактически это является вариантом графического решения поставленной задачи (рис. 2).

Однако при таком алгоритме расчёта возможен сбой в решении задачи, если первоначальный диапазон изменения температуры будет выбран ошибочно (оптимальное значение температур будет или выше верхнего, или ниже нижнего значения выбранного диапазона).

для углей и некоторых установок по улавливанию химических продуктов коксования.

Библиографический список

1. Гребенюк А.Ф. Расчёт процессов коксового производства. Пособие по проектированию / А.Ф. Гребенюк, А.И. Збыковский. – Донецк: Норд-Пресс, 2008. – 332 с.

2. Коробчанский И.Е. Расчёты аппаратуры для улавливания химических продуктов коксования / И.Е. Коробчанский, М.Д. Кузнецов. – М.: Металлургия, 1972. – 295 с.

3. Шульга И.В. Расчёт и проектирование оборудования цехов улавливания. Учебное пособие / И.В. Шульга. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2014. – 336 с.

Рукопись поступила в редакцию 12.01.2016

AUTOMATIC CALCULATION OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT

© Zhuravsky A.A., PhD in technical sciences (SE "UKHIN")

It has been shown, that the use of the traditional methods for the calculation of technological equipment is complicated by the fact that it is necessary to specify a certain process parameter, and then to execute the verification calculation. If such test shows the convergence of results, it is considered that the received option is selected properly, if not – it is necessary to specify the new parameter value and to carry out new calculations. In this paper a method has been proposed of gradual approach, which allows to solve problems of a similar class in the automatic mode.

Keywords: automatically calculation, algorithm, coke oven, semi-automatic mode calculations, heat exchange equipment, spreadsheets, microsoft excel.

УДК 539.21

ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ В ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

© А.Г. Старовойт¹, Л.Г. Кеуш²

Национальная металлургическая академия Украины, 49600, г. Днепропетровск, просп. Гагарина, 4, Украина

В.М. Шмалько³

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

¹ Старовойт Анатолий Григорьевич, доктор техн. наук, проф., зав. каф. Металлургического топлива и огнеупоров, e-mail: nmetau_mtv@i.ua

² Кеуш Лина Геннадиевна, аспирант каф. Металлургического топлива и огнеупоров, e-mail: nmetau_mtv@i.ua

³ Шмалько Владимир Михайлович, канд. техн. наук, с.н.с., зам. дир. по научн. работе в обл. УСКИ, e-mail: v.shmalko@gmail.com

Предложен состав смеси из продуктов переработки угля для получения анодов, используемых в плазменно-дуговом синтезе углеродных наноструктур. Результаты показали, что полученные углеродные наночастицы имеют диаметр 2-10 нм, углеродные нитевидные структуры диаметром 80-90 нм и углеродные волокна диаметром 1,02-3,5 мкм. Полученные структуры изучались при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и просвечивающегося электронного микроскопа (ПЭМ).

Ключевые слова: пековый кокс, среднетемпературный пек, каменноугольная смола, углеродные наночастицы, углеродные волокна, плазменно-дуговой разряд.

Введение

Углеродные наночастицы размером менее 100 нм являются исходными блоками для создания объемных наноструктур [1]. Одна из важнейших характеристик наночастиц – высокое аспектное отношение поверхности к объему, которое показывает, что значительная часть атомов расположена на поверхности. Поверхностные атомы обладают более высокими энергетическими характеристиками, они являются более реакционно способными и определяют адсорбционные процессы. Большое аспектное отношение поверхности к объему в сочетании с ультрамалыми размерами и часто с эффектами формы приводит к тому, что свойства наночастиц становятся отличными от свойств объемного материала. Формирование наночастиц из газообразного или жидкого состояния включает три фундаментальные ступени: зарождение, коалесценцию и рост. При достижении определенной концентрации атомов или молекул они агрегируют в малые кластеры путем гомогенного зарождения. С течением времени кластеры проявляют склонность к коалесценции и последующему агрегированию роста в виде больших скоплений. Первоначально наночастицы строятся в виде полно заполненных атомами кластеров, имеющих кубическую или гексагональную плотноупакованную структуру.

Так, преимущественно, при помощи наночастиц могут образовываться и углеродные волокна (УВ), которые характеризуются наличием структурных форм, близким к графиту, высоким содержанием углерода (92,0-99,9 %). Диаметр таких волокон может достигать 15 мкм [2].

Для получения углеродных нано- и микроразмерных частиц во многих опубликованных работах [3, 4] предложено использовать в составе электродов смесь из угля и каменноугольной смолы либо пека или же стержни, выточенные из некоторых продуктов коксования, например, каменноугольного кокса. Однако при использовании таких электродов возможно получение различного спектра конечных продуктов: углеродных наночастиц [5], фуллеренов [6], одностенных и многостенных нанотрубок [7, 8], углеродных нанотрубок типа «бамбук» [9], углеродных «микрошариков» [10] и волокон [11].

В данной работе нами предложен компонентный состав, состоящий из продуктов переработки угля, для получения анодов используемых в дуговом разряде. В результате, были получены углеродные наночастицы, углеродные нитевидные структуры, а также углеродные волокна.

Экспериментальные исследования

Для синтеза углеродных наночастиц был использован метод дугового испарения, который заключался в испарении углерода анода и конденсации на катоде осадка – катодного депозита. Для получения анодов нами были использованы следующие образцы: пековый кокс (табл. 1), среднетемпературный (табл. 2) и высокотемпературный (табл. 3) пеки и каменноугольная смола (табл. 4).

Подготовку анодов производили следующим образом. Смесь пекового кокса, каменноугольной смолы, пека (среднетемпературного или высокотемпературного) и катализатора NiO-Fe(CO)₅ (табл. 5) прессовали под давлением 69 кПа в матрице из нержавеющей стали. Полученные стержни помещали в печь и нагревали со скоростью 10 °С/мин от комнатной температуры до 500 °С. После достижения конечной температуры проводили изотермическую выдержку в течение 1 ч. Затем заготовки электродов подвергали дальнейшему обжигу со скоростью 10 °С/мин до 900 °С. После достижения указанной температуры анодные заготовки подвергали дальнейшей термической обработке в течении 6 ч.

Анод помещали в реактор, в который подавался инертный газ – аргон. Роль инертного газа заключалась, во-первых, в охлаждении фрагментов углерода, так как в возбужденном состоянии они не группируются в стабильные структуры, а, во-вторых, в поглощении и переносе энергии, которая выделяется при соединении фрагментов. Напряжение и сила тока регулировали и поддерживали на уровне 20-25 В и 80-90 А соответственно. Межэлектродное расстояние регулировалось перемещением анода и составляло 1-2 мм. После дугового разряда собирали депозит, который образовался за время синтеза в плазменно-дуговом реакторе на катоде, и исследовали его при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

Для определения удельного электрического сопротивления пробу, предназначенную для исследования, сушили при температуре 105 °С не менее 1 ч. С целью удаления ферромагнитных примесей просушенную пробу обрабатывали магнитом.

Удельное электрическое сопротивление анода составляет 0,03 Ом·м, что меньше аналогичного показателя пекового кокса (см. табл. 1).

Таблица 1

Характеристика кокса пекового электродного марки КПЭ 2

№ п/п	Наименование показателей	Численное значение
1	Массовая доля общей влаги, %	5,9
2	Зольность, %	0,2
3	Массовая доля общей серы, %	0,41
4	Выход летучих веществ, %	0,3
5	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	0,05

Таблица 2

Характеристика пека каменноугольного электродного марки «В»

№ п/п	Наименования показателей	Численное значение	
1	Температура размягчения, °С	86	
2	Массовая доля, %, веществ нерастворимых в:	толуоле	34
		хинолине	8
3	Выход летучих веществ, %	55	
4	Зольность, %	0,1	
5	Массовая доля общей серы, %	0,6	
6	Коксовый остаток, %	56	

Таблица 3

Характеристика пека каменноугольного высокотемпературного

№ п/п	Наименования показателей	Численное значение
1	Температура размягчения, °С	146
2	Зольность, %	0,1
3	Массовая доля воды, %	0,8

Таблица 4

Характеристика каменноугольной смолы

№ п/п	Наименование показателей	Численное значение	
1	Плотность при 20 °С, кг/м ³	1180	
2	Массовая доля воды, %	1,2	
3	Массовая доля, %, веществ нерастворимых в	толуоле	7,2
		хинолине	2,8
4	Зольность, %	0,13	
5	рН водной вытяжки	7,9	
6	Коксовое число, %	41,9	
7	Динамическая вязкость при 20°С, мПа×с	1263	

Таблица 5

Соотношение компонентов входящих в состав анодной смеси

Компонентный состав анодной смеси	Массовая доля компонентов в анодной смеси, %
Пековый кокс	70-75
Среднетемпературный или высокотемпературный пек	1-5
Каменноугольная смола	10-15
Катализатор NiO-Fe(CO) ₅	1-5

Результаты и обсуждение

Известно, что наибольшим содержанием углеродных наноструктур характеризуются пековый кокс, каменноугольная смола, а также каменноугольный среднетемпературный пек [12]. Исходя из этого, нами был предложен состав анодной смеси, состоящий из продуктов переработки угля: пекового кокса, каменноугольной смолы и каменноугольного среднетемпературного пека. Входящие в состав анодной смеси компоненты могут способствовать морфологической однородности получаемых углеродных наноструктур. Так же не мало-важными факторами при подборе состава анодной смеси являлись прочность электродов и электропроводность. Как было ранее сказано, удельное электрическое сопротивление получаемых анодов из предложенной смеси составляет 0,03 Ом·м. Это достигается термической обработкой анодов при 900 °С, которая способствует увеличению степени упорядоченности углеродной структуры.

Использование в составе анодной смеси 70-75 % пекового кокса обосновано высоким содержанием углерода (97-98 %) [13], так как количество получаемых кристаллитов зависит и от содержания углерода, и от его структуры. Структура пекового кокса образуется в результате сложных многостадийных процессов, включающих реакции разложения, сопровождающиеся отщеплением атомов, групп или деструкцией молекул, и конденсации (образование новых С-С связей), приводящей к образованию гигантских молекул, обогащен-

ных углеродом. Ядра таких молекул состоят из бензольных колец и подобны монослоям в графите с тем или иным количеством расположенных по периферии боковых групп и атомов. Плоские молекулы слагаются в стопки, образуя структурные единицы высокой степени упорядоченности. Тем не менее, данные кристаллиты не представляют собой самостоятельную фазу и лишены предельно упорядоченной трехмерной структуры, присущей кристаллитам графита [14]. Маленькие кристаллиты, которые содержат несколько плоскостных слоев, соединены между собой поперечными связями. Эти поперечные связи достаточно устойчивы при температуре обжига анодов 900 °С, однако не выдерживают сверхвысоких температур, которые возникают в условиях дугового разряда. Связи между прилегающими плоскостями являются относительно слабыми по сравнению со связями в самих структурных элементах, и легче разрушаются под действием дугового разряда. В результате высвобождается большое количество более крупных фрагментов углерода, которые с помощью катализатора легко включаются в структуру углеродных наноразмерных частиц.

Такие факторы, как содержание ароматических углеводородов в среднетемпературном пеке (табл. 6) [15] и углерода, который входит в состав этих ароматических углеводородов, оказывают существенное влияние на формирование углеродных наноструктур.

Таблица 6

Основные углеводороды, влияющие на образование углеродных наноструктур

Структурные типы	Формула основной структуры
Нафталины	C ₁₀ H ₈
Аценафтены, флуорены	C ₁₂ H ₁₀
Антрацены, фенантрены	C ₁₄ H ₁₀
Четырехъядерные углеводороды:	
Флуорантен	C ₁₆ H ₁₀
Пирен	C ₁₆ H ₁₀
Пятиядерные углеводороды:	
Бензофлуорантен	C ₂₀ H ₁₂

Каменноугольная смола, входящая в состав смеси и характеризующаяся довольно высоким содержанием углеродных наноструктур, в данном случае играет и роль пластификатора, снижающего температуру размягчения пека. Использование 10-15 % по массе каменноугольной смолы эффективно с точки зрения качества получаемых анодов.

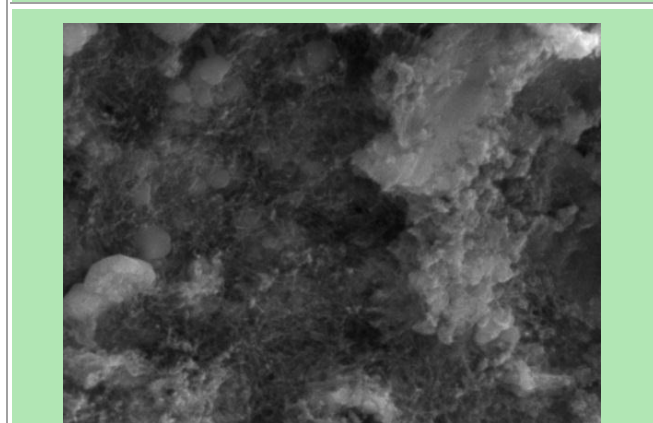
*a**b*

Рис. 1 Фрактальные структуры: *a* – СЭМ, $\times 5000$; *b* – в «паутине» углеродных нитевидных структур (СЭМ, $\times 100$)

Предложенная анодная смесь легировалась катализатором с различными процентными соотношениями NiO и $\text{Fe}(\text{CO})_5$, которые варьировались от 1-5 %. Биметаллический катализатор выбран на основании модели двойной роли металла [16] в образовании зародыша наноструктур. Первая функция биметаллического катализатора заключается в том, что один из компонентов – NiO – участвует в образовании металло-эндофуллерепа. Для этого конденсация атомов металла должна начинаться на стадии образования малых углеродных кластеров, прежде чем сформировалась оболочка фуллере-

на. Далее, для образования зародышей наноструктур к оболочке металло-эндофуллерепа должны присоединиться дополнительные атомы металла, и эту функцию выполняет другой из двух компонентов катализатора – $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Использование катализатора NiO- $\text{Fe}(\text{CO})_5$ позволяет создать оптимальные условия для образования зародыша.

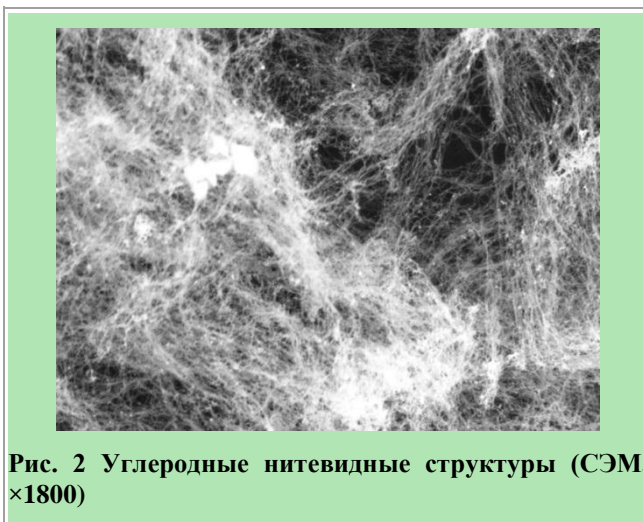


Рис. 2 Углеродные нитевидные структуры (СЭМ, $\times 1800$)

В результате проведения дугового испарения анода были получены депозиты, в которых содержались углеродные наночастицы, углеродные нитевидные структуры, углеродные волокна и фрактальные структуры.

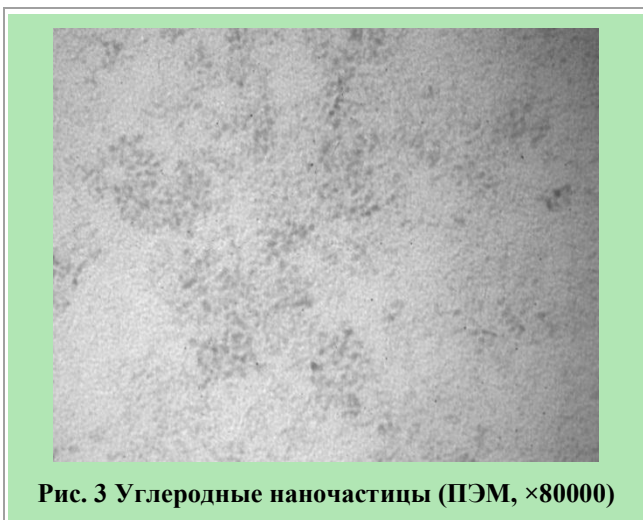


Рис. 3 Углеродные наночастицы (ПЭМ, $\times 80000$)

Исследования катодного депозита при помощи СЭМ позволило установить наличие фрактальных структур (рис. 1, *a*), которые находились в «паутине» углеродных нитевидных структур (рис. 1, *b*).

Фрактальными являются структуры, состоящие из частей, подобных целому [17]. Характерные признаки фрактальности – структурная иерархия, масштабная инвариантность, высокие значения удельной поверхности.

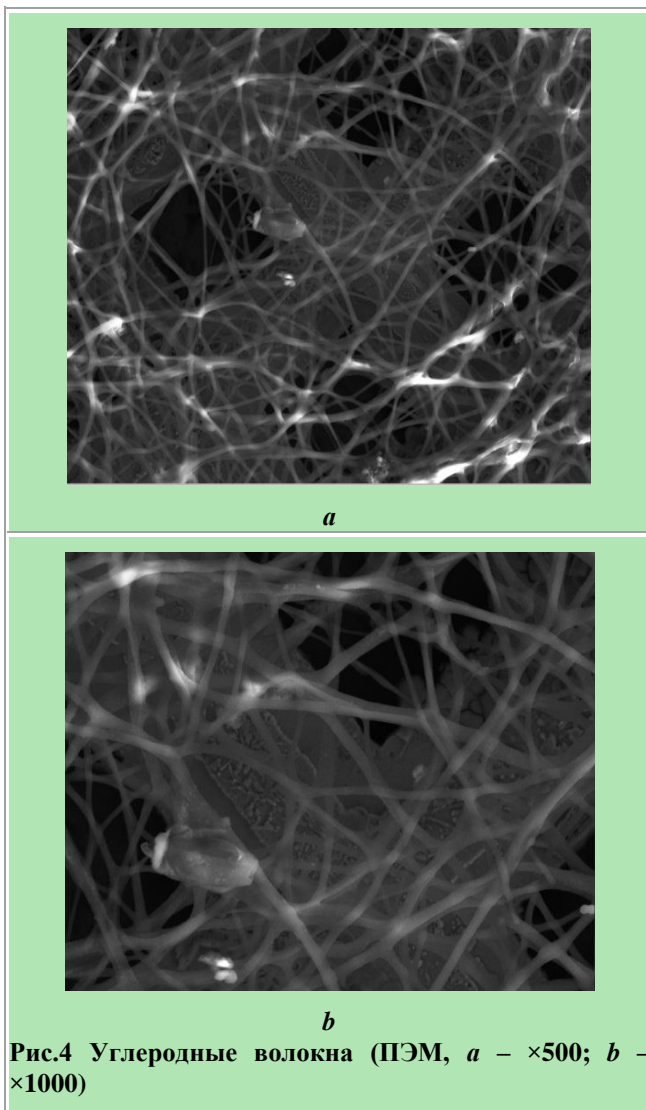


Рис.4 Углеродные волокна (ПЭМ, *a* – $\times 500$; *b* – $\times 1000$)

Образование углеродных фрактальных структур в плазме электрической дуги – известное явление [17-19]. Фрактальные структуры в катодном депозите состоят из сфероподобных углеродных кластеров размером 6-8 нм, которые сливаются и могут формировать образования размерами 5-10 диаметров [18].

В работах [18-19] показано, что зарождение углеродных фрактальных структур начинается с наноразмерных кластеров 6-8 нм, которые служат основным материалом для образования более крупных агрегатов. В процессе осаждения углерода агрегаты формируются в

макроскопические образования, напоминающие «качан цветной капусты» (рис. 1, а).

На рис. 2 приведена структура «войлока» – скопления большого количества изогнутых, запутанных между собой углеродных нитевидных структур диаметром 80-90 нм. Так же при помощи ПЭМ были обнаружены углеродные наночастицы диаметром 2-10 нм (рис. 3). Впоследствии из этих наночастиц были сформированы углеродные волокна, средний диаметр этих структур составляет примерно 1,02-3,50 мкм (рис. 4).

Как следует из литературы, которая была проанализирована авторами по данной теме, механизм формирования углеродных волокон полностью не объяснен. Входящие в состав анодной смеси частицы Fe функционируют в качестве катализатора для формирования углеродных волокон [11].

Выводы

С использованием анодов, изготовленных из продуктов переработки угля, плазменно-дуговым методом были получены углеродные наночастицы, углеродные нитевидные структуры и углеродные волокна. Входящие в состав электродов пековый кокс, каменноугольная смола, а также каменноугольный среднетемпературный пек являются хорошим сырьем для получения преимущественно однородных углеродных нано- и микроструктур, что является следствием наличия ароматических углеводородов в среднетемпературном пеке, высокого содержания углерода в пековом коксе, а также введения катализатора в состав анодной смеси.

Библиографический список

1. Ткачев А.Г. *Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур* / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 316 с.
2. Мелешко А.И. *Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты* / А.И. Мелешко, С.П. Половников. – М.: Сайнс-Пресс, 2007. – 192 с.
3. Qiu J. *Large-scale synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes from coal-based carbon rods in vacuum by arc discharge* / J.Qiu, Y.Li, Y.Wang, F.Wu, H.Cheng, G.Zheng, Y.Uchiyama // *Preprints of papers.* – American chemical society, Division of fuel chemistry. – 2004. – V. 49. – P. 874-875.
4. Qiu J. *High-purity single-wall carbon nanotubes synthesized from coal by arc discharge* / J.Qiu, Y.Li, Y.Wang, T.Wang, Z.Zhao [et al.] // *Carbon.* – 2003. – V. 41. – P. 2159-2179.
5. Gorbunov A. *Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes* / A.Gorbunov, O.Jost, W.Pompe, A.Graff // *Carbon.* – 2002. – V. 40. – P. 113-118.
6. Pang L.S.K. *Coal as a feedstock for fullerene production and purification* / L.S.K.Pang, A.M.Vassallo,

M.A. Wilson // *American Chemical Society*. – 1992. – V. 37. – P. 564-567.

7. **Williams K.A.** Single-wall carbon nanotubes from coal / **K.A. Williams, M. Tachibana, J.L. Allen, L. Grigorian, S.-C. Cheng, S.L. Fang [et al.]** // *Chemical physics letters*. – 1999. – V. 310. – P. 31-37.

8. **Qiu J.** Synthesis of double-walled carbon nanotubes from coal in hydrogen-free atmosphere / **J. Qiu, Z. Wang, Z. Zhao, T. Wang [et al.]** // *Fuel*. – 2007. – V. 86. – P. 282-286.

9. **Li Y.F.** Bamboo-shaped carbon tubes from coal / **Y.F. Li, J.S. Qiu, Z.B. Zhao, T.H. Wang, Y.P. Wang, W. Li** // *Chemical physics letters*. – 2002. – V. 366. – P. 544-550.

10. **Qiu J.** A novel form of carbon micro-balls from coal / **J. Qiu, Y. Li, Y. Wang, C. Liang, T. Wang, D. Wang** // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 767-772.

11. **Zhou Y.** Preparation of carbon microfibers from coal liquefaction residue / **Y. Zhou, N. Xiao, Z. Qiu, Y. Sun, T. Sun, Z. Zhao, Y. Zhang** // *Fuel*. – 2008. – V. 87. – P. 3474-3476.

12. **Шмалько В.М.** Образование углеродных наноструктур при коксовании углей / **В.М. Шмалько, О.И. Зеленский, Н.В. Толмачев, И.В. Шульга** // *УглеХимический журнал*. 2009. №3-4. С. 37-41.

13. **Привалов В.Е.** Каменноугольный пек. Получение, переработка, применение / **В.Е. Привалов, М.А. Степаненко**. – М.: *Металлургия*, 1981. – 208 с.

14. **Степаненко М.А.** Производство пекового кокса / **М.А. Степаненко, Я.А. Брон, Н.К. Кулаков**. – Харьков: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 311 с.

15. **Yu J.** Coal and carbon nanotube production / **J. Yu, J. Lucas, V. Strezov, T. Wall** // *Fuel*. – 2003. – V. 82. – P. 2025-2032.

16. **Крестинин А.В.** Кинетическая модель образования фуллеренов C_{60} и C_{70} при конденсации углеродного пара / **А.В. Крестинин, А.П. Моравский, П.А. Теснер** // *Химическая физика*. – 1998. – Т. 17. – № 9. – С. 70-84.

17. **Соколов Ю.В.** Фрактальная структура углеродного депозита, получаемого при распылении графита в электрической дуге / **Ю.В. Соколов, В.С. Железный** // *Письма в ЖТФ*. – 2003. – Т. 29. – № 8. – С. 91-94.

18. **Золотухин И.В.** Структура, внутреннее трение и модуль упругости фрактального углеродного депозита / **И.В. Золотухин, Ю.В. Соколов, В.П. Иевлев** // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – № 3. – С. 584-586.

19. **Золотухин И.В.** Фрактальная структура и некоторые физические свойства углеродного депозита, полученного распылением графита в электрической дуге / **И.В. Золотухин, Ю.В. Соколов, В.П. Иевлев** // *Письма в ЖТФ*. – 1997. – Т. 23. – № 13. – С. 71-75.

Рукопись поступила в редакцию 18.11.2015

FORMATION OF CARBON NANOPARTICLES AND CARBON FIBERS ON THE BASE OF PRODUCTS OF COAL PROCESSING IN PLASMA ARC DISCHARGE

© Starovoyt A.G., Doctor of Technical Sciences, Keush L.G. (NMetAU), Shmalko V.M., PhD in technical science (SE "UKHIN")

The composition has been proposed of the coal products blend for manufacturing of anodes for plasma-arc synthesis of carbon nanostructures. The anodes gave a carbon nanoparticles of 2-10 nm diameter, carbon filamentary structures with diameters of 80-90 nm and a carbon fiber diameter 1,02-3,5 μm . The resulting structures were investigated with a scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

Keywords: pitch coke, medium temperature pitch, coal tar, carbon nanoparticles, carbon fibers, plasma-arc discharge.

**ДО ПИТАННЯ ЗБЕРЕЖЕННЯ КОКСІВНОСТІ ВУГІЛЛЯ В УМОВАХ ГІДРОТРАНСПОРТУ:
ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕМАСЛЯНИХ СТРУКТУР ТИПУ «ЯДРО – ОБОЛОНКА»**© В.С.Білецький¹,*Полтавський національний технічний університет ім. Ю. Кондратюка, 36011, м. Полтава, Першотравневий проспект, 24, Україна*С.Ю.Потапенко²*Донецький національний технічний університет (Красноармійськ), 85300, Донецька область, м. Красноармійськ, пл. Шибанкова, 2, Україна*¹ Білецький Володимир Стефанович, доктор техн. наук, проф., зав. каф. Обладнання нафтових та газових промислів, e-mail: ukcdb@i.ua² Потапенко Сергій Юрієвич, магістр, e-mail: mail@donntu.edu.ua

Показано причини погіршення коксівних властивостей вугілля при його гідравлічному транспортуванні. Вітчизняна технологія зменшення цього негативного впливу включає попередню масляну агломерацію вугілля, зокрема, одержання при цьому вугільно-масляних агрегатів структури «ядро-оболонка». Теоретично обґрунтовані умови та режими одержання агломераційних вугільно-масляних структур типу «ядро – оболонка» і наведені результати їх експериментальної апробації.

Ключові слова: коксівне вугілля, гідравлічний транспорт, масляна агломерація, структури «ядро-оболонка».

Постановка проблеми і стан її вивчення. У роботах [1-8] показано, що основними чинниками, які впливають на коксівні властивості гідротранспортованого вугілля є подрібнення під час гідротранспортування, зміна форми зерен (їх обкатування), окиснення вугільної поверхні, обволікання вугільних зерен тонкою плівкою розмоклих глин, перерозподіл петрографічних компонентів по класах крупності (зокрема спостерігається значне переподрібнення вітринітової частини шихти до розмірів 10 мкм і менше), висолювання розчинних та інших компонентів у водну фазу.

Нами в попередніх роботах [9-12] запропоновано з метою збереження коксівності вугілля попередньо піддавати його масляній агломерації. При цьому зафіксовано, що в умовах порівняно малих витрат реагента-зв'язуючого, – на рівні 1-3 % за масою, – частково утворюються вугільно-масляні агрегати типу «ядро – оболонка». При гідравлічному транспортуванні полідисперсного вугілля вони особливо важливі з технологічної точки зору. По-перше, для всіх різновидів вугілля (енергетичне, коксівне), це суттєво зменшує подрібнення більш крупних зерен-ядер, захищених оболонкою дрібніших зерен від механічних впливів у насосах і трубопроводі. Зменшення подрібнення матеріалу під час гідравлічного транспортування покращує його зневоднюваність на приймальному терміналі. По-друге, утворення структур «ядро – оболонка», як показано у [11, 13], сприяє збереженню коксівних властивостей вугілля. Разом з тим, актуальним залишалося питання теоретичного обґрунтування та експериментальної апробації умов та режимів одержання агломераційних вуглемасляних структур типу «ядро – оболонка».

Умови одержання агломераційних структур типу «ядро – оболонка»

При розгляді проблеми одержання структур «ядро – оболонка» важливе значення має розрахунок діаметра центрального зерна d_3 . Співвідношення числа зустрічей вугільних зерен в одиниці об'єму в турбулентному потоку рідини в трубопроводі за інерційним та дифузійним механізмами визначається [14]:

$$\frac{K_i}{K_d} \cong \frac{\rho_B \cdot d_3}{2\rho_0 \cdot \lambda_0}, \quad (1)$$

де $\lambda_0 \cong \frac{l_M}{Re^{3/4}}$ – внутрішній масштаб турбулентних пульсацій; l_M – масштаб найбільших турбулентних пульсацій; Re – число Рейнольдса; ρ_B – густина вугілля; ρ_0 – густина води.

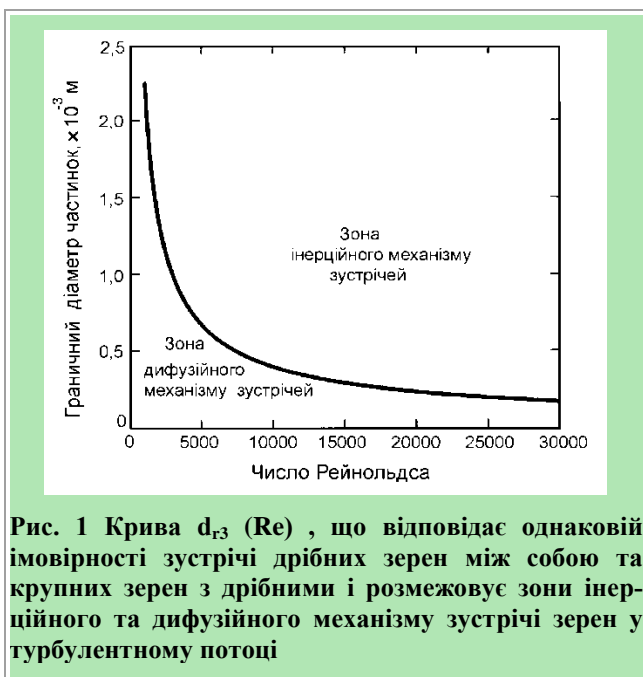
Граничний діаметр частинок d_{3z} визначається з (1) при $K_i = K_d$, коли імовірність зустрічі дрібних зерен між собою та крупних зерен з дрібними однакова:

$$d_{r3} \cong \frac{2\rho_o \cdot \ell_M}{\rho_B \cdot Re^{3/4}}, \quad (2),$$

Для частинок $d_3 > d_{r3}$ переважає інерційний механізм зустрічі, а для частинок $d_3 < d_{r3}$ – дифузійний. В умовах турбулентного потоку рідини при гідротранспортуванні кількість зустрічей в одиницю часу по інерційному механізму в 400-10000 раз перевищує кількість дифузійних зустрічей [9].

Тому при агрегації полідисперсного вугілля створюються умови для виникнення гетерогенних структур типу «ядро – оболонка», центрами яких стають зерна з $d_3 > d_{r3}$. Імовірність одержання гетерогенних структур значно більша, ніж гомогенних структур із зерен $d_3 < d_{r3}$.

Нами за виразом (2) в координатах $d_{r3}(Re)$ встановлені зони інерційного та дифузійного механізмів зустрічей вугільних зерен (рис. 1).



Згідно з графіком, крива $d_{r3}(Re)$ поділяє простір на зону інерційного механізму зустрічей та зону дифузійного механізму зустрічей. Для частинок $d_3 > d_{r3}$ переважає інерційний механізм зустрічі, а для частинок $d_3 < d_{r3}$ – дифузійний [9].

Експериментальне дослідження одержання агрегаційних структур типу «ядро – оболонка»

Нами проведені експерименти з агрегації вугілля марки «Г» крупністю 0-1 мм. У якості реагенту-зв'язуючого ми використовували мазут М100, його

витрати склали 7 % за масою. Дослідження проводилися в турбулентному режимі в зоні інерційного механізму зустрічі при числі Рейнольдса $Re=4200$. Одержаний агрегат досліджувався за допомогою розробленої авторами методики препарування та мікроскопії [15].

На рис. 2 показано фрагменти структур типу «ядро – оболонка», одержані при масляній агрегації вугілля на головному терміналі гідротранспортної системи (до гідравлічного транспортування).

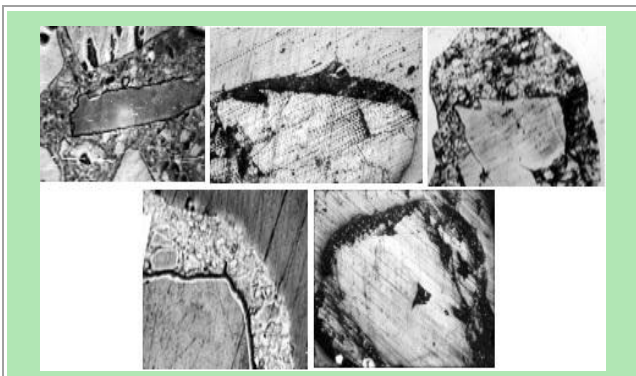


Рис. 2 Фрагменти структур типу «ядро – оболонка», одержані в зоні інерційного механізму зустрічей вугільних зерен

Як бачимо, в центрі усіх наведених структур знаходиться крупне вугільне зерно, вкрите «подушкою» (шаром) дрібних обмаслених вугільних зерен. Цей шар захищає крупне зерно від руйнування під час зіткнення з іншими зернами або з робочою поверхнею трубопроводу, насоса, тощо.

Перевірку гіпотези захисту вугілля під час гідравлічного транспортування від переподрібнення шляхом його попередньої масляної агрегації виконано на стендових установках НВО «Хаймек». Вихідні матеріали для гідротранспортування:

– вугільна шихта для коксування зі співвідношенням марок вугілля, %: Г – 30; Ж – 33; К – 25; ПС – 8; зольність шихти – 9,0 %; крупність – 0-6 мм.

– вугле-масляний агрегат з структурою агрегатів переважно «центр – оболонка» (витрати реагенту-зв'язуючого, яким слугував мазут марки М100, становили 3 % за масою).

Режимні параметри гідротранспортування: масова концентрація гідросуміші – 50 %; швидкість пересування трубопроводом – 2 м/с, умовна дальність гідравлічного транспортування – 1700 км [16].

Результати порівняльного дослідження далекого гідравлічного транспортування вугілля і вугільно-масляного агрегату показують інтенсивне самоподрібнення вугільної шихти внаслідок гідротранспорту, що обумовлює різке збільшення вмісту класу крупності

-0,074 мм (рис. 3). Загальний ступінь подрібнення вугільної шихти, який визначається відношенням середнього діаметру зерен до і після гідротранспортування, складає для шихти 1,9 при збільшенні вмісту класу -0,074 мм з 20 до 55 %. Це негативно впливає як на коксівні властивості вугілля, так і на транспортабельність гідросуміші. При гідротранспортуванні вуглемаляного агломерату спостерігається значно менше подрібнення, навіть певна частина тонких вугільних класів далі агломерується під час гідравлічного транспортування: вміст класу -0,074 мм зростає з 20 до 31 % (див. рис. 3).

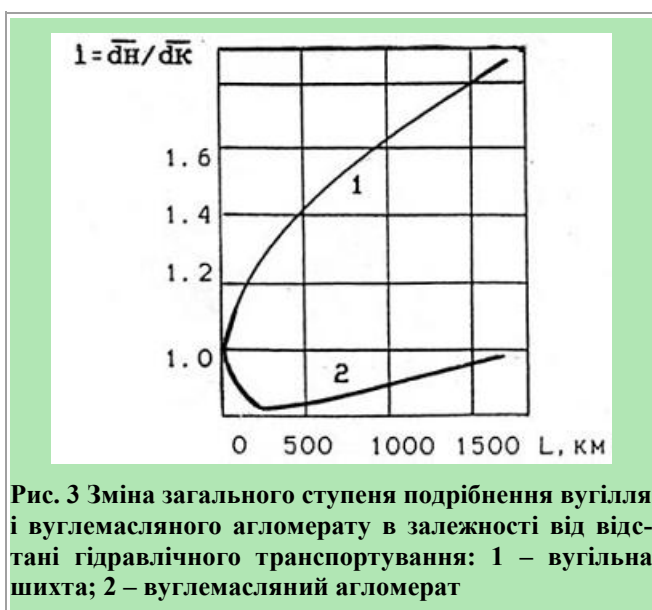


Рис. 3 Зміна загального ступеня подрібнення вугілля і вуглемаляного агломерату в залежності від відстані гідравлічного транспортування: 1 – вугільна шихта; 2 – вуглемаляний агломерат

Таким чином, в умовах далекого гідравлічного транспортування зміна характеристик твердої вугільної фази, а отже і транспортувальних властивостей гідросуміші, значно менша для агрегованого вугілля.

Висновки

1. Одержано вираз для розрахунку граничного діаметра d_{r3} частинок вугілля, імовірність зустрічі яких у турбулентному потоці рідини за інерційним та дифузійним механізмами однакова. Показано, що для частинок $d_3 > d_{r3}$ переважає інерційний механізм зустрічі, а для частинок $d_3 < d_{r3}$ – дифузійний.

2. При масляній агрегації полідисперсного коксівного вугілля в умовах гідротранспорту доцільно створювати умови для виникнення гетерогенних структур типу «ядро – оболонка», центрами яких стають зерна $d_3 > d_{r3}$. У координатах d_{r3} (Re) виокремлено зони інерційного та дифузійного механізмів зустрічей вугільних зерен.

3. У теоретично встановленій зоні інерційного механізму зустрічей вугільних зерен полідисперсного

матеріалу крупністю 0-1 мм експериментально одержані вуглемаляні агрегати зі структурою типу «ядро – оболонка». Експериментально підтверджено, що такі агрегати ефективно протидіють механічним та фізико-хімічним чинникам негативного впливу гідротранспорту на коксівні властивості вугілля.

Бібліографічний список

1. Елишевич А.Т. Изменение поверхностных свойств угля в процессе длительного пребывания в условиях, имитирующих гидротранспорт / А.Т. Елишевич, В. И. Рыбаченко, В. С. Белецкий, Н. Г. Корженевская, Л. В. Лукьяненко, К. Ю. Чотий // Химия твердого топлива. – 1984. – № 1. – С. 58-62.
2. Schrick W.S. Experimental studies on the hydraulic transport of coal / W.S.Schrick, L.G.Smith, D.B.Haas, W.H.Husband. Third internat. confer. On the hydraulic transport in pipes. – 1974. – May. – Paper B. 1. – P. 14.
3. Кориунов В.А. Исследование влияния гидравлического транспортирования на свойства коксующихся углей Кузбасса / В.А.Кориунов. Автореф. дис. канд. техн. наук. – Новокузнецк, 1974. – 33 с.
4. Білецький В.С. Причини зміни технологічних властивостей коксівного вугілля при його дальньому гідротранспорті / В.С.Білецький, Г. П.Маценко // Углехимический журнал. – 2003. – № 5-6. – С. 11-14.
5. Gat L.J. Effect of pumping on the caking properties of coal / L.J.Gat // Canadian Mining and Metallurgical Bulletin. – 1974. – V. 67. – №. 752. – P. 71-74.
6. Rigbi G.R. Slurry pipeline studies on the BHP-BPA 30-tonne per hour demonstration plant / G.R.Rigbi, C.V.Jones, D.E.Meiwaring / 5-th Int. Conf. on the Hydraulic Transport of Solids in Pipes. Johannesburg, August 25-27. – 1982. – P. D1.
7. Erdman W. Möglichkeiten der Entwässerung hydraulisch geförderter Steinkohlen / W.Erdman, R.Rolling, D.Leininger // Aufbereitungs-Technik. – 1978. – Bd. 19. – №. 8. – S. 357-362.
8. Белецкий В.С. Изменение технологических свойств угля при гидротранспорте // В.С. Белецкий, Е.Б. Соснова, Н.И. Сарабун, Н.И. Борискина, Е.А. Полторацкая // Углехимический журнал. – 2002. – № 5-6. – С. 11-14.
9. Білецький В.С. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля / В.С. Білецький, П.В. Сергеев, Ю.Л. Папушин. – Донецьк: Грань, 1996. – 264 с.
10. Елишевич А.Т. Гидротранспорт коксующегося угля / А.Т. Елишевич, В.С. Белецкий, Ю.Г. Свитлый, Т.В. Карлина // Промышленный транспорт. – 1986. – № 6. – С. 11.
11. Белецкий В.С. Сохранение технологических свойств коксующегося угля при гидравлическом транспортировании / В.С. Белецкий, А. Кхелуфи // Кокс и химия. – 1996. – № 4. – С. 9-10.

12. Білецький В.С. Дослідження впливу на технологічні властивості коксівного вугілля промислового гідротранспорту / В.С. Білецький, С.Ю. Потапенко / Матеріали міжнародної конференції «Форум гірників», 01-04 жовтня 2014 р. – Дніпропетровськ: ТОВ Лізунов Прес, 2014. – Т. 3. – С. 114-116.

13. Білецький В.С. Коксівні властивості вуглемасляних агломератів / В.С. Білецький // УглеХимический журнал. – 2003. – № 3-4. – С. 3-7.

14. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – М.: Издательство физико-математической литературы, 1959. – 700 с.

15. Белецкий В.С. Усовершенствованная методика препарирования углемасляного гранулята / В.С. Белецкий // Заводская лаборатория. – 1990. – № 12. – С. 65-67.

16. Світлий Ю.Г. Гідравлічний транспорт / Ю.Г.Світлий, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, Донецьке відділення НТШ, Редакція гірничої енциклопедії, 2009. – 436 с.

Рукопис надійшов до редакції 08.11.2015

THE PRESERVATION OF COAL COKING ABILITY DURING A HYDRAULIC TRANSPORTING: THE OBTAINING OF COAL-OIL STRUCTURES SUCH AS THE "CORE - SHELL"

© Beletsky V.S., Doctor of Technical Sciences, Potapenko S.Y. (PNTU)

The reasons for the decreasing of coal coking properties during its hydraulic transporting has been shown. Domestic technology of reducing of this negative impact includes a preliminary agglomeration of coal in oil, in particular, obtaining aggregated structure of the "core-shell". Theoretically grounded conditions and regimes of the obtaining of agglomerated coal-oil structures "core - shell" and the results of their experimental testing has been shown.

Keywords: coking coal, hydraulic transport, oil agglomeration, structure "core-shell".

Повідомлення

УДК 669.162.16.004.12

РОЗРОБКА МЕТОДІВ МОДИФІКАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ ТА СТВОРЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ЕКСПЛУАТАЦІЇ КОКСОВИХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ВИСОКОЯКІСНОГО КОКСУ*

О.І. Зеленський¹, О.В. Ситник²

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

¹ Зеленський Олег Іванович, канд. техн. наук, зам. зав. коксовим відділом, e-mail: zelensky_ukhin@mail.ru

² Ситник Олександр Володимирович, канд. техн. наук, старший науковий співробітник, e-mail: ko@ukhin.org.ua

У статті наведені результати дослідження напрямків отримання високоякісного коксу шляхом покращення показників, що характеризують його властивості та структурні характеристики: формування раціональної сировинної бази коксування та раціональна технологія коксування. Поставлена мета досягається завдяки модифікації властивостей вугільної шихти та створення оптимальних умов експлуатації коксових печей.

Ключові слова: кам'яновугільна шихта, завантаження, насипання, трамбування, коксування, тиск розпірання, уніфікований метод визначення, об'ємномодифікуючі присадки, якість коксу.

* Робота нагороджена щорічною премією Президента України для молодих вчених 2015 року (Указ Президента України № 705/2015 від 16 грудня 2015 року).

В технологічному ланцюгу виробництва сталі доменний кокс продовжує залишатися невід'ємною частиною процесу виробництва металу. Це найдорожчий компонент доменної шихти. Протягом кількох десятиліть для його часткової заміни використовували, головним чином, природний газ. Але в останнє десятиліття природний газ в Україні став занадто дорогим енергоносієм і його використання в доменному процесі наразі є економічно неефективним.

У розвинених країнах вже досягнуто зниження витрати коксу в доменних печах до 360 кг/т чавуну за рахунок вдування пиловугільного палива [1].

Для реалізації сучасної технології доменної плавки в Україні з вдуванням пиловугільного палива необхідно забезпечити збереження газопроникності стовпа шихтових матеріалів і дренажну здатність горна. Для цього потрібна висока якість коксу, який виконує у доменній печі ряд найважливіших функцій: паливо, відновник і розпушувач. При цьому в якості розпушувача кокс нічим замінити, це єдиний компонент доменної шихти, який залишається твердим у нижній частині доменної печі.

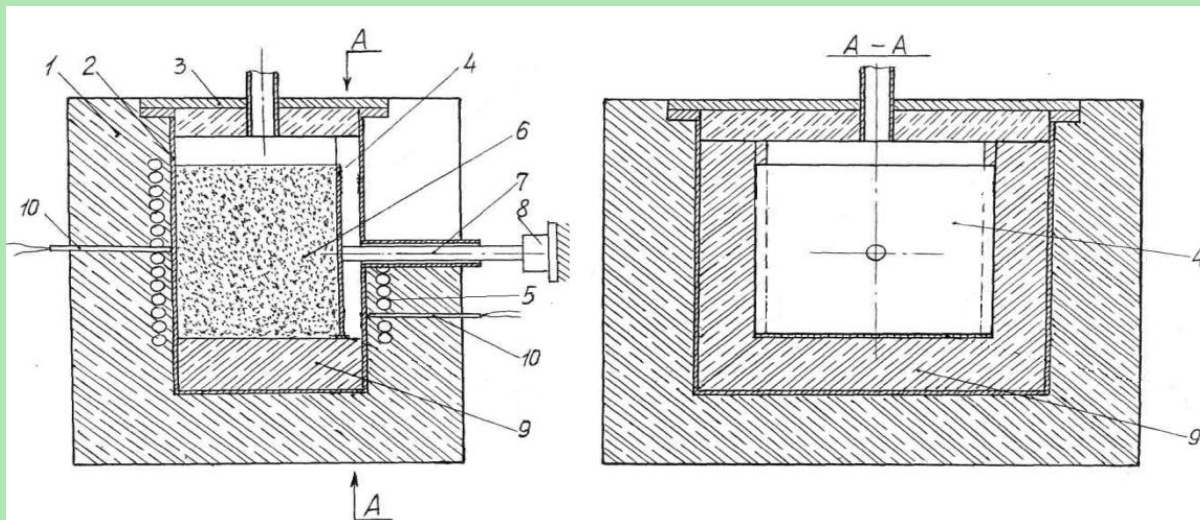
Заміна у доменній частині коксу на пиловугільне паливо ставить нові вимоги щодо його якості [2]. На цей час до основних показників якості коксу відносять: вологість, сірчистість, зольність, механічну міцність, а також індекс реакційної здатності (CRI – Coke Reactivity Index) і міцність залишку коксу після реакції з CO_2 (CSR – Coke Strength after Reaction). Вимоги провідних металургійних заводів світу щодо якості доменного коксу за цими показниками дуже високі (CRI ≤ 30 %; CSR ≥ 60 %).

Для того, щоб досягти необхідних показників якості доменного коксу, коксохімічні заводи повинні використовувати високоякісне коксівне вугілля з певним петрографічним та мінеральним складом і дуже низьким вмістом сірки. Тому вугільна сировинна база України дозволяє отримувати доменний кокс з показниками CRI ≤ 35 % і CSR ≥ 50 % в обсязі всього лише 3,5-4,0 млн. тонн на рік. Решта коксівного вугілля, яке видобувається в Україні, має великий вміст сірки і в середньому дозволяє отримувати кокс з показниками CRI і CSR у межах 40 %. Для отримання доменного коксу з необхідними якісними показниками при наявній вугільній базі придатні різні способи і прийоми, які дозволяють поліпшити ті або інші параметри якості основного продукту. До таких способів відносяться цілеспрямоване регулювання якості коксу шляхом введення у вугільні шихти неспікливих добавок: коксовий пил і дрібняк антрациту, напівкоксу, а також неорганічних добавок (дрібнодисперсні оксиди титану, кремнію, заліза і алюмінію) [3].

Для отримання високоякісного коксу і забезпечення прибутковості роботи коксохімічних підприємств вугільна шихта має містити не менше 50 % коксового вугілля. Але це вугілля, як і піснувато-спікливе, що також є невід'ємним компонентом шихти, розвиває при коксуванні великий тиск розпирання (10-20 кПа). В той же час опалювальні простінки коксових печей можуть протягом тривалого часу витримувати навантаження не більше 7-8 кПа, на яке вони розраховані [4, 5]. Тому при складанні шихт необхідно уникати розвинення при коксуванні надмірного тиску розпирання, величина якого не є адитивною. Це особливо важливо у нинішній час, для котрого характерні непередбачувані зупинки видобутку та значні складнощі в транспортуванні вугілля. В свою чергу, це призводить до частих та суттєвих змін у складах та властивостях шихт для коксування.

Мета репрезентованої роботи полягала у створенні оперативного уніфікованого методу визначення величини тиску розпирання різних вугільних концентратів та їх сумішей при насипному і трамбованому завантаженні, розробці методики розрахунку тиску розпирання багатоконпонентних вугільних шихт для забезпечення його оптимальних значень під час коксування та у розробці способу отримання високоякісного доменного коксу за допомогою об'ємно-модифікуючих присадок.

Розроблений уніфікований метод визначення тиску розпирання (див. рис.) дозволяє оперативно визначати тиск розпирання насипних і трамбованих вугільних шихт на одній установці. При цьому рівень отриманих значень тиску розпирання такий же, як у промисловій коксовій печі. Виконані дослідження тиску розпирання бінарних сумішей вугілля дозволяють оперативно розраховувати цей показник для промислових шихт при змінах їх складу, у т.ч. при введенні в шихту нового, не використовуваного раніше, вугілля [6]. Отримані залежності тиску розпирання від насипної щільності вугільного завантаження, її вологості та помелу, а також добавок коксового дрібняку дозволяють прогнозувати тиск розпирання шихти при зміні зазначених технологічних факторів [7].



Уніфікована установка для визначення тиску розпирання (P^{II}) трамбованого і насипного вугілля: 1 – піч, 2 – сталевая реторта, 3 – кришка з газовідвідним патрубком, 4 – сталевая пластинка, 5 – електрообігрівачі, 6 – вугільна завантажка, 7 – кварцевий стрижень, 8 – датчик тиску, 9 – термоізоляція, 10 – терморпара

При вимірюванні тиску розпирання насипного вугільного завантаження P^{II} беруть наважку 0,8 кг з вологою 9-10 %, та засипають у простір, який обмежений з одного боку бічною стінкою 2, а з іншого – тонкою (2 мм) сталеву пластинкою 4. Потрібна насипна щільність завантаження досягається з розрахунку маси та корисного об'єму реторти.

При випробуванні трамбованого вугільного завантаження необхідну масу шихти (вугілля) 1 кг, трамбують у механічному трамбувачі (на рисунку не показаний) при певній питомій роботі трамбування, що відповідає промисловій трамбувальній машині, яка обслуговує коксову батарею (~ 450 кДж/кг).

В табл. 1 надані зведені результати досліджень тиску розпирання вугілля різних марок [7].

Таблиця 1

Характеристика якості та тиск розпирання вугільних концентратів різних марок

Марка по ДСТУ 3472-96	Середній довільний показник відбиття вітриніту, R_o , %	Вихід летких речовин, V^{daf} , %	Товщина пластичного шару, u , мм	Тиск розпирання, кПа	
				насыпом P^{II}	при трамбуванні P^{10}
Г	$\frac{0,54-0,88}{0,71}$	$\frac{35,0-44,0}{39,5}$	$\frac{10-17}{13}$	1,5-3,5	0,5-2,8
Ж	$\frac{0,85-1,10}{0,98}$	$\frac{27,5-36,0}{31,75}$	$\frac{17-30}{23}$	4,0-8,0	4,0-6,5
К	$\frac{1,21-1,58}{1,56}$	$\frac{20,0-27,0}{23,5}$	$\frac{15-23}{19}$	7,0-17,0	9,0-21,5
ПС	$\frac{1,53-1,58}{1,56}$	$\frac{16,8-18,7}{17,7}$	$\frac{6-12}{9}$	4,5-15,0	5,5-20,0

Примітка. Числівник – досліджені інтервали, знаменник – середні значення.

Величина тиску розпирання обумовлюється комплексом генетичних (відбивна здатність вітриніту, вміст вітриніту та інертиніту) і технологічних (вихід летких речовин, товщина пластичного шару) властивостей вугілля. При цьому парний кореляційний зв'язок тиску розпирання з окремими характеристиками властивостей вугілля відсутній.

Проведено вивчення впливу коксового дрібняку на тиск розпирання. Показано, що ця добавка є досить ефективним засобом зниження тиску розпирання як насипних, так і трамбованих шихт. Добавка коксового дрібняку (< 3,0 мм) в насипну шихту в кількості до 3,0 % дозволяє знизити тиск розпирання на 12-15 %. На таку ж величину знижується тиск розпирання і трамбованих шихт. При додаванні тонко подрібненого (< 0,25 мм) коксового дрібняку в трамбовану шихту в кількості до 7,0 % тиск розпирання знижується на 45-46 %. Аналогічні результати досягаються при додаванні в шихту коксового пилу, який має близький гранулометричний склад (100 % < 0,25 мм). Перевагою цього рішення у порівнянні зі збільшенням вмісту в шихті газового вугілля є значно менша кількість добавки, що додає можливість практично зберегти спікливі властивості шихти, а також дещо збільшити вихід цільового продукту (коксу).

Гідралічний опір засипу руху крізь нього парогозавих продуктів, який спричиняє виникнення тиску розпирання, зумовлений в'язкістю пластичної маси, яка не є адитивною величиною. До того ж на величину тиску розпирання впливають неоднакові температури максимальної пластичності та твердіння різних компонентів суміші. Тому треба було розробити методику надійного прогнозу рівня тиску розпору багатоконцентних шихт. При цьому всю шихту розглядали як двокомпонентну суміш добре- та слабоспікливого вугілля, а кожен з цих компонентів – як суміш двох відповідних марок. В межах кожної марки в'язкість пластичної маси та характерні температури пластичної маси близькі для різних зразків вугілля, тому в цьому випадку їх можна розглядати як адитивні. Таким чином, вугільну шихту в межах розробленого методу розглядали як чотирьохкомпонентну суміш, складену з двох двокомпонентних. Експериментальне дослідження різних типів двокомпонентних вугільних сумішей дозволило визначити характерні діаграми склад-властивість (тиск розпирання), що й використовували для прогнозу тиску розпору вугільних шихт [8-10].

За другим напрямком (раціональна технологія коксування) шляхом спрямованого впливу на фізико-хімічні процеси термічної деструкції компонентів вугільної шихти для отримання коксу з якнайбільшою часткою ділянок анізотропної структури авторами роботи були проведені дослідно-промислові коксування на коксохімічних підприємствах: ПАТ «Авдіївський коксохімічний завод», ПАТ «Алчевськкокс» та ПрАТ «Макіївкокс».

В якості присадок до вугільної шихти для поліпшення якості коксу використовували кристалічні (α -модифікація) порошки оксиду алюмінію (корунд) і карбідів кремнію з різним рівнем подрібнення (30-100 мкм). Присадки вносили в шихту

в кількості 0,25-0,50 % (по масі) шляхом механічного перемішування присадки.

Отримані таким чином кокси досліджувалися на реакційну здатність (CRI) і міцність коксу після реакції з CO₂ (CSR) за ДСТУ 4703:2006 (ISO 18894:2006, MOD). Результати досліджень наведені в табл. 2.

Таким чином, проведені дослідження показали, що оптимальна кількість добавки мікропорошків карбідів кремнію та корунду у вугільну шихту становить 0,5 % за масою [11, 12]. При такому рівні добавки спостерігається найбільше зниження показника CRI та підвищення показника CSR.

Таблиця 2

Показники CRI/CSR дослідних коксів

№ з/п	Вміст мікропорошку, %	Δ CRI, %	Δ CSR, %
1	0	0	0
2	0,25	-5,5	+8,2
3	0,5	-6,9	+11,3
4	1	-2,6	-1,5

Зерна мікропорошку карбиду кремнію, які рівномірно розподілені по всьому об'єму вугільної шихти, виступають в якості «зародків» кристалізації в рідкорухливій масі (при 400-500 °С) на стадії твердіння пластичної маси, тобто ініціюють утворення в коксі додаткових анізотропних (високовпорядкованих) ділянок, що відрізняються низькою реакційною здатністю. Додавання мікропорошку у кількості 1 % починає призводити до погіршення показників CRI/CSR, а також відчутно збільшує його зольність.

Внесення присадок в шихту можна здійснювати за допомогою живильника (по типу шнекового або ін.), що подає дозовану кількість присадки (0,25-0,50 %) на стрічковий конвеєр з вугільною шихтою. Живильник має бути встановлений на ділянці перед дробаркою остаточного дроблення шихти (< 3 мм). У такому випадку ця дробарка буде одночасно виконувати роль змішувача, тому що однією з умов отримання високоякісного коксу за допомогою присадок є їх рівномірний розподіл у всьому обсязі вугільної шихти.

Слід зазначити, що найефективнішою є модифікація шихти, склад та властивості якої без модифікації дозволяють отримувати кокс з показниками CRI \leq 40 %, CSR \geq 40 %. В цьому випадку модифікація дає можливість отримувати кокс, що практично повністю відповідає вимогам сучасного доменного виробництва, в т.ч. використанням пиловугільного палива.

Висновки

Розроблено лабораторну уніфіковану установку, що дозволяє визначати тиск розпирання вугілля і шихт в широкому діапазоні насипних щільностей – аж до щільності промислового трамбованого пирога. Абсолютні величини тиску розпирання, які одержані при масі вугільного завантаження 0,8-1,0 кг, відповідають тискам в промисловій камері. Експеримента-

льне дослідження різних типів двокомпонентних вугільних сумішей дозволило визначити характерні діаграми склад-властивість (тиск розпирання), що придатні для прогнозу тиску розпору вугільних шихт

Встановлено, що введення об'ємно-модифікуючих добавок (мікропорошки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\alpha\text{-SiC}$) в певних концентраціях (у більшості випадків до 0,5 %) дозволяє впливати на процеси, що протікають на стадії пластичного стану для поліпшення міцностних властивостей коксу. Вплив певного типу присадки на якість коксу істотно залежить від марочного складу шихти. Зерна мікропорошків, рівномірно розподілені по всьому об'єму вугільної шихти, виступають в якості «зародків» кристалізації в рідкорухомій вугільній масі (при 400-500 °С) на стадії переходу з пластичного стану до твердого, тобто ініціюють утворення в коксі додаткових анізотропних (високо впорядкованих) ділянок, що відрізняються низькою реакційною здатністю.

Бібліографічний список

1. Ноздрачев В.А. Перспективные технологии доменной плавки с применением кислорода и пылеугольного топлива / В.А. Ноздрачев, С.Л. Ярошевский, В.П. Терещенко. – Донецк: Новый мир, 1996. – 173 с.

2. Золотухин Ю.А. Требования к качеству кокса для доменных печей, работающих с различным удельным расходом пылеугольного топлива / Ю.А. Золотухин, Н.С. Андрейчиков, Я.Б. Куколев // Кокс и химия. – 2009. – № 3. – С. 25-31.

3. Зеленский О.И. Современные направления использования неспекающих добавок в производстве кокса / О.И. Зеленский // УглеХимический журнал. – 2013. – № 3. – С. 21-28.

4. Кузниченко В.М. Процесс развития максимального давления распирання при коксовании углей. Сообщение первое. Рентгенографические исследования / В.М. Кузниченко, А.В.

Сытник // УглеХимический журнал. – 2009. – № 5-6. – С. 35-41.

5. Кузниченко В.М. Процесс развития максимального давления распирання при коксовании углей. Сообщение второе. Пластометрические исследования / В.М. Кузниченко, А.В. Сытник // УглеХимический журнал. – 2010. – № 1-2. – С. 32-39.

6. Кузниченко В.М. Лабораторный способ определения давления распирання коксуемой угольной загрузки различной насыпной плотности / В.М. Кузниченко, И.В. Шульга, А.В. Сытник // УглеХимический журнал. – 2007. – № 3-4. – С. 29-33.

7. Сытник А.В. Давление распирання углей различных генетических и технологических свойств / А.В. Сытник, В.М. Кузниченко, Д.В. Мирошниченко // Кокс и химия. – 2011. – № 1. – С. 2-5.

8. Сытник А.В. Давление распирання при коксовании бинарных смесей углей насыпным методом / А.В. Сытник, В.М. Кузниченко, И.В. Шульга // УглеХимический журнал. – 2011. – № 1-2. – С. 41-48.

9. Сытник А.В. Давление распирання трамбованных бинарных угольных смесей / А.В. Сытник, В.М. Кузниченко, И.В. Шульга // УглеХимический журнал. – 2011. – № 5-6. – С. 42-49.

10. Сытник А.В. Влияние технологических факторов на давление распирання насыпной и трамбованной угольной загрузки / А.В. Сытник, В.М. Кузниченко, И.В. Шульга // Кокс и химия. – 2012. – № 2. – С. 15-21.

11. Зеленский О.И. Корундовые микропорошки — неспекающиеся присадки в угольные шихты / О.И. Зеленский // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВознетривів ім. А.С. Бережного». – 2012. – № 112. – С. 278-281.

12. Зеленський О.І. Поліпшення якості доменного коксу за допомогою мікропорошків карбиду кремнію / О.І. Зеленський // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 48 (954). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 62-66.

Рукопис надійшов до редакції 20.11.2015

THE DEVELOPMENT OF METHODS FOR MODIFICATION OF COAL BLEND PROPERTIES AND FOR OPTIMIZATION OF COKE OVENS OPERATING CONDITIONS FOR OBTAINING OF HIGH QUALITY COKE

© Zelensky O.I., PhD in technical sciences, Sytnik A.V., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

In the article the basic directions are given of an obtaining of a high quality coke by improving of the indicators, which characterizing its properties, and of structural characteristics: the formation of rational resource base and rational coking technology. This aim is achieved through the modification of the coal blends properties and the creating of optimal coke ovens operation conditions.

Keywords: coal blend, coal charge, sands, tamping, coking, core oven wall pressure open, standardized method for determining, volume modifying additives, quality coke.



9 марта 2016 г. исполнилось 70 лет генеральному директору Украинской научно-промышленной ассоциации «Укркокс», доктору технических наук, профессору **Старовойту Анатолию Григорьевичу**.

Окончив в 1969 г. Днепропетровский металлургический институт, А.Г. Старовойт продолжил обучение в аспирантуре на кафедре Металлургического топлива и восстановителей. После успешной защиты диссертации по разработке новых методов оценки свойств каменноугольного кокса в течение восьми лет Анатолий Григорьевич работал старшим научным сотрудником и доцентом той же кафедры, умело сочетая исследовательскую и преподавательскую деятельность.

С 1981 по 1994 годы А.Г.Старовойт заведовал Отраслевой научно-исследовательской лабораторией коксования и сухого тушения кокса в Днепропетровском металлургическом институте. Накопленный им богатый научный и практический опыт нашел свое отражение в докторской диссертации, посвященной разработке теоретических и технологических принципов высокоэффективной технологии сухого тушения кокса.

В 1994 г. Анатолий Григорьевич начал работу в Государственном хозяйственном многопрофильном объединении (с 2002 г. – Украинская научно-промышленная ассоциация) «Укркокс», где за два года прошел путь от начальника технического отдела до генерального директора. В этой должности он успешно трудится до настоящего времени, с 2002 г. совмещая ее с заведованием кафедрой Металлургического топлива и огнеупоров Национальной металлургической академии Украины.

Характерной чертой Анатолия Григорьевича является сочетание научно-производственной деятельности по внедрению в практику мероприятий по обновлению основных фондов коксохимических заводов с подготовкой как молодых, так и высококвалифицированных научных кадров. Помимо своей преподавательской деятельности он много лет состоит членом экспертного совета ВАК, а после – аттестационной коллегии Министерства образования и науки Украины, секции «Металлургия» Государственного комитета по присуждению государственных премий в области науки и техники, двух специализированных советов по присуждению научных степеней. А.Г. Старовойт – заместитель главного редактора «Углехимического журнала», редактор раздела в журнале «Металлургическая и горнорудная промышленность», член редколлегии таких авторитетных изданий, как «Экология и промышленность», «Chemistry & Chemical Technology», «Кокс и химия».

Анатолий Григорьевич Старовойт – Заслуженный металлург Украины, лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, автор 215^{шт} научных статей, 23^х авторских свидетельств и патентов, 5^{шт} монографий. Под его руководством подготовлены 6 диссертаций на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Редколлегия «Углехимического журнала» от имени всех многочисленных учеников, коллег и друзей Анатолия Григорьевича сердечно поздравляет юбиляра с 70-летием и желает ему долгих счастливых лет жизни, крепкого здоровья, бодрости духа и новых творческих успехов.



16 апреля исполнилось 60 лет заместителю технического директора по научно-техническому развитию ЧАО «Макеевкокс» **Базову Сергею Владимировичу**.

Выпускник Донецкого политехнического института 1978 года Сергей Владимирович в этом же году начал свой трудовой путь на производстве минеральных удобрений отраслевого производственного управления треста «Оргхим», где работал сначала в должности инженера, а потом старшего инженера.

В 1982 году Сергей Владимирович Базов поступил на работу в Сумское производственное объединение «Химпром». Там он работал пять лет мастером, а затем – старшим мастером в цехе производства серной кислоты.

С 1987 года рабочий и творческий путь Сергея Владимировича тесно связан с коксохимией – он начал работать на Ясиновском коксохимическом заводе, пройдя путь от мастера производственного участка до начальника технического отдела.

С августа 2004 года Сергей Владимирович работает на ЗАО (в настоящее время – ЧАО) «Макеевкокс» главным инженером, а с 2007 года – заместителем технического директора по научно-техническому развитию.

Сергей Владимирович Базов известен как авторитетный специалист-коксохимик, автор ряда актуальных научных статей и изобретений. Его широкий кругозор, огромный производственный опыт, а также такие качества, как коммуникабельность, готовность к диалогу и неизменная доброжелательность снискали ему заслуженное уважение сотрудников. Советы Сергея Владимировича высоко ценятся коллегами с других предприятий отрасли.

Редакция Углехимического журнала с удовольствием присоединяется к многочисленным поздравлениям друзей и коллег Сергея Владимировича и желает ему долгих лет жизни, крепкого здоровья, мира и дальнейших трудовых успехов.