МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

РЕФЕРАТ РОБОТИ

**«ЕФЕКТИВНЕ ВИКОРИСТАННЯ ОКИСНЕНОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ДОМЕННОГО КОКСУ»**

**МІРОШНИЧЕНКО ДЕНИС ВІКТОРОВИЧ**

**ХАРКІВ – 2018**

**Вступ**

Інтенсифікація роботи доменних печей зумовлює необхідність забезпечення високої та сталої якості доменного коксу для виробництва чавуну. Коливання якості доменного коксу призводять до порушення роботи доменних печей, втрати їх продуктивності, перевитрат коксу, а також викликають необхідність коригування складу та якості доменних шихт для зниження негативного впливу цих коливань.

В сучасних умовах, одним з найбільш ефективних способів поліпшення стабільності роботи доменних печей є забезпечення високого ступеня рівномірності показників якості коксу, на який суттєвим чином впливає коливання показників якості вугілля, що надходить на підприємство.

Через зростаючу участь України в міжнародному розподілі праці, а також тимчасову втрату контролю над значною частиною вугленосних районів коксохімічні підприємства та теплові електростанції України змушені використовувати велику кількість імпортного вугілля, яке через велику тривалість транспортування прибуває до споживача вже значною мірою окисненим.

Виходячи з цього, вельми актуальним є вирішення проблеми використання такого вугілля для виробництва доменного коксу на коксохімічних підприємствах України з метою забезпечення його якісних характеристик. Це в свою чергу потребує розробки методу оперативного контролю ступеня окиснення, проведення досліджень щодо визначення кінетичних параметрів процесу окиснення, а також оцінки зміни технологічних властивостей вугілля при його окисненні, властивостей отриманого з нього коксу і хімічних продуктів коксування. Крім того, необхідно розробити науково-обґрунтовані рекомендації щодо використання вугілля різного ступеню окиснення в шихтах для коксування.

**Метою роботи** є вирішення важливої науково-технічної проблеми: на основі розширення наукових уявлень щодо процесів окиснення коксівного вугілля різного ступеня метаморфізму та вивчення його властивостей при зберіганні і підготовці до коксування розробити науково-обґрунтовані рекомендації щодо раціонального використання окисненого вугілля для виробництва доменного коксу.

**Наукова новизна отриманих результатів.** На підставі виконаних досліджень отримано наступні найбільш важливі результати.

1. Вперше встановлено, що процес окиснення коксівного вугілля (зміна ступеню окиснення в залежності від терміну окиснення) незалежно від ступеню його метаморфізму (вихід летких речовин Vdaf=19,9–39,3 %), гранулометричного складу (0–200 мм), температури окиснення (–12…+140 оС) та тривалості окиснення (до 200 діб) складається з трьох основних стадій: початкової, інтенсивного окиснення і насичення, які характеризуються різними значеннями константи процесу окиснення. Встановлено, що значення ступеню окиснення вугілля у точках переходу від початкової стадії до стадії інтенсивного окиснення і від стадії інтенсивного окиснення до стадії насичення залежать від ступеню його метаморфізму. Експериментально доведено, що швидкість процесу окиснення вугілля на початковій стадії лімітується процесом дифузії.

2. Встановлено, що процес природного окиснення вугілля при його зберіганні в штабелях відкритого складу у літній та зимовий періоди за температурою від –12 до +33 оС задовільно описується узагальненим експоненціальним рівнянням гетерогенних реакцій Аврамі-Єрофєєва. Мінімальними значеннями константи швидкості окиснення (0,019710-4 хв-1 влітку та 0,0073∙10-4 хв-1 взимку) і максимальними значеннями енергії активації (53,6 кДж/моль) характеризується вугілля середньої стадії метаморфізму (Vdaf=25–30 %). Це викликано тим, що таке вугілля характеризується мінімальними значеннями сумарної пористості (сукупність молекулярних, мікро-, перехідних і макропір, мікротріщин) та питомої поверхні, що сприяє зниженню швидкості процесу окиснення.

3. Встановлено, що температура займання (tзв) є технологічним параметром, що залежить від складу і ступеня впорядкування органічної маси неокисненого вугілля. Підвищення величини температури займання спричинено зростанням у вугіллі вмісту загального (Cdaf) і ароматичного (Cар) вуглецю, а також ступеня ненасичення (δ) структури. Відповідно, збільшення виходу летких речовин і зниження показника відбиття вітриніту викликане підвищенням вмісту аліфатичного вуглецю, і зниження ступеня ненасичення структури ОМВ призводить до зниження температури його займання.

4. Вперше виявлено, що вугілля марки «Ж» (жирне) на початковій стадії окиснення покращує свою коксівність за показниками механічної міцності отриманого коксу. Сформульовано і експериментально підтверджено гіпотезу, що поліпшення коксівності жирного вугілля при його частковому окисненні відбувається внаслідок збільшення в'язкості утвореної окисненим вугіллям пластичної маси, а також зростання об’єму продуктів деструкції (внаслідок збільшення кількості низькомолекулярних продуктів коксування), що, в кінцевому підсумку, веде до зростання внутрішньо-пластичного тиску і тиску розпору. Підвищений тиск на поверхні вугільних часток призводить не тільки до більш повного використання рідких продуктів деструкції в якості пластифікатора, але і до утворення всередині зерна додаткової кількості рідких продуктів з газоподібних. Вугільні зерна при цьому краще розм'якшуються, між ними встановлюється більш повний міжмолекулярний контакт аж до повного злиття.

5. Експериментально показано, що кокс, отриманий з вугільної шихти за участю окисненого вугілля, характеризується більшим вмістом ізотропного вуглецю і меншим анізотропного, що пояснює підвищення його реакційної здатності, а також погіршення механічної та післяреакційної міцності.

6. Вперше виявлено, що підвищення аналітичної вологості вугілля крупністю від 0 до 100 мм внаслідок окиснення призводить до суттєвого підвищення його насипної густини (від ~750 до 1000 кг/м3). Це відбувається внаслідок значного зростання сумарної пористості та питомої поверхні окисненого вугілля.

**Практичне значення отриманих результатів:**

1. Вдосконалений метод визначення окиснення та ступеня окиснення вугілля стандартизовано (ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам’яне. Метод визначення окиснення та ступеня окиснення») та впроваджено на 7 коксохімічних підприємствах України. Розроблено та передано коксохімічним підприємствам стандартний зразок, який характеризується атестованою температурою займання.

2. Розроблено і випробувано в дослідно-промислових умовах спосіб запобігання зниженню якості доменного коксу, отриманого з використанням окисненого вугілля, який полягає в більш тонкому подрібненні окисненого вугілля (до 100 % вмісту класу 01 мм).

3. З метою запобігання руйнування силосів закритого вугільного складу та бункерів дозувального відділення рекомендовано контролювати об’єм завантаженого в них окисненого вугілля. При отриманні вугілля з показником *Δt*≥6 oC, заповнення силосів закритого вугільного складу або дозувального відділення не повинно перевищувати 80 % за об’ємом. З урахуванням проведених досліджень для ПрАТ «Авдіївський КХЗ», КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» і КХВ ПАТ «Євраз-Дніпровський завод» розроблено Інструкції з обліку залишків вугільних концентратів у силосах закритого складу вугілля і дозувальних відділень.

4. Метод оцінки ступеня окиснення вугілля впроваджено на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» у системі контролю якості шламів, що надходять на флотацію (клас менш 0,5 мм). Це дозволило своєчасно коригувати процес збагачення окисненого вугілля шляхом підбору ефективних реагентів для запобігання зниженню виходу концентрату та/або погіршенню його якості.

5. Розроблено, затверджено УНПА «УКРКОКС» та передано коксохімічним підприємствам України «Методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля для виробництва доменного коксу», які регламентують терміни його зберігання, оцінку ступеню окиснення, способи підготовки до коксування та допустимий вміст у вугільних шихтах. Основні положення «Методичних рекомендацій…» внесені до Правил технічної експлуатації (ПТЕ) коксохімічних підприємств України.

6. Розроблені та впроваджені в дію державні стандарти України (ДСТУ 3472:2015 Вугілля буре, кам’яне та антрацит. Класифікація та ДСТУ 7724:2016 Вугілля кам’яне для коксування. Технічні умови), які дають змогу науково-обґрунтовано класифікувати та відповідно до цього контролювати за якістю на вуглепереробних підприємствах України неокиснене вугілля.

7. Встановлено, що зниження показника окиснення шихти на 1 оС дозволить отримати додатковий прибуток в розмірі 0,18 грн., а відсів класу менш 0,5 мм в окисненому вугіллі 4,16 грн. на 1 т використаної шихти. Розраховано, що економічний ефект від впровадження результатів роботи на коксохімічних підприємствах України за 2016 рік склав 22,9 млн. грн. на рік.

8. Основні теоретичні положення та експериментальні результати роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрах металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України (м. Дніпро), технології переробки нафти, газу і твердого палива НТУ «ХПІ» (м. Харків), хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» (м. Львів), хімічних технологій Донецького національного технічного університету (м. Покровськ), а також використані при написанні номінантом відповідного розділу Тома 1 «Довідника коксохіміка».

**ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

Розроблено метод визначення окиснення вугілля (рис. 1), який має переваги в порівнянні з відомими вітчизняними та зарубіжними аналогами (простота в апаратурному оформленні, відсутність суб’єктивності при визначенні, можливість оцінити початкові ознаки окиснення тощо).

|  |  |
| --- | --- |
| Описание: DSC04346_cr | **ok** |
| а | **б** |

Рис. 1 Світлина (а) та схема (б) устаткування для визначення окиснення та ступеня окиснення вугілля: 1 електропіч; 2 мідний блок; 3, 4 термопари; 5 блок регулювання температури нагрівання печі; 6 пробірки; 7 бюретки; 8 склянки; 9 лабораторні штативи

Сутність методу полягає у вимірюванні температур займання досліджуваного, відновленого (за допомогою бензидину) та окисненого (за допомогою пероксиду водню) вугілля і їх порівняння.

У процесі випробування визначаються показники окиснення (*Δt*) і ступеня окиснення (*d0*) вугілля.

При розробці методу уточнено окремі методичні моменти, визначені раціональні типорозміри устаткування, використання яких необхідне для отримання достовірних результатів визначення температури займання вугілля. На підставі результатів виконаних досліджень розроблено і впроваджено ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам’яне. Метод визначення окиснення та ступеня окиснення». Для перевірки відповідності роботи устаткування розроблено стандартний зразок, який характеризується атестованою температурою займання.

На рис. 2 наведено графічні залежності впливу терміну нагрівання вугілля різних марок на ступінь його окиснення, які свідчать про те, що процес окиснення вугілля проходить три основні стадії: початкову (0–1), інтенсивного окиснення (1–2) і насичення (2–3).

Значення розрахованих констант швидкостей процесу окиснення на початковій стадії в залежності від ступеня метаморфізму досліджуваного вугілля наведено на рис. 3 та 4: зі збільшенням ступеня метаморфізму вугілля швидкість окиснення на першій стадії помітно знижується.

Рис. 2 Вплив терміну нагрівання на ступінь окиснення вугілля

|  |  |
| --- | --- |
| Рис. 3 Залежність k0-1 від Vdaf | Рис. 4 Залежність k0-1 від R0 |

Також дослідили показники окиснення кам'яного вугілля марок «Г», «Ж», «К» і «ПС» при його зберіганні на відкритому вугільному складі в літній і зимовий періоди (температура навколишнього середовища коливалася від –12 до +33 оС, кількість укладеного вугілля від 1028 до 2240 т).

На рис. 5 і 6 наведені залежності впливу ступеня метаморфізму вугілля, вираженої показником Vdaf, на константу швидкості і енергію активації процесу окиснення (без розподілу на стадії) в літній і зимовий періоди.

Аналіз рисунків свідчить, що як влітку, так і взимку мінімальними значеннями константи швидкості і максимальною величиною енергії активації окиснення характеризується жирне вугілля.

Досліджували вплив окиснення (термін зберігання, τ) на зміну коксівності вугілля за показниками міцності отриманого з нього доменного коксу (рис. 7–10): дробимості (І40) та стираності (І10).

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рис. 5 Залежність K∙10-4 від Vdaf | Рис. 6 Залежність Ea від Vdaf |
|  |  |
| Рис. 7 Залежність І40 від τ влітку | Рис. 8 Залежність І40 від τ взимку |
|  |  |
| Рис. 9 Залежність I10 від τ влітку | Рис. 10 Залежність I10 від τ взимку |

Вугілля марок «Г», «К» і «ПС» протягом зберігання в природних умовах втрачає коксівність, що виражається в зниженні механічної міцності одержуваного з нього коксу, а жирне вугілля за досить тривалий проміжок часу (до 200 діб) свою коксівність не тільки не знижує, а й покращує. Це підтверджується зростанням показника I40 та зниженням I10.

Доведено, що поліпшення коксівності частково окисненого жирного вугілля викликане зростанням його тиску розпору. На підставі одержаних результатів було розроблено захищений патентом України спосіб отримання коксу шляхом коксування вугільної шихти з додаванням частково-окисненого жирного вугілля.

З урахуванням виконаних досліджень розроблені науково-обґрунтовані граничні терміни зберігання вугілля (табл. 1), які внесені до Правил технічної експлуатації коксохімічних підприємств України.

Таблиця 1

**Граничні терміни зберігання вугілля, τ, діб**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Марка | Літній період | Зимовий період |
| Г | 20 | 30 |
| Ж | 95 | 105 |
| К | 80 | 95 |
| ПС | 20 | 30 |

Експериментально встановлено, що оцінка окиснення вугілля, яке надходить на флотацію, дозволяє коригувати процес збагачення шляхом підбору найбільш ефективних реагентів для підвищення виходу концентрату і зольності відходів флотації.

Встановлено, що з довірчою імовірністю 99,9 % існує зв’язок між показниками насипної густини та окиснення вугілля (рис. 11).

Рис. 11 Залежність між показниками *BDrМ* та *Δt*

Причиною цього є те, що окиснене вугілля має більшу кількість полярних кисневмісних функціональних груп, здатних утворювати водневі зв’язки з молекулами води, внаслідок чого збільшується щільність пакування часток вугілля у засипку.

При зміні насипної густини завантаженого до силосу (*V*=2700 м3) вугілля від 0,75 до 0,98 т/м3 його маса збільшується від 2025 до 2646 т або на 30,7 %. Це може призвести до руйнування силосів закритого складу вугілля і бункерів дозувального відділення. Подібні випадки неодноразово траплялися у виробничій практиці.

За результатами виконаних досліджень для ПрАТ «Авдіївський КХЗ», КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» і КХВ ПАТ «Євраз-Дніпровський металургійний завод» розроблено та впроваджено Інструкції з обліку залишків вугільних концентратів у силосах закритого складу вугілля і дозувальних відділень.

Встановлено, що попередній відсів найбільш окисненого класу (менше 0,5 мм) з наступним тонким подрібненням надрешітного продукту від розсіву окисненого вугілля дозволяє практично нівелювати негативний вплив окиснення на якість коксу. Зокрема, суттєво підвищується вміст анізотропного (у порівнянні з ізотропним) вуглецю (рис. 12) у доменному коксі.

|  |  |
| --- | --- |
| а | б |

Рис. 12 – Світлини оптичних текстур доменного коксу :

а – ізотропна; б – анізотропна

На підставі результатів досліджень, розроблено «Методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу», в яких регламентовані питання, що стосуються приймання, зберігання, а також підготовки до коксування вугілля різного ступеня окиснення. Основні положення цих Методичних рекомендацій внесено до Правил технічної експлуатації коксохімічних підприємств України.

Розроблені та впроваджені в дію державні стандарти України (ДСТУ 3472:2015 Вугілля буре, кам’яне та антрацит. Класифікація та ДСТУ 7724:2016 Вугілля кам’яне для коксування. Технічні умови), які дають змогу науково-обґрунтовано класифікувати та відповідно до цього контролювати за якістю на вуглепереробних підприємствах України неокиснене вугілля.

За тематикою роботи опубліковано **61** наукову працю, в тому числі **41** статтю в спеціалізованих наукових журналах (з них **23**, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus), **13** тез доповідей у збірниках матеріалів міжнародних конференцій, **2** глави в Довіднику Коксохіміка, отримано **2** патенти України та розроблено **3** державних стандарти України.

Виконано **25** науково-дослідних робіт, у тому числі, загальногалузева науково-дослідницька робота: «Дослідження впливу ступеня окиснення вугілля і шихт на їх технологічні властивості і якість одержуваного коксу і розробка державного стандарту (ДСТУ) на визначення ступеня окиснення вугілля» на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0111U006890), ПрАТ «Запоріжкокс» (№ ДР 0111U009216), ПрАТ «Алчевськкокс» (№ ДР 0111U006908), ПрАТ «Євраз-ДМЗ» (№ ДР 0111U008070), ПрАТ «Донецьксталь-металургійний завод» (№ ДР 0112U007469), а також «Розробка і впровадження в систему контролю якості заводу випробувального устаткування і методики визначення окиснення вугілля» на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0110U006546), ПрАТ «МК «Азовсталь» (№ ДР 0114U004714), ПрАТ «Запоріжкокс» (№ ДР 0110U006495), ПрАТ «Донецьксталь-металургійний завод» (№ ДР 0112U007468), ТОВ «ІСТЕК» (№ ДР 0112U007479); «Пошук альтернативного відновника, використовуваного в методі з визначення ступеня окиснення вугілля» на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0113U004436), ПрАТ «Алчевськкокс» (№ ДР 0113U004452), ПрАТ «Запоріжкокс» (№ ДР 0113U003779); «Розробка контрольних зразків вугілля для визначення окиснення вугілля і хімічного складу золи вугілля» на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0114U004299), ПрАТ «Запоріжкокс» (№ ДР 0114U004097); «Розробка стандартного зразка підприємства для методу з визначення окиснення вугілля» на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0115U003888); «Удосконалення методики виконання вимірювань температури займання кам'яного вугілля і встановлення ступеня його окиснення» на ПрАТ «Запоріжкокс» (№ ДР 0115U001478); «Дослідження насипної густини компонентів вугільної сировинної бази КХП та розробка інструкції з визначення залишків вугілля на закритому вугільному складі ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» (№ ДР 0109U006533); «Розробка рекомендацій щодо впровадження схеми виборчого подрібнення шихти. Методика визначення насипної густини вугільних концентратів кл. 0200 мм» на КХВ ПрАТ «Євраз-Дніпровський металургійний завод» (№ ДР 0111U008065); «Оптимізація роботи вуглепідготовчих цехів ВАТ «Авдіївський КХЗ» в умовах сировинної бази 2009 року» (№ ДР 0109U003176); «Розробка рекомендацій щодо зберігання і використання вугілля з підвищеною штабельною температурою і різним ступенем окиснення в сировинній базі КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» з метою безпеки його зберігання і стабілізації якості коксу» (№ ДР 0111U009227); «Дослідження елементного складу органічної маси вугільних концентратів, які входять в сировинну базу ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» (№ ДР 0113U004208); «Дослідження впливу терміну зберігання вугілля ш/у «Покровське» на зміну його технологічних властивостей на ПАТ «Ясинівський КХЗ» (№ ДП 0113U005624); «Розробка рекомендацій відносно коригування технологічних режимів збагачення вугілля в залежності від збагачуваності рядового вугілля, що входить до сировинної бази заводу з метою підвищення ефективності його використання» на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0113U004435); «Дослідження і розробка рекомендацій щодо вдосконалення технології флотаційного збагачення вугільних шламів в умовах ВПЦ-1 ВАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0110U003527). В усіх згаданих роботах претендент був співкерівником (переважно) або виконавцем.

Загальна кількість публікацій кандидата – **177**, зокрема у міжнародних наукових журналах – **65**, патентів України на корисну модель – **3**, державних стандартів України – **3**, глав у Довіднику Коксохіміка – **2**; тезисів міжнародних конференцій – **35**. Загальна кількість публікацій, що входять до міжнародних наукометричних баз – **52** (Scopus) та **91** (Google Scholar); загальна кількість посилань на публікації претендента – **145** (Scopus) та **292** (Google Scholar); індекс Гірша (h-індекс) – **7** (Scopus) та **8** (Google Scholar).

Автор: Мірошниченко Денис Вікторович **\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**