

19. Дубинин М.М., Радущкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // Доклады АН СССР. – 1947. – Т. 55. – № 4. – С. 331–334.

20. Evans R., Marconi U.M.B., Tarazona P.I. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores // Chem. Soc. Faraday Trans. 11. – 1986. – Vol. 82. – P. 1763–1787.

21. Орлов Д.С., Осипова Н.Н. ИК-спектры почв и почвенных компонентов. – М. : Изд-во МГУ. – 1988. – 52 с.

УДК 662.642

Е.Л.СОРОКИН, канд. техн. наук

ГВУЗ «Национальная металлургическая академия Украины»

## ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЗМА СПЕКАНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ И МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ

*В статье представлены кинетические уравнения, которые наглядно описывают сложность взаимодействия рудной и угольной составляющих. Что позволяет более детально изучить процесс их совместного спекания и в дальнейшем контролировать процесс коксования.*

*У статті представлені кінетичні рівняння, які наочно описують складність взаємодії рудної та вугільної складових. Що дозволяє більш детально вивчити процес їх спільного спікання і надалі контролювати процес коксування.*

*The paper presents the kinetic equations that describe the visual complexity of the interaction between the components of the ore and coal. This allows a more detailed study of the sintering process of sharing in the future to control the coking process.*

Выход и качественные показатели получаемых твердых продуктов коксования, обуславливают эффективность и конкурентоспособность коксохимических предприятий. Проблема целенаправленного регулирования качеством продукции привлекает особое внимание при нынешних условиях, которые сложились в экономике Украины. Вследствие ряда определенных причин в нашей стране, наблюдается нестабильность поставки компонентов состава угольной шихты и качества отдельных ее компонентов [1], что приводит к снижению выхода, а также ухудшению качества получаемого продукта – кокса.

Таким образом, назрела острая необходимость в поиске новых технических решений целенаправленного регулирования свойств углеродистого восстановителя при его производстве, а также разработке технологиче-

ских режимов целенаправленного формирования качественных показателей продукции в условиях нестабильности производства.

Одним из возможных путей решения данной проблемы является способ производства кокса из спекающегося угля с применением рудных отходов в качестве активных добавок [2-4]. Данное направление наиболее перспективно, так как, предполагает управление процессом при помощи химических реакций а не механического либо термического воздействия и как, следствие, снижение себестоимости выпускаемой конечной продукции.

Существует большое количество работ [5-8] в которых проводились исследования взаимодействия минеральных и угольных составляющих. В приведенных работах изучалось влияние минеральных добавок на спекаемость и спекающую способность, но в них недостаточно рассмотрена кинетика взаимодействия данных веществ.

Более глубокое изучение процессов взаимодействия рудной и угольной составляющей даст возможность развить представление о взаимодействии минеральной добавки и угля, во время их совместного нагревания без доступа воздуха. Таким образом, целью данной работы являлось изучить кинетику взаимодействия угля и красного шлама.

Для детальной оценки полученных результатов дифференциально-термического анализа (ДТА) была использована кинетическая модель неизотермического процесса\* [1, 2].

$$\frac{dV_{\tau}}{d\tau} = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT_{\tau}}} \cdot (V_k - V_{\tau})^n$$

где:

$V_k$  – конечный выход летучих веществ, масс. доля;

$V_{\tau}$  – выход летучих веществ по данным ДТА к моменту времени  $\tau$ , масс. доля;

$\tau$  – время от начала опыта, мин;

$K_0$ ,  $E$ ,  $R$  и  $n$  параметры – микрокинетические аналогии предэкспоненты, энергии активации, универсальной газовой постоянной ( $R=8,134$  кДж/кмоль\* $^{\circ}$ К) и порядка реакции;

$T_{\tau}$  – температура при определении  $V_{\tau}$ ,  $^{\circ}$ К;

Поскольку в ДТА температуру поднимают как линейную функцию времени, то

$$T_{\tau} = T_0 + \omega_T \cdot (\tau - \tau_0)$$

где:

$T_0$  – температура в момент  $\tau_0$ ,  $^{\circ}$ К;

$\omega_T$  – скорость подъема температуры,  $^{\circ}$ К/мин.

Принимая, что выборочные оценки параметров  $K_0$ ,  $E$  и  $n$  должны удовлетворять

---

\* Используемая кинетическая модель была создана совместно с проф., д.т.н. В.Д. Барским

$$\min \sum_{\tau} (V_{\tau} - \hat{V}_{\tau})^2$$

где:  $\hat{V}_{\tau}$  – расчетное значение  $V_{\tau}$ , найденное решением уравнения

$$\int_{V_0}^{\hat{V}_{\tau}} dV_{\tau} = K_0 \int_{\tau_0}^{\hat{\tau}} e^{-\frac{E}{RT_{\tau}}} (V_k - V_{\tau})^n d\tau$$

Полагая, что  $V_k - V_{\tau} > \delta_V > 0$

Для численной оценки кинетических параметров в качестве исходных данных использовались показания 10 замеров на кривой TG (убыли массы) выбранные таким образом, чтобы охватить область максимальной скорости потери массы, визуально определяемую на кривой DTG (скорости потери массы).

Результаты, полученные при обработке дериватографических кривых, показаны в табл. 1 и 2.

Таблица 1

*Исходные данные для расчета кинетических параметров термического пиролиза угля марки Г*

№ точки	Температура, °К	Время, мин	Масса навески, гр	Потеря массы, $V_{\tau}$	
				гр	%
1	623	58	0,892	0,028	1,42
2	627	63	0,882	0,038	2,66
3	649	67	0,870	0,05	4,14
4	673	71	0,848	0,072	6,87
5	688	74	0,834	0,086	8,61
6	704	78	0,820	0,100	10,34
7	723	81	0,813	0,107	11,21
8	754	88	0,801	0,119	13,70
9	792	95	0,786	0,134	14,56
10	819	99	0,779	0,141	15,42

Таблица 2

Исходные данные для расчета кинетических параметров термического пиролиза угля марки Г с добавлением 0,5 % красного шлама

№ точки	Температура, °К	Время, мин	Масса навески, гр	Потеря массы, $V_t$	
				гр	%
1	590	54	0,886	0,024	1,26
2	601	58	0,881	0,029	1,59
3	619	61	0,875	0,035	2,05
4	637	64	0,866	0,044	3,08
5	655	68	0,855	0,055	4,87
6	673	72	0,839	0,071	6,89
7	695	75	0,826	0,084	8,54
8	713	79	0,817	0,093	9,67
9	747	85	0,800	0,110	11,82
10	787	94	0,783	0,127	13,37

Обработав полученные данные\* были построены экспериментальные и расчетные зависимости выхода летучих веществ для чистого угля марки Г (рис. 1) и газового угля с добавкой 0,5 % красного шлама (рис. 2) от времени.

По полученным зависимостям видно, что экспериментальные точки, в обоих случаях, находятся близко к расчетным кривым, следовательно, полученные уравнения являются адекватными.

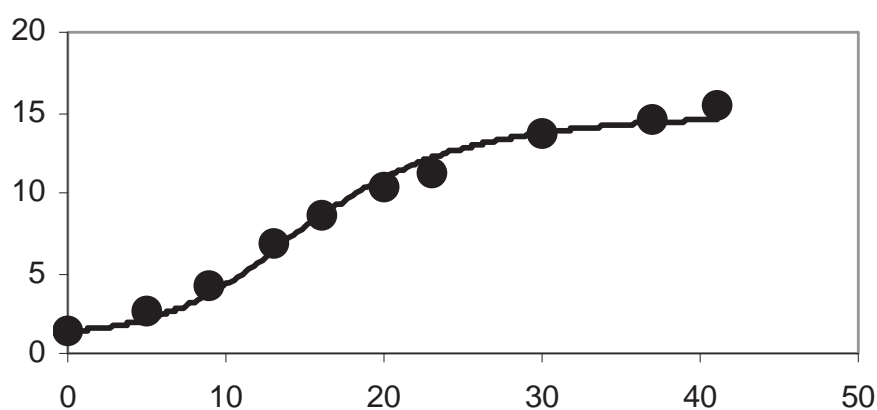


Рис. 1 Зависимость выхода летучих веществ чистого Газового угля от времени (знаком ● обозначены экспериментальные значения)

Продифференцировав полученные интегральные уравнения зависимостей были получены уравнения скорости потери массы, которые графически изображены на рис. 3, 4.

\* Расчеты выполнены при участии Н.Л. Гурвиной

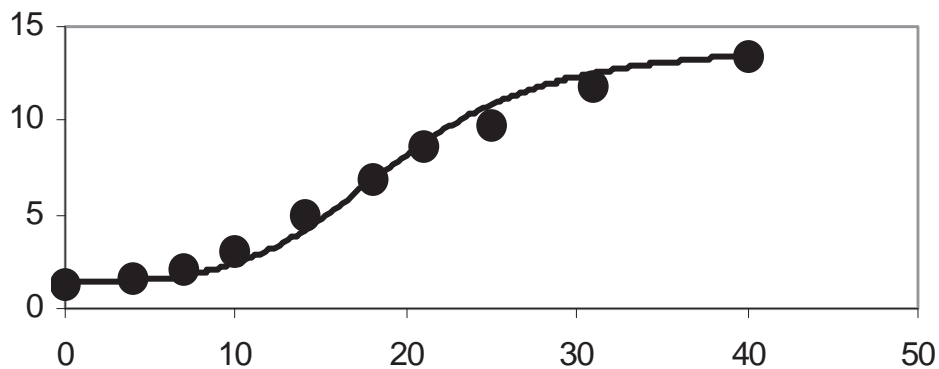


Рис. 2 Зависимость выхода летучих веществ Газового угля с добавлением 0,5 % красного шлама от времени (знаком ● обозначены экспериментальные значения)

По полученным уравнениям были рассчитаны кинетические параметры, которые составляют:

– для чистого газового угля

$E=54500$  кал/моль;  $n=2$ ;  $K_0=10$ ;  $T_0=623$  °К;  $r_{\max}=0,738$  °К/мин;  $T_{\max}=670$  °К

– для газового угля с добавлением 0,5 % красного шлама

$E=65000$  кал/моль;  $n=2$ ;  $K_0=25$ ;  $T_0=590$  °К;  $r_{\max}=0,697$  °К/мин;  $T_{\max}=670$  °К.

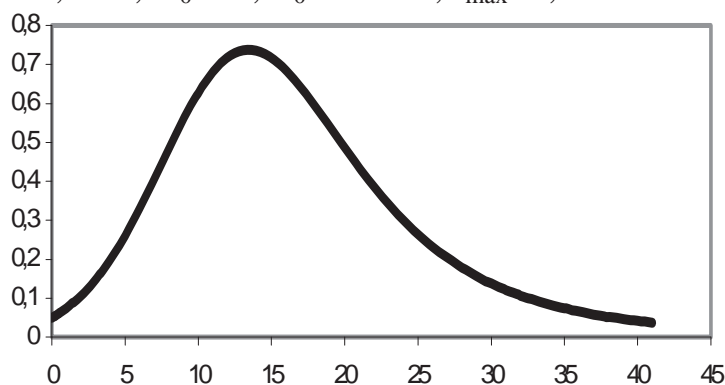


Рис. 3. Скорость потери массы газового угля в зависимости от времени

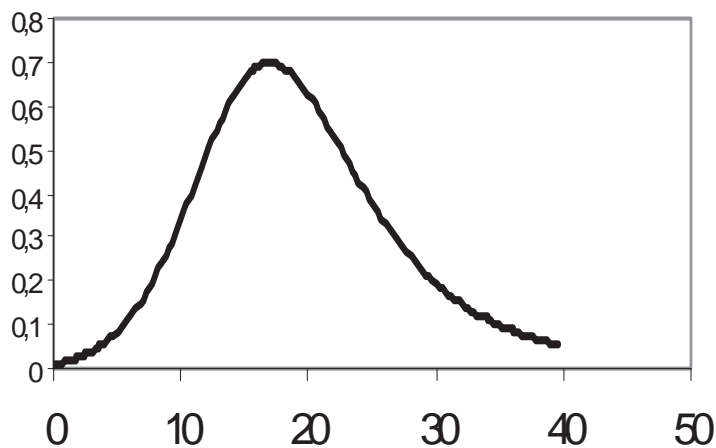


Рис. 4. Скорость потери массы газового угля с добавлением 0,5 % красного шлама

Результаты анализа дериватографического исследования показывают, что внесение микродобавки красного шлама в количестве 0,5 % при-

водит к увеличению энергии активации (54500 кал/моль у газового угля и 65000 кал/моль при внесении красного шлама) реакций сопутствующих выходу летучих веществ, что повлекло к снижению максимальной скорости потери массы ( $r_{\max}$ ) и увеличению интервала интенсивного выделения летучих веществ (рис. 3, 4).

Следовательно, красный шлам, внесенный к газовому углю, является добавкой активно участвующей в реакциях проходящих при совместном нагревании и оказывает ингибирующее действие на протекающие процессы.

*Список литературы:*

1. Гусак В.Г., Дроздник И.Д. О марочной структуре и технологических свойствах углей, импортируемых в Украину для коксования// Углекимический журнал. –2011. -№1-2. –С. 3-11.

2. Старовойт А.Г., Сорокин Е.Л., Коваль А.А. Разработка рекомендаций для составления рудно-угольных смесей и формирования оптимальных свойств специальных видов кокса// Metallургическая и горнорудная промышленность. –2005. –№4. –С. 13–16.

3. Лазаренко А.Я., Старовойт А.Г., Егоров В.М., Кауфман С.И. Получение доменного и недоменного кокса из шихт с добавками магнетита// Теория и практика металлургии. –2000. –№ 2. –С. 40 – 45.

4. Лазаренко А.Я. О рачительном производстве доменного и недоменного кокса// Кокс и химия.– 2002.– № 8.– С. 38–44.

5. Егоров В.М. Спекаемость углеминеральных смесей// Кокс и химия, 1997. –№2. –С. 21–24.

6. Старовойт А.Г., Сорокин Е.Л., Улановский М.Л., Мирошниченко Д.В. Исследование влияния красных шламов на качество специальных видов кокса// Metallургическая и горнорудная промышленность.– 2005. – №3. –С. 12–15.

7. Егоров В.М., Сорокин Е.Л. Взаимодействие угля марки Г с красным шламом// Углекимический журнал. –2003. –№ 1- 2. –С. 6-7.

8. Егоров В.М., Сорокин Е.Л. Утилизация красных шламов в коксохимической промышленности// Углекимический журнал. –2002.– № 5- 6. –С. 47-48.

9. Власов Г.А., Барский В.Д. Метаморфизм и динамика состава и строения твердых топлив// Углекимический журнал. –2005. –№ 1–2. –С. 3–10.

10. Барский В.Д., Рудницкий А.Г., Власов Г.А. Еще раз о метаморфизме угля// Кокс и химия. –2004. –№ 1. –С. 6–11.