

**Ніколайчук Ю.В.
Мірошніченко Д.В.
Шульга І.В.**

ВИКОРИСТАННЯ ПОКАЗНИКА ТЕМПЕРАТУРИ ЗАЙМАННЯ ДЛЯ ЕКСПРЕС-ОЦІНКИ МАРОЧНОЇ НАЛЕЖНОСТІ ВУГІЛЛЯ

Монографія



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«ДОНБАСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

Ніколайчук Ю.В., Мірошніченко Д.В., Шульга І.В.

**ВИКОРИСТАННЯ ПОКАЗНИКА ТЕМПЕРАТУРИ ЗАЙМАННЯ
ДЛЯ ЕКСПРЕС-ОЦІНКИ МАРОЧНОЇ НАЛЕЖНОСТІ ВУГІЛЛЯ**

Монографія

*Рекомендовано Вченою радою
ДВНЗ «Донбаський державний педагогічний університет»*

Слов'янськ – 2020

УДК 662.66
Н63

*Рекомендовано Вченою радою ДВНЗ «ДДПУ»
(протокол № 7 від 27.02.2020 р.)*

Рецензенти:

С. В. Пиш'єв, доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу НУ «Львівська політехніка».

Ф. Ф. Чешко, доктор технічних наук, старший науковий співробітник, вчений секретар Державного підприємства «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)».

Ніколайчук Ю. В., Мірошніченко Д. В., Шульга І. В.

Н63 Використання показника температури займання для експрес-оцінки марочної належності вугілля: монографія / Ніколайчук Ю.В., Мірошніченко Д.В., Шульга І.В. – Слов'янськ : Вид-во Б. І. Маторіна, 2020. – 118 с.
ISBN 978-617-7780-23-5

У монографії наведено результати виконаних комплексних досліджень, в яких теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість та необхідність використання показника температури займання для експрес-оцінки марочної належності вугілля, що надходить на коксування. Це дозволяє оперативно приймати обґрунтовані рішення щодо раціонального використання вугілля на енергетичних, коксохімічних та металургійних підприємствах.

Для фахівців енергетичного, коксохімічного та металургійного виробництва, керуючих компаній, проектних і науково-дослідних організацій, а також викладачів, аспірантів, студентів за напрямками підготовки «Теплоенергетика», «Хімічні технології та інженерія», «Металургія».

УДК 662.66

© Ю.В. Ніколайчук, Д.В.

Мірошніченко, І.В. Шульга 2020

ISBN 978-617-7780-23-5

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 ЕКСПРЕС-МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ЯКОСТІ ВУГІЛЛЯ	6
1.1 Встановлення марочної належності вугілля за показником оптичної густини діметилсульфоксидного екстракту.....	11
1.2 Пришвидшений метод визначення ділатометричних показників.....	13
1.3 Індекс вільного спучування.....	16
1.4 Метод прикоксовування вугілля.....	16
1.5 Безконтактний лазерний аналіз.....	19
Висновки за розділом 1.....	22
РОЗДІЛ 2 МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	23
2.1 Об'єкт і предмет дослідження.....	23
2.2 Використані стандартизовані методи дослідження.....	23
2.3 Визначення температури займання згідно ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення та ступеня окиснення». Теоретичні основи займання.....	24
2.4 Розробка контрольного зразку з фіксованою температурою займання.....	32
Висновки за розділом 2.....	37
РОЗДІЛ 3 ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ЗАЙМАННЯ ВУГІЛЬНИХ СУМІШЕЙ.....	38
3.1 Двокомпонентні вугільні суміші у рівному співвідношенні.....	38
3.2 Двокомпонентні вугільні суміші у різному співвідношенні.....	44
3.3 Багатоконпонентні вугільні суміші.....	53
Висновки за розділом 3.....	60
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ШВИДКОСТІ НАГРІВУ І СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ ВУГІЛЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ЙОГО ЗАЙМАННЯ	61

4.1 Дослідження якості вугільних зразків	62
4.2 Визначення кінетичних параметрів	68
Висновки за розділом 4	77
РОЗДІЛ 5 ЗВ'ЯЗОК ТЕМПЕРАТУРИ ЗАЙМАННЯ З	
ПОКАЗНИКАМИ СКЛАДУ, БУДОВИ ТА ЯКОСТІ ВУГІЛЛЯ.	
ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ЕКОНОМІЧНА	
ЕФЕКТИВНІСТЬ	
5.1 Зв'язок температури займання з показниками складу, будови та якості вугілля	79
5.2 Практичне використання показника температури займання	85
5.3 Економічна ефективність роботи	97
Висновки за розділом 5	99
ВИСНОВКИ	101
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	103

ВСТУП

Закономірне та безперервне включення України до світового розподілу праці призводить до збільшення в шихтах коксохімічних підприємств України частки імпортного вугілля.

Через це частка українського вугілля протягом останніх років безперервно знижується, і в 2019 році склала ~25 %, відповідно імпортна складова сировинної бази коксування зросла до ~75 %.

Необхідно зазначити, що постачання закордонного вугілля внаслідок значної відстані транспортування є досить тривалими (декілька місяців), включаючи довге перевезення водним або залізничним транспортом, зберігання на місці видобутку, у портах, перевалочних станціях тощо.

У результаті багатьох вантажних операцій вугілля може змішуватися з іншими марками, тим самим погіршуючи свою технологічну цінність. Використання таких сумішей негативно позначається на якості отриманого доменного коксу, призводячи до підвищення його витрати в доменному процесі.

Виходячи з викладеного, виникла потреба в розробці експрес-методу оцінки марочної належності вугілля, що надходить на коксохімічні підприємства України або зберігається на перевалочних пунктах для його подальшого перевезення.

РОЗДІЛ 1

ЕКСПРЕС-МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ЯКОСТІ ВУГІЛЛЯ

Вихід і якість коксу, а також вихід хімічних продуктів коксування в значній мірі залежать від властивостей сировини, що переробляється (вугілля і вугільних шихт), в зв'язку з чим контроль якості вугілля, що надходить на переробку, має велике значення [1–8]. Не менш важливим є контроль якості вугілля при використанні технологій безперервного виробництва коксу [9–14] або при його спалюванні в різноманітних енергетичних установках.

Контроль якості вугілля на коксохімічному підприємстві здійснюється відповідно до розділу XXII Правил технічної експлуатації [15]. Схема лабораторного контролю, яка включає відбір і підготовку проб, реалізуються відділом технічного контролю підприємства (ВТК). Якість вугілля визначається шляхом аналізу відібраних представницьких проб в лабораторії підприємства.

Стандарт ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація» [16] поширюється на неокиснене буре, кам'яне вугілля і антрацит України і встановлює його марочну належність на підставі характерних загальних ознак, що відображають генетичні особливості і основні технологічні характеристики.

Залежно від значень середнього довільного показника відбиття вітриніту $R_{o,r}$, виходу летких речовин V^{daf} , товщини пластичного шару y , індексу Рога RI , вищої теплоти згоряння на сухий беззольний Q_s^{daf} або вологий беззольний Q_s^{af} стан вугілля України ділять на марки відповідно до табл. 1.1 [16].

ДСТУ 7724:2015 «Вугілля кам'яне для коксування. Технічні умови» [17] поширюється на кам'яне вугілля марок ДГ, Г, ГЖП, ГЖ, Ж, К, ПС і П, встановлені ДСТУ 3472:2015 [16], які використовуються на підприємствах коксохімічної промисловості.

У табл. 1.2 наведені норми показників V^{daf} , y і R_0 для вугілля окремих марок згідно ДСТУ 7724:2015 [17].

Таблиця 1.1 – Класифікація вугілля України

Вид вугілля	Позначення		Класифікаційні показники					Вища теплота згоряння на сухий беззолний стан, Q^{daf}_s , МДж/кг
	Марка	Група	Середній довільний показник відбиття вітриніту, $R_{o,r}$, %	Вихід легких речовин на сухий беззолний стан, V^{daf} , %	Товщина пластичного шару, Y , мм	Індекс Рога, RI , од.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Буре	Буре	Б		Менш 0,4	От 50 до 70 включ.	–	–	Менш 24*
Кам'яне	Довгополум'яне	Д		Від 0,4 до 0,59 включ.	Від 35 до 50 включ.	Менш 6	–	–
	Довгополум'яне газове	ДГ		Від 0,5 до 0,69 включ.	Від 35 до 44 включ.	Від 6 до 9 включ.	–	–
	Газове	Г	Г1	Від 0,6 до 0,69 включ.	Від 38 до 44 включ.	Від 10 до 16 включ.	–	–
	Газове	Г	Г2	Від 0,7 до 0,79 включ.	Від 36 до 42 включ.	Від 10 до 24 включ.	–	–

Продовження табл. 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Газове жирне піснувате	ГЖП**		Від 0,8 до 0,89 вклюд.	Від 33 до 39 вклюд.	Від 10 до 16 вклюд.	–	–
	Газове жирне	ГЖ		Від 0,8 до 0,89 вклюд.	Від 33 до 38 вклюд.	17 і більше	–	–
	Жирне	Ж		Від 0,9 до 1,19 вклюд.	Від 28 до 36 вклюд.	17 і більше	–	–
	Коксівне	К	К1	Від 1,04 до 1,19 вклюд.	Від 28 до 30 вклюд.	Від 13 до 16 вклюд.	–	–
	Коксівне	К	К2	Від 1,2 до 1,49 вклюд.	Від 18 до 28 вклюд.	Від 13 до 28 вклюд.	–	–
	Піснувате спікливе	ПС		Від 1,5 до 1,69 вклюд.	Від 14 до 22 вклюд.	Від 6 до 12 вклюд.	Від 13 до 50 вклюд.	–
	Пісне	П		Від 1,7 до 2,59 вклюд.	Від 8 до 18*** вклюд.	Менш 6	Менш 13	Від 35,2 до 36,5 вклюд.
Антрацит	Антрацит	А		Від 2,6 до 6,00 вклюд.	Менш 8	–	–	Від 33,1 до 35,2

* Вища теплота згоряння наведена на вологий беззолний стан, $Q_{d,s}^{df}$

**Вугілля зі значенням середнього довільного показника відбиття вітриніту від 0,9 до 0,99 % і товщиною пластичного шару від 10 до 16 мм відносяться до марки ГЖП

*** При виході легких речовин на сухий беззолний стан r^{def} менш 8 % і теплоті згоряння 35,2 МДж/кг і більше вугілля відносяться до марки П.

Таблиця 1.2 – Норми показників якості вугілля для коксування

Показник	Значення для марки, групи									
	ДГ	Г		ГЖП	ГЖ	Ж	К		ПС	П
		Г1	Г2				К1	К2		
$V^{daf}, \%$										
Не більше	44	44	44	39	38	36	30	28	22	–
Не менше	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10
$y, \text{мм}$	6	10	10	10	17	17	13	13	6	–
$R_{0,r}, \%$	0,5– 0,69	0,6– 0,79	0,6– 0,79	0,8– 0,89	0,8– 0,89	0,9– 1,19	1,04– 1,19	1,2– 1,49	1,5– 1,69	1,7– 2,59

Норми показників якості кам'яного вугілля, антрациту і продуктів їх переробки, призначених для енергетичного використання, наведені в ДСТУ 4083–2002 «Вугілля кам'яне та антрацит для пиловидного спалювання на теплових електростанціях. Технічні умови» [18].

Вугілля для пиловидного спалювання на теплових електростанціях ділиться на чотири категорії в залежності від показників якості. Нижня теплота згоряння на робочий стан Q'_i повинна бути рівною МДж/кг (ккал/кг):

Для вугілля першої категорії якості не менше:

Марок Д, ДГ, Г, Ж, К, ПС 20,097 (4800)

Марок П, А 21,772 (5200)

Для вугілля другої категорії якості:

Марок Д, ДГ, Г, Ж, К, ПС від 17,585 (4200) до 20,097 (4800)

Марок П, А від 20,097 (4800) до 21,772 (5200)

Для вугілля третьої категорії якості (промпродукт всіх марок):

Не менш ніж 16,747 (4000)

Для вугілля четвертої категорії якості (шлам всіх марок):

Не менш ніж 12,560 (3000).

При цьому загальна волога на робочий стан палива W_t повинна бути не більше:

Для вугілля першої та другої категорій якості:

Марки Д	14,0 %
Марок ДГ, Г, Ж, К, ПС	12,0 %
Марок П, А	10,0 %.
Для вугілля третьої категорії якості (промпродукт всіх марок)	9,0 %
Для вугілля четвертої категорії якості (шлам)	18,0 %.

Для вугілля першої та другої категорій марок ДГ, Г Західного Донбасу, через його високу конституційну вологу [19] як виняток, загальна волога на робочий стан палива може бути не більше 16,0 %.

Крім того, в Україні діють Методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу [20].

У цих рекомендаціях регламентовані питання, що стосуються приймання, зберігання і підготовки до коксування вугілля різного ступеня окиснення.

Якщо показник окиснення вугілля, визначений згідно [21], складає $\Delta t < 6$ °С, вугілля вважається неокисненим і може використовуватися при виробництві коксу без обмежень.

Якщо показник окиснення вугілля становить $\Delta t \geq 6$ °С, а показник його спікливості (товщина пластичного шару) не нижче нижньої межі, встановленої для відповідної марки, вугілля вважається частково окисненим. Це вугілля може бути використане у вугільній шихті в кількості не більше 10–15 %.

Якщо показник окиснення вугілля становить $\Delta t \geq 6$ °С, а величина показника його спікливості менше нижньої межі, встановленої для цієї марки, то вугілля вважається сильно окисненим. Таке вугілля не підлягає тривалому зберігання на складі і має, без затримки, використовуватися у вугільній шихті в кількості не більше 5 %.

У зв'язку з вищенаведеним, лабораторії на коксохімічних підприємствах і теплових електростанціях повинні мати обладнання, що дозволяє встановити марочну належність, категорію якості, а також ступінь окиснення вугілля.

Виходячи з цього, стає актуальним питання щодо підбору методу, що дозволяє прогнозувати марочну належність вугілля за якомога менший час.

1.1 Встановлення марочної належності вугілля за показником оптичної густини діметилсульфоксидного екстракту

Відомо, що для вивчення речовинного складу і будови органічної маси вугілля різних марок використовують методи їх екстрагування різними розчинниками [22–29].

До таких методів відноситься розроблений в ДП «УХІН» спосіб встановлення марочної приналежності вугілля за показником оптичної густини (D) діметилсульфоксидного екстракту [30–33].

Суть методу полягає в наступному. Наважку вугілля або суміші вугілля масою ~ 2 г в аналітичному подрібненні вміщують в пробірку для центрифугування, додають піпеткою 5 см^3 діметилсульфоксиду (ДМСО) і ретельно перемішують.

Пробірку витримують протягом 15 хв при кімнатній температурі, перемішуючи через кожні 5 хв скляною паличкою.

Після закінчення зазначеного часу пробірку розміщують в гнізді центрифуги (попередньо додавши до суспензії $0,2 \text{ см}^3$ розчину поліакриламід) і центрифугують протягом 15 хв при частоті обертання не менше 7000 хв^{-1} .

Потім пробірку виймають, а екстракт фотометрують по відношенню до чистого ДМСО при довжині хвилі $\lambda=540 \text{ нм}$ в кюветі з товщиною поглинаючого шару $l=3 \text{ мм}$ і визначають значення оптичної густини (D) екстракту.

Були досліджені 64 проби вугілля різних марок Донбасу та інших країн, для яких визначали показники D , R_0 , V^{daf} , y , а також елементного складу [34, 35].

Обробка методом найменших квадратів дозволила отримати опис взаємозв'язку між R_0 і D у вигляді полінома 3-го порядку:

$$R_0 = -1,630D^3 + 1,129D^2 - 3,505D + 1,750, \quad (1.1)$$

з коефіцієнтом парної кореляції $r = 0,93$.

Величина коефіцієнту детермінації ($D=86,5$ %) свідчить про тісний зв'язок між величинами R_0 і D ; частка впливу інших факторів на R_0 не перевищує 13,5 %.

На нашу думку, така тісна залежність цілком закономірна. Справа в тому, що показник R_0 характеризує, в першу чергу, кількість циклічно полімеризованого вуглецю, а D – нерегулярну частину ОМВ, тобто дані показники повинні бути різноспрямовані.

Дійсно, з ростом показника D відбувається зниження показника R_0 і навпаки.

Взаємозв'язок іншого класифікаційного параметра – виходу легких речовин (V^{daf}), що характеризує термічну стійкість ОМВ, з показником оптичної густини вугільних екстрактів принципово подібний до залежності $R_0=f(D)$.

Залежність показника V^{daf} від D також описується рівнянням регресії 3-го ступеня:

$$V^{daf} = 37,53D^3 - 100,72D^2 + 90,98D + 10,36, \quad (1.2)$$

з коефіцієнтами парної кореляції $r = 0,92$ і детермінації $D = 84,6$ %.

Вивчали також взаємозв'язок між товщиною пластичного шару (y) і показником D , в результаті чого було розроблено рівняння (1.3):

$$y = 56,06D^3 + 172,196D^2 + 134,08D - 2,92, \quad (1.3)$$

з коефіцієнтами парної кореляції $r = 0,71$ і детермінації $D = 50,4 \%$.

Кількісний вміст вуглецю, водню, кисню та інших елементів поряд з розрахунком атомних відносин H/C , O/C і H/O – джерела важливої інформації щодо особливості складу і будови ОМВ.

Як відомо, з ростом ступеня метаморфізму кам'яного вугілля в ньому закономірно зростає вміст вуглецю і зменшується вміст кисню. Зміна елементного складу особливо помітна при використанні атомного співвідношення O/C . Математично-статистична обробка експериментальних даних виявила наявність тісної кореляції між атомним співвідношенням O/C і величиною D [35]:

$$\frac{O}{C} = 0,16D^3 - 0,334D^2 + 0,225D + 0,0060; r = 0,89; D = 79 \%. \quad (1.4)$$

Таким чином встановлено досить тісні взаємозв'язки між показником D і деякими показниками складу і властивостей вугілля, величина яких обумовлена процесами перетворення органічної маси вугілля в ході метаморфізму.

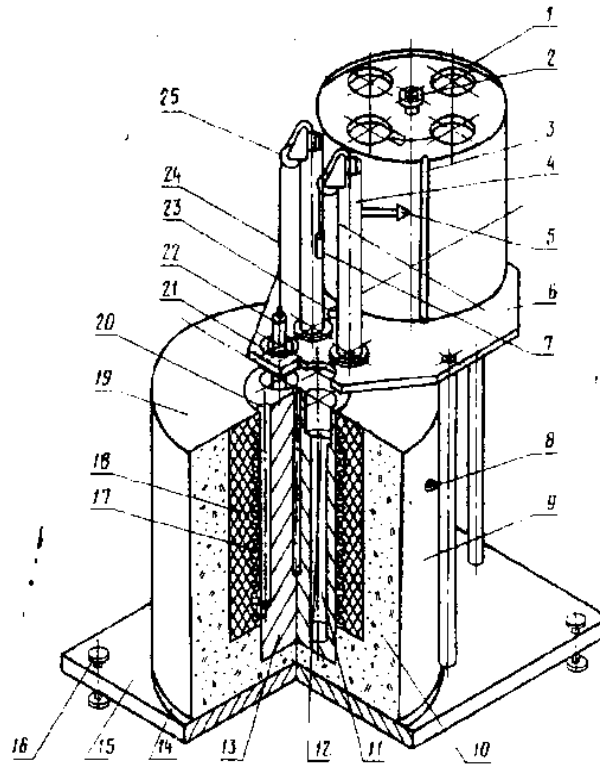
Необхідно зазначити, що метод досить складний в апаратурному оформленні, а одержані значення не відображають всього різноманіття властивостей вугілля різного ступеня метаморфізму.

1.2 Пришвидшений метод визначення ділатометричних показників

Ділатометр конструкції ІГК-ДМетІ [36] дозволяє одночасно аналізувати дві паралельні проби. Дослід триває близько 15 хв. В результаті отримують криву спучування, з якої знаходять три основні показники: індекс спучування (I_B), період нагріву до початку спучування (Π_H) і період спучування (Π_B). Згідно [37] ці три

показника відображають природні властивості вугілля і за їх допомогою можна характеризувати особливості перетворень ОМВ при його нагріві, що важливо для правильного складання вугільних шихт для коксування.

Схема обладнання наведена на рис. 1.1.



- 1 – барабан; 2 – гайка для кріплення барабана; 3 – затиск для паперу; 4 – напрямна трубка; 5 – перо; 6 – плита; 7 – вантаж; 8 – клема; 9 – корпус печі; 10 – теплоізоляція; 11 – трубка для завантаження вугілля; 12 – контрольне обмежувальне кільце; 13 – нагрівальний блок; 14 – дно печі; 15 – плита; 16 – установочний гвинт; 17 – спіраль із ніхрома; 18 - кераміка для спіралі; 19 – кришка печі; 20 – отвір для термопар; 21 – тримач трубки; 22 – штемпель; 23 – рівень; 24 – нитка; 25 – блок.

Рис. 1.1 – Дилатометр ІГК-ДМетІ

Авторами [37] була запропонована схема, що дозволяє за даними дослідження вугілля в приладі ПК-ДМетІ визначати марочну приналежність вугілля. Відповідно до цієї схеми, вугілля, яке спучується при 470 °С ($I_g > 0$) відноситься до середньої стадії метаморфізму (марки Г, Ж і К), тоді як вугілля, яке не виявляє спучування при вказаній температурі, може відноситися або до піснатового спікливого або до пісного вугілля. Якщо вугілля має за температури 470 °С $I_g > 0$ та показник періоду спучування $P_g < 300$ с, то його слід віднести до марки Г. У тому ж випадку, коли показник періоду спучування перевищує 300 хв, вугілля в залежності від величини індексу спучування відноситься або до жирного ($I_g > 70$ мм), або до коксівного ($I_g < 70$ мм). Для встановлення марки вугілля більш високого ступеня метаморфізму ($I_g = 0$ за температурою 470 °С), воно повинно проходити випробування за більш високої температури. Якщо за температури випробування 600 °С вугілля спучується, то воно повинно бути віднесено до технологічної групи ПС 6¹ марки ПС. Якщо ж вугілля не спучується і за 600 °С, то для визначення марки необхідно його випробувати за температури 800 °С. Вугілля, що має величину індексу спучування за 800 °С $I_g > 35$ мм, відноситься до технологічної групи ПС (з $y = 0$ мм) марки ПС, а при $I_g < 35$ мм – до вугілля марки П групи П1 (I_g до 4 мм) або П2 (I_g до 35 мм).

Недоліками даного методу є в першу чергу відсутність математичних залежностей, що дозволяють прогнозувати основні показники якості (R_0 , y , V^{daf} і ін.) вугілля, складність в підборі температур (470, 600 або 800 °С) для визначення марочної приналежності, а також той факт, що основні дослідження на цьому приладі були виконані більш ніж 40 років тому на вугіллі переважно Донецького басейну і з використанням існуючої на той період нормативної документації в галузі класифікації вугілля.

¹ Автори роботи [43] використовували діючу на той час класифікацію.

1.3 Індекс вільного спучування

Індекс вільного спучування (*FSI*) – показник спікливості вугілля, який визначається за контуром нелеткого залишку, отриманого при швидкому нагріванні вугілля в тиглі до певної температури у встановлених стандартом умовах, шляхом порівняння контуру залишку з контурами стандартних зразків.

Індекс вільного спучування входить до числа основних параметрів Міжнародної системи кодифікації вугілля середнього і високого рангів, а також був прийнятий як додатковий параметр в класифікації за ГОСТ 25543–88 [38].

Методика визначення індексу вільного спучування вугілля викладена в ISO 501–81 [39]. Згідно [40], метод вільного спучування дозволяє розрізнити за спікливістю вугілля, яке важко або неможливо розділити за товщиною пластичного шару. Наприклад, вугілля з y нижче 6 мм може мати значення *FSI* от 0 до 1 ½, а вугілля з $y=6$ мм може мати значення *FSI* до 4.

Індекс вільного спучування більш чітко диференціює вугілля зі зниженою спікливістю, але для добре спіклого вугілля втрачає чутливість і залишається на рівні максимальних величин (*FSI*=8–9). Індекс вільного спучування змінюється зі стадією метаморфізму, досягаючи максимуму при $R_0=1,1–1,4$ %, та істотно залежить від петрографічного складу, знижуючись при збільшенні вмісту інертиніту і ліптиніту. Більш високі значення показника *FSI* характерні для більш відновленого вугілля.

1.4 Метод прикоксовування вугілля

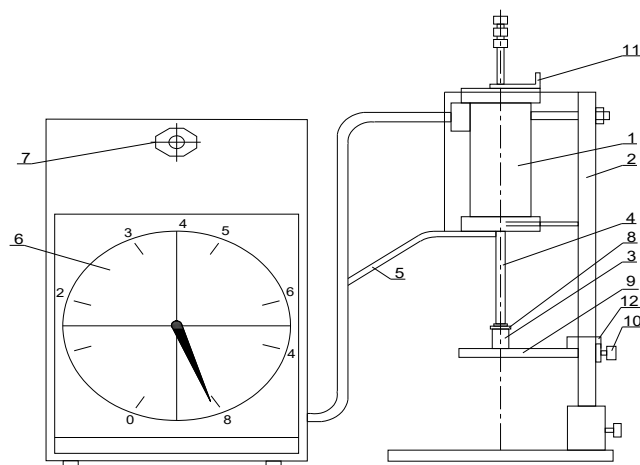
В роботі [41] був використаний метод прикоксовування вугілля до нагрітого стрижня [42, 43], який був модифікований таким чином, щоб його можна було використовувати для оперативного контролю вугілля, яке надходить на вуглепереробні підприємства.

Суть методу полягає в наступному. Проба вугілля крупністю менше 1,6 мм ретельно переміщується і завантажується в металевий стакан (3) з внутрішнім діаметром 38 мм і висотою 50 мм. Маса проби становить приблизно 60 г. Стакан з завантаженим вугіллям кладеться на підставку (9). Стрижень, виготовлений зі сталі Х18Н9Т, діаметром 8 мм (4), вводиться в попередньо нагріту електропіч (1) і закріплюється фіксатором (11).

Нагрітий до температури 825 °С стрижень після видалення фіксатора опускається у вугільну наважку на 5 хвилин, після чого стакан опускається донизу, а стрижень з прикоксом звільняється.

У складі використаного устаткування є вимірювач висоти полум'я, яке утворюється при горінні летких речовин за розкладання органічної маси вугілля, час горіння яких вимірюється секундоміром.

Схема устаткування наведена на рис. 1.2.



1 – електропіч; 2 – штатив; 3 – завантажувальний стакан; 4 – стрижень (діаметр 8 мм); 5 – термопара; 6 – потенціометр; 7 – автотрансформатор; 8 – проба вугілля; 9 – підставка; 10 – гвинт; 11 – фіксатор; 12 – обмежувач.

Рис. 1.2 – Устаткування для модифікованого комплексного методу прикоксовування

При цьому визначаються наступні показники:

P – маса зв’язаного полішарового залишку термодеструкції вугілля, що включає шари різного ступеня деструкції, г;

VG – час горіння летких продуктів розкладання органічної маси вугілля, які виділяються при термодеструкції вугілля в процесі формування полішарового залишку, с;

VP – максимальна висота полум’я, яке утворюється при горінні летких речовин, мм;

UC – відносний показник зусилля зриву полішару зі стрижня, від. од.

Методом найменших квадратів були отримані наступні математичні залежності:

$$V^{daf} = 0,3614VG + 15,1270; r = 0,95; \quad (1.6)$$

$$y = 8,4556P - 2,8548; r = 0,97; \quad (1.7)$$

$$RI = 1,0338UC + 5,3405; r = 0,96, \quad (1.8)$$

де V^{daf} – вихід летких речовин, %;

y – товщина пластичного шару, мм;

RI – спіклива здатність за Рога, од.

Інтервали зміни зазначених показників для вугілля різного ступеня метаморфізму наведені в табл. 1.3.

Необхідно зазначити наявність «прогалин» в інтервалах зміни показників, які визначаються цим методом. Зокрема, при підвищенні ступеня метаморфізму вугілля від марки «ДГ» до «Г» і від «Г» до «Ж» відсутнє вугілля з величинами P , рівними 1,5–2,2 г і 2,6–3,2 г відповідно, а також має місце перехрещення інтервалів значень окремих показників для вугілля різних марок.

Таблиця 1.3 – Інтервали зміни показників

Марка вугілля	<i>П</i> , г	<i>ВГ</i> , с	<i>ВП</i> , мм	<i>УС</i> , від. од.
ДГ	0,5–1,5	40–68	40–52	20–36
Г	2,2–2,6	40–65	45–55	30–40
Ж	3,2–3,8	42–55	48–60	60–80
К	2,5–3,2	10–25	20–30	40–60
ПС	1,6–2,5	5–16	2–10	30–40
П	0–1,2	0–5	0–5	0

Крім того, розроблені інтервали зміни показників *П*, *ВГ*, *ВП* і *УС* в залежності від ступеня метаморфізму є малоінформативними в зв'язку з введенням в дію нової класифікації вугілля України з додатковими марками вугілля («ГЖП» і «ГЖ»).

1.5 Безконтактний лазерний аналіз

Непряма характеристика термостійкості вугілля, що визначається особливостями горіння летких речовин, може бути здійснена лазерним променем при нагріванні вугілля, що дозволяє виконати безконтактний аналіз.

Особливість лазерного нагріву вугілля полягає в тому, що реакції можуть бути викликані в основному резонансним збудженням коливальних ступенів свободи молекул. У роботах [41, 44] застосовували вуглекислотний газовий лазер безперервної дії (ЛГН-704); довжина хвилі випромінювання 10,6 мкм. При попаданні променя на поверхню вугільної проби (крупність менше 1,6 мм) відбувається виділення летких речовин, потім їх займання, а потім в місці контакту лазерного променя утворюється шар напівкоксу, який розсіює ІЧ-випромінювання, і горіння летких речовин припиняється.

Відповідно до теорії горіння твердого палива стадія формування летких продуктів розпаду завжди передує стадії горіння вуглецевого залишку, тобто займання більшості твердих палив починається в газовій фазі [45]. Таким чином, характер горіння летких продуктів безпосередньо пов'язаний з особливостями термічної деструкції органічної маси вугілля.

В експерименті визначали час від моменту наведення лазерного променя на вугілля до початку займання летких речовин $ДВ$ (с), який головним чином залежить від теплоємності вугілля (швидкості його розігріву). Час горіння летких речовин $ВГЛ$ (с) залежить в основному від виходу летких продуктів деструкції, який є важливим класифікаційним параметром вугілля. Максимальна висота полум'я $ВПЛ$ (мм) може певною мірою визначатися величиною максимуму на диференціальній кривій газовиділення з вугілля [46, 47]; при цьому накладається ефект, пов'язаний з утворенням смолистих речовин розкладу рідкої фази вугільної пластичної маси.

У табл. 1.4 наведені дані досліджень пластових проб вугілля різного ступеня метаморфізму марок ДГ, Г, Ж, К і ПС.

Таблиця 1.4 – Показники лазерної деструкції

Марка	$V^{daf}, \%$	$ДВ, с$	$ВГЛ, с$	$ВПЛ, мм$
ДГ	44,7	24	31	30
Г	34,9	20	25	31
Ж	34,0	17	22	36
К	26,8	12	14	18
ПС	19,0	6	7	9

Аналіз даних таблиці показує, що показник часу до початку займання летких речовин зменшується зі збільшенням ступеня метаморфізму вугілля (від 24 до 6 с).

Це може бути пов'язано зі зменшенням теплоємності вугілля в цьому ряду [48, 49], внаслідок чого забезпечується більш швидкий прогрів лазерним променем проби високометаморфізованного вугілля.

Час горіння летких речовин зменшується (від 31 до 7 с) зі зменшенням виходу летких речовин з дослідженого вугілля. Показник максимальної висоти полум'я, що утворюється при горінні летких речовин, має невеликий максимум для жирного вугілля. Це може бути пов'язане з більш інтенсивним виділенням смолистих речовин при розкладанні пластичної маси добре спікливого вугілля. Таким чином, на думку авторів методу, показники лазерної деструкції вугілля дають можливість оцінити його термостійкість та уточнити властивості вугілля різних марок при його класифікації за досить невеликий час.

З нашої точки зору ці показники досить суб'єктивні і внаслідок цього не можуть повною мірою використовуватися для прогнозу якості вугілля.

Класичні методи, що застосовуються для вивчення складу, будови і властивостей органічної маси вугілля, все більш успішно доповнюються сучасними фізичними методами, в тому числі спектральними. До цих методів відносять інфрачервону спектроскопію (ІЧС), електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), ядерний магнітний резонанс (ЯМР) і рентгеноструктурний аналіз (РСА) [50–62].

Однак, на жаль, необхідно відзначити, що прогноз основних показників якості вугілля, заснований на використанні методів ІЧС, ЕПР, ЯМР і РСА, в даний час не знайшов застосування на вуглепереробних підприємствах внаслідок складності апаратного оформлення, а також відсутності нормативної документації і кваліфікованого персоналу.

В цілому, за підсумками цього огляду можна зробити висновок, що в даний час відсутні методи, які дозволяють досить швидко оцінити якість вугілля за одним або кількома класифікаційними показниками [63].

З урахуванням викладеного, викликає інтерес пошук альтернативних показників, на підставі яких можливо розробити математичні та графічні залежності, що дозволять прогнозувати як класифікаційні (R_0 , V^{daf} , y , Q^{daf}_s , RI) показники якості вугілля, так і інші його властивості (HGI , C^{daf} , H^{daf} , O^{daf}_d тощо).

На нашу думку, таким показником може бути температура займання вугілля (t_{36}), що визначається при оцінці окиснення вугілля за ДСТУ 7611:2014 [21]. Метод має такі переваги як простота в апаратурному оформленні, експресність, відсутність суб'єктивності при визначенні показників, наявність на більшості коксохімічних підприємств України.

Висновки за розділом 1

1. Лабораторії на коксохімічних підприємствах і теплових електростанціях повинні мати обладнання, що дозволяє встановити марочну належність, категорію якості, а також ступінь окиснення вугілля, яке надходить на ці підприємства на переробку. Виходячи з цього, стає актуальним питання щодо підбору методу, який дозволить прогнозувати класифікаційні показники якості вугілля за якомога менший час.

2. Встановлено, що в даний час відсутні методи, які дозволяють досить швидко і надійно прогнозувати один або кілька класифікаційних показників вугілля.

3. На нашу думку, таким показником може стати температура займання вугілля (t_{36}), що визначається при оцінці його окиснення згідно ДСТУ 7611:2014.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкт і предмет дослідження

Об'єкт дослідження: процеси, які відбуваються при визначенні температури займання вугілля різного ступеня метаморфізму в стандартизованому устаткуванні.

Предмет дослідження: вугілля різної стадії метаморфізму та вугільні суміші.

2.2 Використані стандартизовані методи дослідження

У монографії присутні посилання на наступні стандартизовані методи дослідження вугілля [21, 39, 64–78]:

- ДСТУ 3528–97 (ISO 334–92) Паливо тверде мінеральне. Визначення загальної сірки. Метод Ешка;
- ДСТУ 7600:2014 (ISO 502:1982, MOD) Вугілля кам'яне. Визначення коксівності методом Грей-Кінга;
- ДСТУ 7611:2014 Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення та ступеня окиснення;
- ДСТУ 7722:2015 Вугілля кам'яне. Метод визначення пластометричних показників;
- ДСТУ 7723:2015 Вугілля кам'яне. Визначення індексу спікання методом Рога;
- ISO 333–83 Паливо тверде мінеральне. Методи визначення азоту;
- ISO 349–75 Вугілля кам'яне. Метод визначення дилатометричних показників в приладі Одібера-Арну;

- ISO 501–81 Вугілля. Метод визначення показника спучування в тиглі;
- ISO 562:2010 Hard coal and coke – Determination of volatile matter;
- ISO 589–81 Паливо тверде мінеральне. Методи визначення вологи;
- ISO 625–96 Паливо тверде мінеральне. Методи визначення вуглецю і водню;
- ISO 1171–81 Паливо тверде мінеральне. Методи визначення зольності;
- ISO 1994–76 Паливо тверде мінеральне. Методи визначення кисню;
- ISO 5074–80 Вугілля кам'яне. Метод визначення коефіцієнта розмолотості за Хардгровом;
- ISO 10329:2009 Hard coal. Determination of plastic properties. Gieseler plastometer method;
- ГОСТ 9414.3–93 Вугілля кам'яне та антрацит. Методи петрографічного аналізу;
- ГОСТ 12113–94 Вугілля буре, кам'яне, антрацит, тверді розсіяні органічні речовини і вуглецеві матеріали. Метод визначення показників відбиття/

2.3 Визначення температури займання згідно ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення та ступеня окиснення». Теоретичні основи займання

Суть методу полягає у вимірюванні температур займання випробуваного, відновленого (неокисненого) і окисненого вугілля та розрахунку за отриманими даними показників окиснення Δt і ступеня окиснення d_o .

Окиснення вугілля (Δt , °C) – різниця між температурою займання відновленого (неокисненого) і досліджуваного вугілля – розраховують за формулою:

$$\Delta t = t_{3B} - t_3, \quad (2.1)$$

де t_{3B} – температура займання відновленого вугілля, °С;

t_3 – температура займання дослідженого вугілля, °С.

Ступінь окиснення вугілля (d_0 , %) у відсотках обчислюють за формулою:

$$d_0 = \frac{t_{3B} - t_3}{t_{3B} - t_{30}} \cdot 100, \quad (2.2)$$

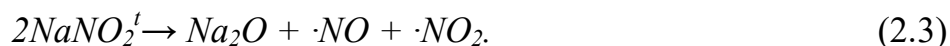
де t_{30} – температура займання окисненого вугілля, °С.

Для визначення температури займання неокисненого (відновленого) вугілля (t_{3B}) змішують 0,5 г вугілля з 0,25 г нітриту натрію і 0,0125 г бензидину; температури займання досліджуваного вугілля (t_3) – 0,5 г вугілля з 0,25 г нітриту натрію; температури займання окисненого вугілля (t_{30}) – 2,0 г вугілля змішують з 1,0 см³ перекису водню (30 %), після чого витримують суміш протягом 24 годин в темному місці до повного висушування. Від отриманої суміші відбирають наважку масою 0,5 г і змішують з 0,25 г нітриту натрію.

Використання нітриту натрію, який змішується з наважкою вугілля і спільно з ним нагрівається, забезпечує після досягнення певної температури нагріву суміші бурхливу реакцію окиснення зразка вугілля, що супроводжується появою полум'я. Температура, за якої з'являється полум'я, приймається за температуру займання досліджуваного вугілля.

Відомо, що при нагріванні кам'яного вугілля без доступу повітря відбуваються складні термохімічні процеси, характер яких залежить як від складу і будови органічної маси вугілля, так і від умов нагрівання. У початковій стадії (до температури 350–400 °С) в більшій мірі протікають процеси розпаду органічної маси вугілля, що супроводжуються утворенням води, різних кисневмісних газів, низькомолекулярних вуглеводнів [48]. Використання нітриту натрію як

окиснювача вугілля в даному методі засновано на його здатності плавитися при температурі 271 °С і при подальшому нагріванні розкладатися за наступною схемою [79, 80]:



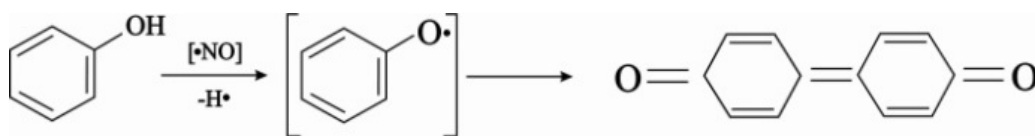
На нашу думку, поява в суміші з вугіллям реакційноздатних вільних радикалів $\cdot NO$ і $\cdot NO_2$ (продуктів розкладу нітриту натрію) викликає розвиток процесів окиснення продуктів термічної деструкції вугілля, що протікають за ланцюговим вільнорадикальним механізмом [78, 81]. Первинними продуктами окиснення речовин вугілля є пероксиди, при розпаді яких утворюються нові вільні радикали, внаслідок чого звичайна термічна деструкція вугілля в присутності нітриту натрію переростає в термоокиснювальну деструкцію [81, 82]. Процес стає автокаталітичним. Розвиваються численні екзотермічні реакції розкладу пероксидів і взаємодії радикалів, що призводять до виділення значної кількості тепла. Зразок вугілля швидко розігрівається та відбувається його займання. Температура займання вугілля окремих марок різна, також вона залежить від ступеня його окиснення.

Більш точно цей процес можна представити наступним чином. Як відомо, макромолекули вугілля містять у своїй структурі поряд з поліциклічними ароматичними ядрами метильні і метиленові групи, функціональні групи (карбонільні і фенольні), рідше зустрічаються вторинні і третинні атоми нітрогену. Всі ці функціональні групи здатні активно взаємодіяти з радикалами $\cdot NO$ і $\cdot NO_2$ – продуктами термічного розкладу нітриту натрію. При цьому відбуваються різноманітні реакції розкладу речовин вугілля, конденсації утворених фрагментів, окиснення і диспропорціонування.

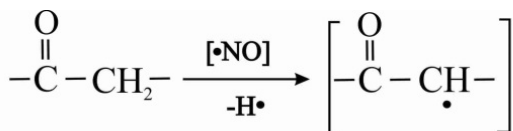
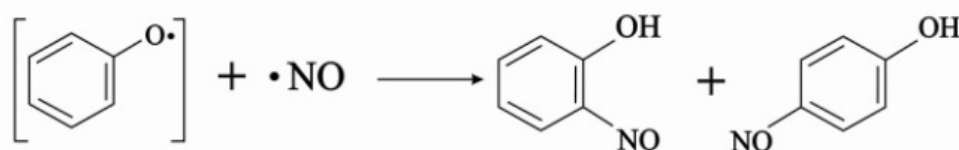
Найбільш легко з зазначеними радикалами реагують фенольні фрагменти макромолекул вугілля. Атака радикалів відбувається з відривом атома водню від

гідроксилу, що призводить до утворення стабільного фенокси-радикала. Останній може димеризуватися або давати продукти заміщення атомів водню в ароматичному кільці на нітро- або нітрозогрупи [83].

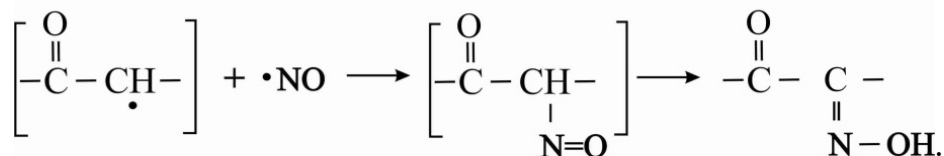
Атака нітрузо-радикалів за метиленовими групами макромолекул вугілля особливо легко відбувається, якщо в α -положенні знаходиться карбонільна група. У цьому випадку спочатку також утворюється радикал, який шляхом приєднання нітрузо-радикала переходить в моноксім



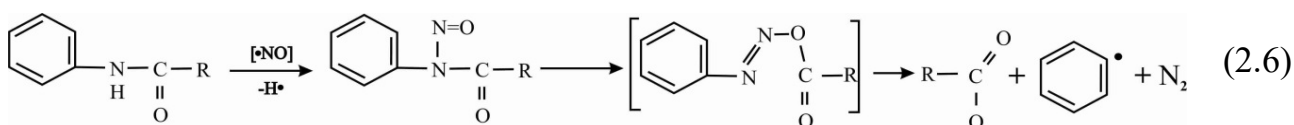
(2.4)



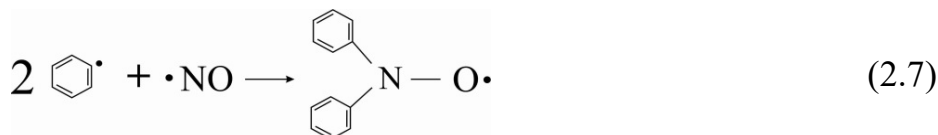
(2.5)



Більш складно протікають реакції радикалів по вторинному атому азоту, що призводить до появи арильних радикалів [84]:



Отримані арильні радикали можуть реагувати з радикалом $\cdot NO$, даючи нове парамагнітне угруповування – дізаміщений нітроксильний радикал:



Утворений в усіх реакціях атомарний водень може рекомбінувати молекули або взаємодіяти з радикалом $\cdot NO_2$ за схемами:



Азотиста кислота в умовах дослідів розкладається, як і нітрит натрію, на радикали $\cdot NO$ і $\cdot NO_2$:

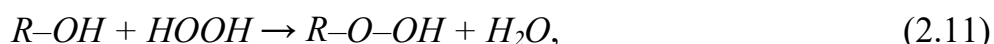


Основними газоподібними продуктами в цьому процесі є: водяна пара, азот, водень, оксиди азоту.

Всі ці та подібні до них реакції є сильно екзотермічними, що призводить до значного розігрівання суміші і до займання вугільного зразка [85, 86].

Для пришвидшеного окиснення вугілля в лабораторії найчастіше використовують перекис водню або азотну кислоту. Доведено, що на першому етапі в результаті впливу зазначених окиснювачів на поверхні вугілля утворюються функціональні групи: карбоксильні і гідроксильні (фенольні та

спиртові) [87, 88]. Більш тривала дія окиснювачів призводить до другого етапу окиснення, при якому гідроксильні групи речовин вугілля утворюють з окиснювачем гідропероксид. Такі реакції за участю 30 % -вого перекису водню протікають за схемою:



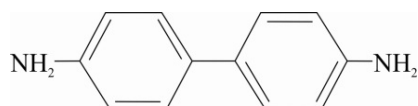
де R – вуглецеві речовини вугілля.

Гідропероксиди, як відомо, дуже нестійкі. При нагріванні, а також у присутності вільних радикалів вони легко розкладаються. Розкладання зазвичай починається гемолітичним розривом зв'язку $O-O$, який є найменш міцним в молекулах гідропероксидів. Енергія зв'язку складає менше 143 кДж/моль [89]:



Можна припустити, що бурхливе розкладання гідроксидів окисненого вугілля починається під впливом внесеного в нього нітриту натрію (точніше – продуктів його розкладання). Це викликає ланцюгові реакції окиснення продуктів деструкції вугілля, що призводять до самозаймання зразка вугілля. Температура займання такого попередньо окисненого перекисом водню вугілля, як правило, найнижча.

Згідно з довідковими даними [90], бензидин (4,4'-діамінодіфеніл, $C_{12}H_{12}N_2$) являє собою білу або злегка жовтувату кристалічну речовину, яка темніє на світлі і в повітрі, важкорозчинну у воді і легко – в спирті й ефірі (2.13). Молекулярна маса бензидину – 184,24 г/моль, температура плавлення 122–125 °С. За своїми хімічними властивостями бензидин є типовим ароматичним аміном [90].



(2.13)

Добавка бензидину, відомого своїми відновними властивостями, в дослідах з визначення ступеня окиснення вугілля зводиться до нейтралізації дії надлишку вільних радикалів в реакційній суміші, що в кінцевому підсумку дозволяє отримувати значення температур займання, наближені до неокисненого вугілля.

Установка для визначення ступеня окиснення вугілля являє собою лабораторний комплекс (рис. 2.1), який складається з електропечі 1, мідного блоку 2, термопар 3, 4, блоку регулювання температури нагріву печі 5, чотирьох комплектів, що складаються з пробірок 6, бюреток 7, склянок 8 і двох лабораторних штативів. Основним елементом установки є електрична піч з мідним блоком, в якій нагрівають зразок вугілля для визначення температури займання.

Для лабораторного визначення показника окиснення і ступеня окиснення використовують аналітичну пробу з розміром частинок вугілля менше 0,2 мм.

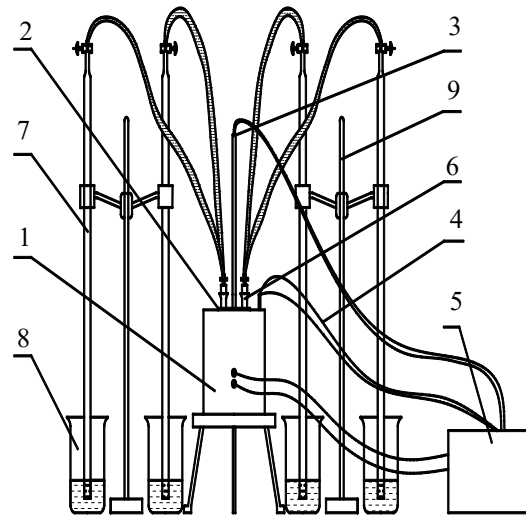
Розбіжність між результатами двох випробувань, проведених у тій самій лабораторії, тим самим оператором, на тому самому апараті, на представницьких порціях, взятих з тієї самої випробної проби за довірчої ймовірності не менше 0,95, не повинна перевищувати значення нормативу контролю збіжності d_2 , наведеного в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Допустима розбіжність

Показник	Збіжність, d_2	Відтворюваність, D_2
Окиснення, Δt , °C	2	3
Ступінь окиснення, d_0 , %	4	6



а



б

1 – електропіч; 2 – мідний блок; 3, 4 – термопари; 5 – блок регулювання температури нагрівання печі; 6 – пробірки; 7 – бюретки; 8 – склянки; 9 – лабораторні штативи.

Рис. 2.1 – Світлина (а) та схема (б) устаткування для визначення окиснення та ступеня окиснення вугілля

Тобто, повинна виконуватися умова:

$$(t_1 - t_2) \leq d_2, \quad (2.14)$$

де t_1 і t_2 – результати паралельних вимірювань температури займання вугілля, °С.

Розбіжність між середніми значеннями результатів двох випробувань, проведених у різних лабораторіях на представницьких порціях, підготовлених з тієї самої проби після останньої стадії її готування, за довірчої ймовірності не менше 0,95 не повинна перевищувати значення нормативу контролю відтворюваності D_2 , в градусах Цельсія, наведеного в табл. 2.1, тобто повинна виконуватись умова:

$$\bar{t}_1 - \bar{t}_2 \leq D_2, \quad (2.15)$$

де $\bar{t}_1; \bar{t}_2$ – середні арифметичні значення результатів вимірювань температури займання вугілля, одержаних в умовах відтворюваності, °С.

За результат випробування беруть середнє арифметичне значення результатів двох визначень, якщо розбіжність не перевищує допустиме значення, умова (2.14). Якщо розбіжність між результатами двох визначень перевищує величину, вказану в табл. 2.1, проводять третє визначення, за якого повинна виконуватися умова:

$$(t_{max} - t_{min}) \leq 1,2d_2, \quad (2.16)$$

де t_{max} і t_{min} – максимальне і мінімальне значення результатів трьох вимірювань температури займання, °С.

Якщо умова (2.16) виконується, то за результат аналізування приймають середнє арифметичне трьох паралельних вимірювань, \bar{t}_1 , °С.

2.4 Розробка контрольного зразку з фіксованою температурою займання

В даний час для визначення показників окиснення (Δt) і ступеня окиснення (d_0) вугілля використовується методика, що заснована на визначенні температур займання відновленого (неокисненого) (t_{38}), окисненого (t_{30}) і досліджуваного (t_3) вугілля [91–93].

Для внутрішнього контролю роботи установки і точності виконання методики необхідний контрольний зразок з фіксованою температурою займання.

Температура займання (самозаймання) – найменша температура горючої речовини, при нагріванні до якої відбувається різке збільшення швидкості

екзотермічних об'ємних реакцій, що приводить до виникнення полум'яного горіння і/або вибуху. Ця температура потрібна для досягнення енергії активації реакції горіння [94].

Вивчення факторів, що впливають на результати випробування, довело, що ступінь подрібнення вугілля, величина наважки і відносна кількість окиснювача в широких межах не впливають на температуру займання. Найважливішим фактором, що впливає на температуру займання, є ступінь метаморфізму вугілля. Діапазон значень температури займання ($t_{зв}$) неокисненого вугілля різних марок наведено в табл. 2.2 [95].

Таблиця 2.2 – Температура займання неокисненого вугілля

Марка	Температура займання, $t_{зв}$, °С
Д	305–315
Г	320–340
Ж	350–360
К	365–370
ПС	375–380
П	390–395

Не спростовуючи наведений діапазон значень, необхідно відзначити, що температура займання неокисненого вугілля може досягати 420 °С.

В.С. Веселовським і Г.Л. Орлеанською [96] встановлено, що температура займання кам'яного вугілля знижується внаслідок його окиснення (рис. 2.2), через що його неможливо використовувати як вихідний матеріал для контрольного зразку.

Аналізуючи графічну залежність, наведену на рис. 2.2, можна констатувати, що зниження температури займання (Δt) в залежності від ступеня метаморфізму вугілля може становити 30–40 °С, однак в практиці роботи ДП «УХІН» відзначалося вугілля і з $\Delta t=52$ °С.

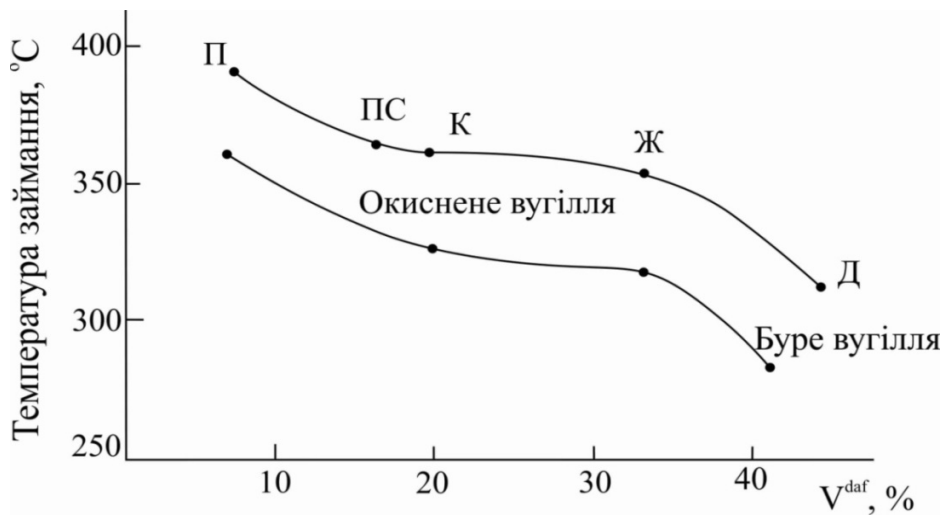


Рис. 2.2 – Зниження температури займання при окисненні вугілля різного ступеня метаморфізму

Виходячи з викладеного, здійснено аналіз органічних вуглецевих речовин на предмет використання їх в якості контрольного зразку, причому головна умова, щоб значення їх температури займання не змінювалися протягом певного проміжку часу.

Досліджені наступні вуглецьвмісні речовини:

1. Активоване вугілля марки ОУ-А, згідно [97];
2. Корольок, отриманий в лабораторних умовах за визначення пластометричних показників [66], з кінцевою температурою нагріву ~ 600 °C;
3. Кокс, отриманий у 5-ти кілограмовій лабораторній печі конструкції ДП «УХІН» [92], з кінцевою температурою нагріву ~ 950 °C;
4. Кокс, отриманий методом ящикового коксування в заводських умовах [90], з кінцевою температурою нагріву ~ 1050 °C;
5. Кокс, отриманий в заводських умовах [15, 99], з кінцевою температурою ~ 1050 °C.

У таблиці 2.3 наведені результати технічного аналізу і температур займання досліджених речовин.

Таблиця 2.3 – Технологічні властивості вуглецевих речовин

№	Речовина	Технічний аналіз, %			t_3 , °C
		A^d	S_t^d	V^{daf}	
1	Активоване вугілля	5,2	0,09	12,0	257
2	Корольок	10,1	0,77	8,5	385
3	Лабораторний кокс	11,6	0,77	1,4	389
4	Ящиковий кокс	11,1	0,54	0,6	435
5	Заводський кокс	11,1	0,83	0,5	443

З урахуванням наведеного вище діапазону значень температур займання кам'яного вугілля (305–420 °C), речовини №1, 4, 5 не можуть бути використані в якості стандартного зразка, оскільки значення їх температур займання (257, 435, 443 °C) виходять за рамки вказаного інтервалу.

Момент займання проб №3, 4, 5 характеризується відсутністю явного займання (вибуху) і супроводжується незначним газовиділенням, що ускладнює його точну реєстрацію. Ця обставина викликана недостатньою кількістю летких речовин (0,5–1,4 %) в цих пробах.

На відміну від проб №1, 3–5, температура займання королька (проба №2) входить в діапазон значень температур займання кам'яного вугілля, а момент загоряння супроводжується чітким газовиділенням, що забезпечує його точну реєстрацію.

Середній елементний склад органічної маси корольків, використаних для приготування зразка, наведений в таблиці 2.4.

Згідно [95], значення елементного складу королька близькі до величин елементного складу вугілля марки П.

З літературних джерел [48, 95, 100, 101] відомо, що напівкокс характеризується високими поруватістю і реакційною здатністю.

Таблиця 2.4 – Середній елементний склад органічної маси корольків

Речовина	Елементний склад (сухий, знезолений стан), %			
	C^{daf}	H^{daf}	S_t^d	$N^{daf} + O_d^{daf}$
Корольок	91,12	3,22	0,77	4,89

Виходячи з цього, для перевірки стабільності властивостей матеріалу контрольного зразка, протягом року (1 раз на місяць) виконували визначення його температури займання. Результати визначень наведені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Значення температур займання зразка

Місяць	$t_3, ^\circ\text{C}$	Місяць	$t_3, ^\circ\text{C}$
1	385	7	385
2	386	8	386
3	386	9	384
4	384	10	384
5	385	11	385
6	385	12	386

Виходячи зі значень температур займання, наведених в табл. 2.5, можна відзначити, що їх розбіжності не перевищують допустиму похибку визначення ($2\text{ }^\circ\text{C}$) в одній лабораторії.

Контрольний зразок з фіксованим значенням температури займання розроблявся відповідно до СОУ-Н МПП 77.080–011:2004 [102]. Згідно з положеннями цього нормативного документа основною вимогою до контрольного зразку є забезпечення сталості значень показників його якості (температури займання).

Однорідність і стабільність проби контрольного зразку оцінювалася методами, викладеними в додатках Б і Е СОУ-Н МПП 77.080–011:2004 [102].

Встановлення значення атестуємої характеристики – температури займання контрольного зразку – виконувалося відповідно до ДОДАТКУ В СОУ-Н МПП 77.080–011:2004 [102] двома кваліфікованими співробітниками з використанням

шифрованих наважок. Кожен аналітик виконував дві серії паралельних визначень, по п'ять пар проб в кожній серії.

На підставі статистичної обробки отриманих експериментальних даних встановлено, що значення температури займання контрольного зразку складає $(385 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ [103].

Висновки за розділом 2

1. Сформульовано об'єкт та предмет дослідження, а також визначено необхідний перелік стандартизованих методів визначення речовинного складу вугілля, включаючи його органічну та мінеральну частини.

2. Встановлено, що визначення температури займання доцільно виконувати на обладнанні, яке використовується для визначення окиснення та ступеня окиснення вугілля згідно ДСТУ 7611:2014.

3. Запропоновано механізм хімічних реакцій, які відбуваються при визначенні температури займання вугілля.

4. Запропоновано в якості контрольного зразка використовувати напівкоксний корольок, що характеризується стабільністю значень температури займання та вкладається в діапазон фактичних значень температур займання кам'яного вугілля.

РОЗДІЛ 3

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ЗАЙМАННЯ ВУГІЛЬНИХ СУМІШЕЙ

У роботі [104] за допомогою математичних методів дослідження доведено наявність тісного зв'язку між температурою займання та класифікаційними показниками якості вугілля – показниками відбиття вітриніту та виходу летких речовин, а також показниками будови органічної маси вугілля – вмісту загального та ароматичного вуглецю та ступенем ненасиченості його структури.

З практичної точки зору важливо з'ясувати, чи є температура займання адитивним показником для сумішей вугілля [105–107].

3.1. Двокомпонентні вугільні суміші у рівному співвідношенні

У табл. 3.1 наведені результати виконаних раніше досліджень [95, 108] з визначення температур займання окремих компонентів і їх сумішей (в співвідношенні 50:50).

Таблиця 3.1 – Температура займання вугілля та його сумішей (50:50) відповідно [106, 107]

Номер суміші	Температура займання, $t_{зв}$, °C			
	Вихідне вугілля		Суміш, факт	Суміш, розрахунок
	$t_{зв,1}$	$t_{зв,2}$	$t_{зв, сум, ф}$	$t_{зв, сум, р}$
1	2	3	4	5
1	370,5	363,5	366,0	367,0
2	342,0	326,0	324,0	334,0
3	367,0	342,0	352,0	354,5
4	386,0	360,0	367,0	373,0
5	367,0	341,0	352,0	354,0

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5
6	360,0	326,0	327,0	343,0
7	326,0	285,0	300,0	305,5
8	342,0	285,0	295,0	313,5
9	386,0	326,0	333,0	356,0
10	360,0	285,0	290,0	322,5
11	386,0	285,0	306,0	335,5
12	366,0	353,0	357,0	359,5
13	365,0	351,0	358,0	358,0
14	365,0	345,0	355,0	355,0
15	353,0	347,0	350,0	350,0
16	362,0	353,0	360,0	357,5
17	360,0	347,0	356,0	353,5
18	362,0	360,0	360,0	361,0
19	362,0	359,0	359,0	360,5
20	362,0	336,0	346,0	349,0
21	365,0	362,0	363,0	363,5
22	365,0	336,0	346,0	350,5
23	336,0	332,0	333,0	334,0
24	353,0	336,0	344,0	344,5
25	365,0	347,0	355,0	356,0
26	359,0	347,0	356,0	353,0
27	360,0	351,0	358,0	355,5
28	359,0	345,0	353,0	352,0
29	362,0	347,0	356,0	354,5
30	361,0	351,0	353,0	356,0

Аналізуючи дані, наведені в табл. 3.1, можна прийти до висновку, що розрахункові значення температури займання вугільних сумішей в тій чи іншій мірі відрізняються від експериментально визначених.

Для збільшення вибірки були виконані власні дослідження. Технологічні властивості досліджених вугільних концентратів, а також температури займання індивідуального вугілля і його сумішей (в співвідношенні 50:50) наведені в табл. 3.2 і 3.3.

Аналіз результатів досліджень, наведених в табл. 3.1 і 3.3, дозволяє стверджувати про наявність систематичних відхилень фактичних значень від розрахованих за правилом адитивності в бік вугілля з меншою температурою займання.

Виявлена закономірність наведена на рис. 3.1.

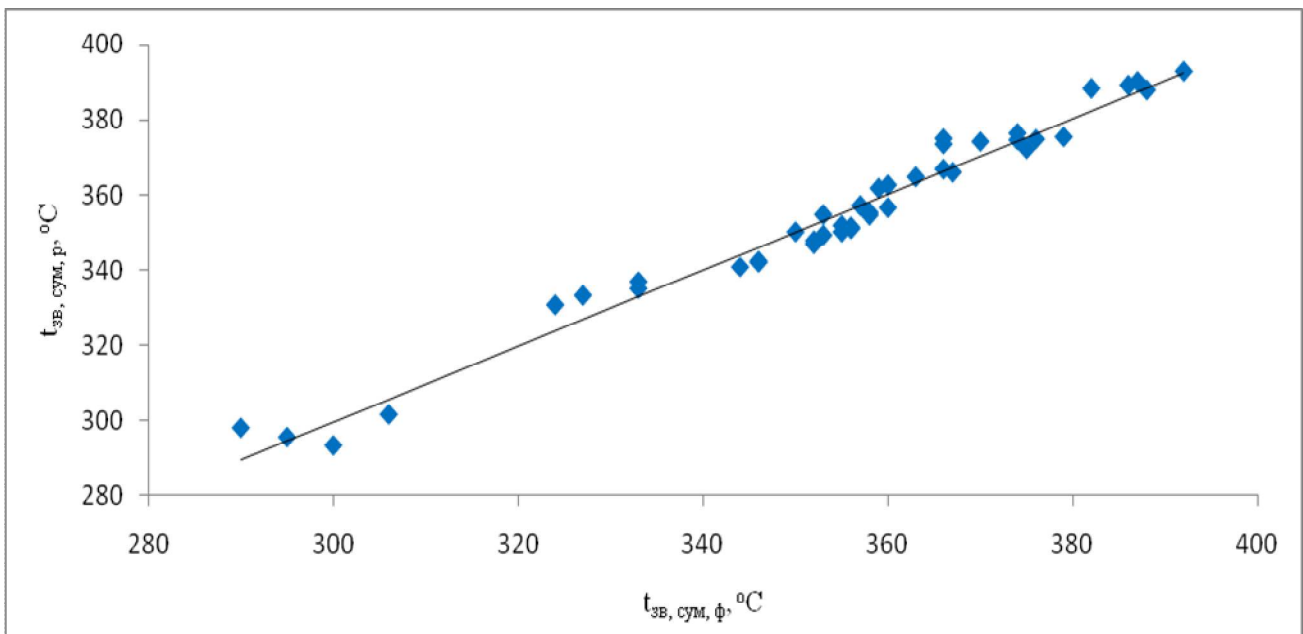


Рис. 3.1 – Залежність $t_{зв, сум, ф}$ від $t_{зв, л}$ від $t_{зв, 1}$ – $t_{зв, 2}$

Таблиця 3.2 – Технологічні властивості вугільних концентратів

№	Постачальник	Марка	Технічний аналіз, %			Петрографічний склад, %					Показник відбиття вітриніту, %
			A^d	S_t^d	V^{daf}	V_t	S_v	I	L	ΣOK	
1	ТОВ «Промугольсервіс»	Г	8,5	0,63	37,7	77	0	22	1	22	0,67
2	ТОВ «Ресурс»	ГЖП	9,9	0,49	36,7	57	1	40	2	41	0,65
3	ЦЗФ «Абашевська»	Ж	9,3	0,72	29,8	90	0	9	1	9	0,93
4	ЦЗФ «Східна»	К+КЖ	10,1	0,59	26,1	64	1	33	2	34	1,08
5	ЦЗФ «Постніковська»	К	8,4	1,19	28,3	93	0	6	1	6	1,16
6	ЦЗФ «Свято- Варваринська»	К	9,0	0,78	27,6	84	1	13	2	14	1,15
7	ш. «Бежановська»	К	8,9	1,96	24,8	91	1	8	0	9	1,28
8	Р-з «Краснобродський»	КС	7,4	0,43	23,8	34	1	64	1	65	1,02
9	Компанія «Барзаська»	КС	7,4	0,36	20,7	31	1	68	0	69	1,15
10	«Pocahontas»	ПС	8,1	0,85	20,0	69	0	31	0	31	1,51

Таблиця 3.3 – Температура займання вугілля та його сумішей (50:50)

Номер дослідів	Склад суміші	Температура займання, $t_{зв}$, °С			
		Вихідне вугілля		Суміш, факт	Суміш, розрахунок
		$t_{зв,1}$	$t_{зв,2}$	$t_{зв, сум, ф}$	$t_{зв, сум, р}$
1	№1 + №5	388,0	367,0	375,0	377,5
2	№1 + №10	407,0	367,0	376,0	387,0
3	№2 + №3	385,0	369,0	366,0	377,0
4	№2 + №4	393,0	369,0	374,0	381,0
5	№2 + №6	390,0	369,0	370,0	379,5
6	№2 + №7	396,0	369,0	366,0	382,5
7	№2 + №8	399,0	369,0	379,0	384,0
8	№2 + №9	406,0	369,0	374,0	387,5
9	№3 + №4	393,0	385,0	382,0	389,0
10	№3 + №6	390,0	385,0	388,0	387,5
11	№3 + №8	399,0	385,0	386,0	392,0
12	№3 + №9	406,0	385,0	387,0	395,5
13	№5 + №10	407,0	388,0	392,0	397,5

По осі абсцис розташовані значення $t_{зв,1}-t_{зв,2}$, тобто величини, що показують, наскільки одне вугілля в суміші відрізняється від іншого за величиною температури займання в абсолютних значеннях (°С), а по осі ординат розташовані значення $t_{зв, сум, ф}-t_{зв,1}$, тобто величини, що показують, наскільки фактичне значення температури займання суміші відрізняється від температури займання компонента, що характеризується більшою величиною температури займання з двох, що містяться в цій суміші (°С).

Графічна залежність, наведена на рис. 3.1, описується рівнянням першого ступеня, з коефіцієнтом детермінації, що дорівнює 94,3 %.

$$(t_{зв, сум, ф} - t_{зв,1}) = 2,35 - 0,86 \cdot (t_{зв,1} - t_{зв,2}). \quad (3.1)$$

Перетворення рівняння (3.1) дозволяє виявити математичну залежність впливу температур займання окремих компонентів на величину фактичної температури займання їх суміші (в співвідношенні 50:50):

$$t_{зв, сум, ф} = 2,35 + 0,14 \cdot t_{зв, 1} + 0,86 \cdot t_{зв, 2} \quad (3.2)$$

де $t_{зв, 1}$ – температура займання компонента суміші з більшою величиною температури займання, °С;

$t_{зв, 2}$ – температура займання компонента суміші з меншою величиною температури займання, °С.

Аналізуючи рівняння (3.2), можна прийти до висновку, що температура займання бінарної суміші (співвідношення 50:50) лише на 14 % визначається температурою займання вугілля з максимальною величиною температури займання і на 86 % температурою займання вугілля з мінімальною температурою займання.

На рис. 3.2 наведена графічна залежність між фактичними значеннями температур займання бінарних сумішей (в співвідношенні 50:50) і прогнозними, розрахованими за рівнянням (3.2).

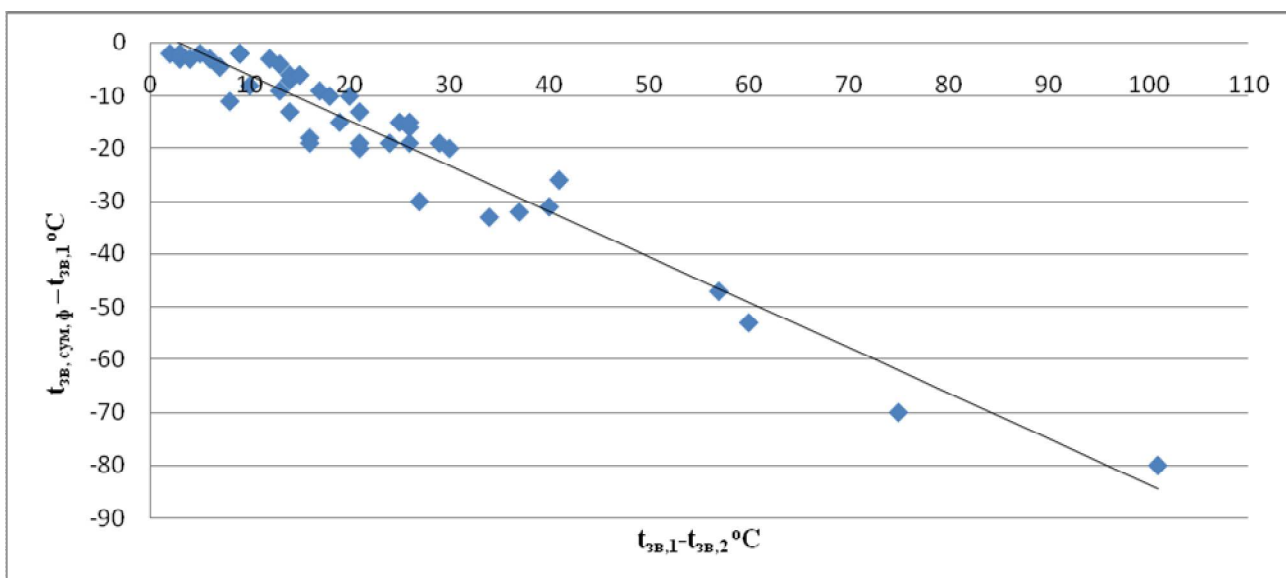


Рис. 3.2 – Залежність між фактичними і розрахованими значеннями температур займання бінарних сумішей (в співвідношенні 50:50).

Середнє квадратичне відхилення фактичних значень від розрахункових величин температур займання бінарних сумішей (в співвідношенні 50:50) становить 4,12 °С.

3.2 Двокомпонентні вугільні суміші в різному співвідношенні

Продовжуючи дослідження в цьому напрямку, нами були виконані визначення температур займання сумішей, до складу яких входило вугілля різного ступеня метаморфізму в різному відсотковому процентному співвідношенні (0, 25, 50, 75 і 100 %). Результати виконаних досліджень наведені в табл. 3.4, а також у вигляді графіків на рис. 3.3–3.5.

Таблиця 3.4 – Температура займання вугілля та його сумішей

Суміш	Склад суміші (номер компонента, співвідношення у відсотках)	Температура займання, °С	
		Факт, $t_{зв, сум, ф}$	Розрахунок, $t_{зв, сум, р}$
1	№1 (0) + №5 (100)	388,0	388,0
	№ 1 (25) + № 5 (75)	379,0	382,8
	№ 1 (50) + № 5 (50)	375,0	377,5
	№ 1 (75) + № 5 (25)	370,7	372,3
	№1 (100) + №5 (0)	367,0	367,0
2	№1 (0) + №10 (100)	407,0	407,0
	№ 1 (25) + № 10 (75)	393,2	397,0
	№ 1 (50) + № 10 (50)	382,0	387,0
	№ 1 (75) + № 10 (25)	374,7	377,0
	№1 (100) + №10 (0)	367,0	367,0
3	№5 (0) + №10 (100)	407,0	407,0
	№ 5 (25) + № 10 (75)	399,5	402,3
	№ 5 (50) + № 10 (50)	392,0	397,5
	№ 5 (75) + № 10 (25)	389,0	392,8
	№5 (100) + №10 (0)	388,0	388,0

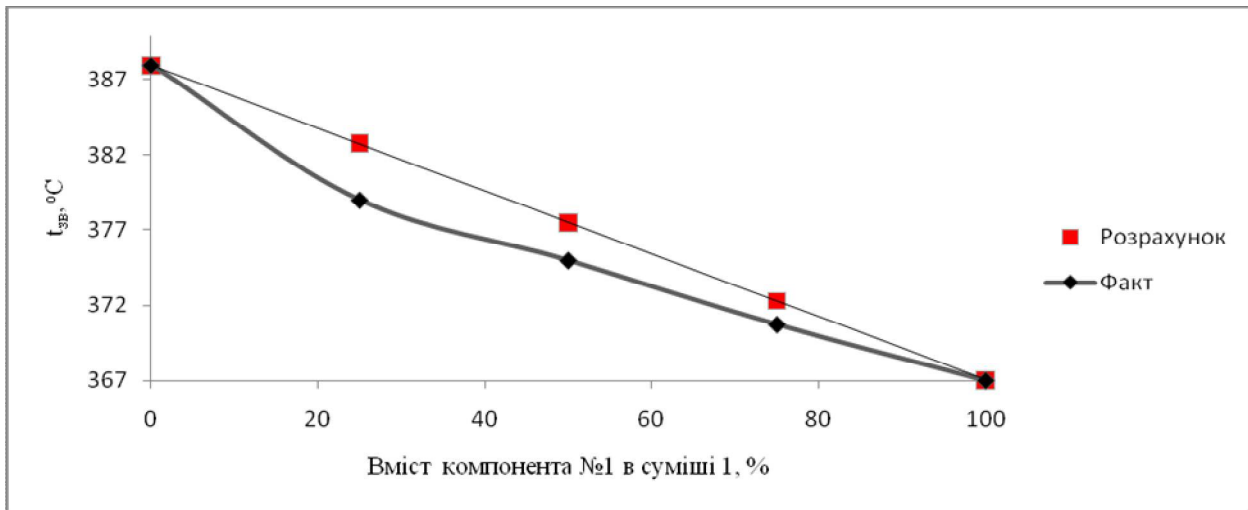


Рис. 3.3 – Фактичні і розрахункові значення $t_{зв}$ суміші 1

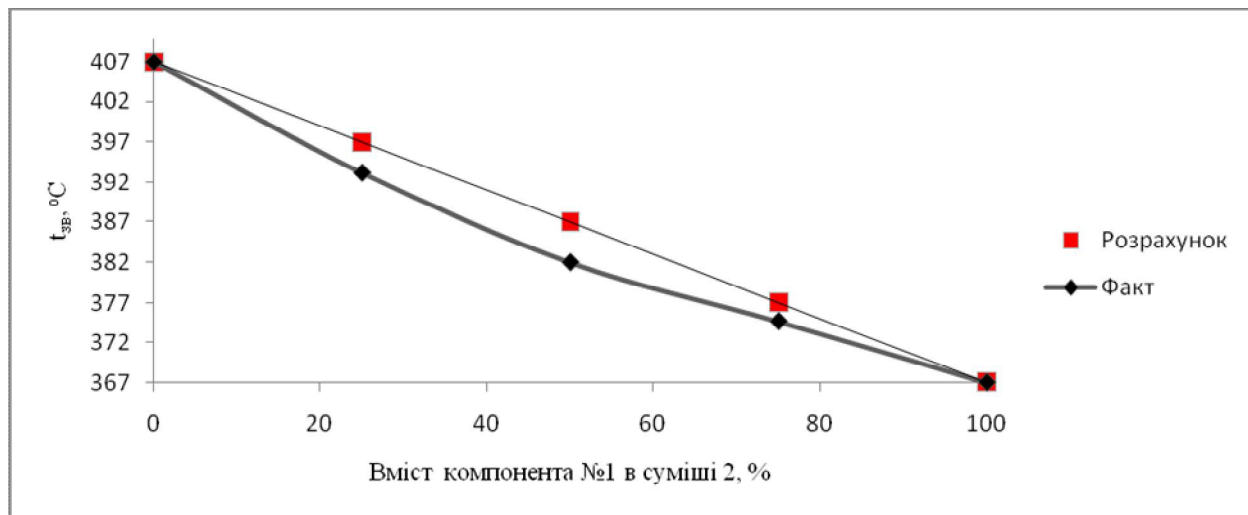


Рис. 3.4 – Фактичні і розрахункові значення $t_{зв}$ суміші 2

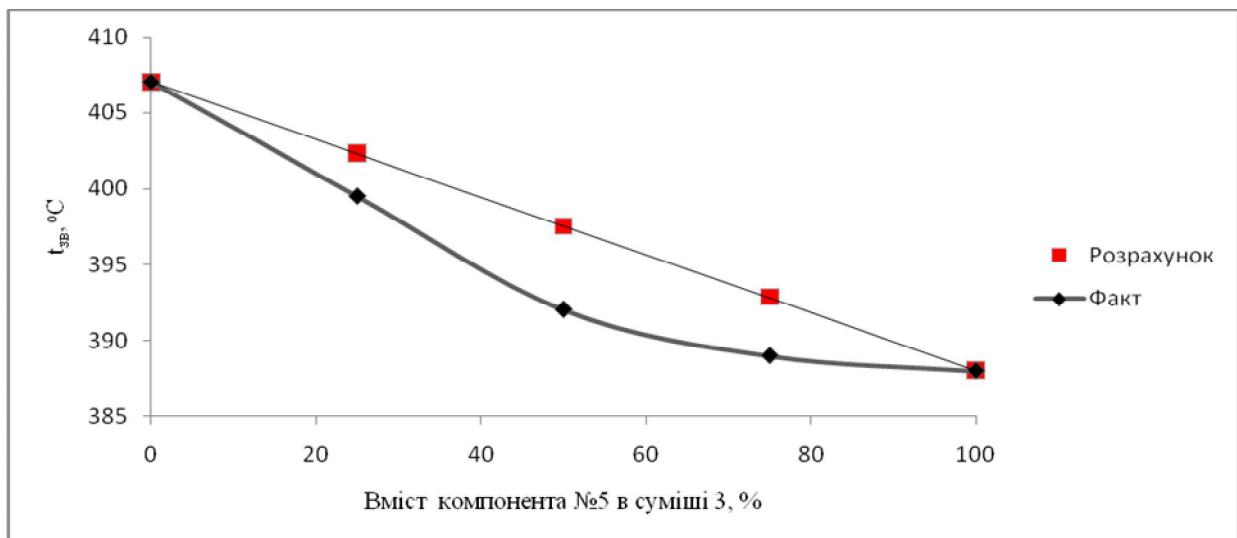


Рис. 3.5 – Фактичні і розрахункові значення $t_{зв}$ суміші 3

Для вугілля, ближчого за стадіями метаморфізму (і відповідно за температурами займання), розбіжності між експериментальними і розрахунковими значеннями набагато менші, при цьому відсутні систематичні відхилення температури займання суміші в сторону значення, характерного для будь-якого з компонентів.

На наступному етапі була більш детально вивчена бінарна суміш вугілля марок Г і ПС, що найбільше відрізняються по температурі займання. Якісні характеристики цього вугілля наведені в табл. 3.5–3.7.

Таблиця 3.5 – Технологічні властивості вугільних концентратів

Постачальник	Марка	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Температура займання, °C
		A^d	S_t^d	V^{daf}	x	y	$t_{зв}$
ЦЗФ «Добропільська»	Г	8,7	1,26	37,5	36	13	367,2
ЦЗФ «Дуванська»	Ж	8,1	1,26	32,1	12	21	379,5
ЗФ «Свято-Варваринська»	К	8,1	0,75	27,6	10	14	388,8
Rosahontas	ПС	7,1	0,82	17,7	2	12	410,6

Результати визначення температур займання цієї бінарної суміші, в якій варіювали вміст компонентів від 0 до 100 % (з кроком 10 %), наведені на рис. 3.6 і в табл. 3.8.

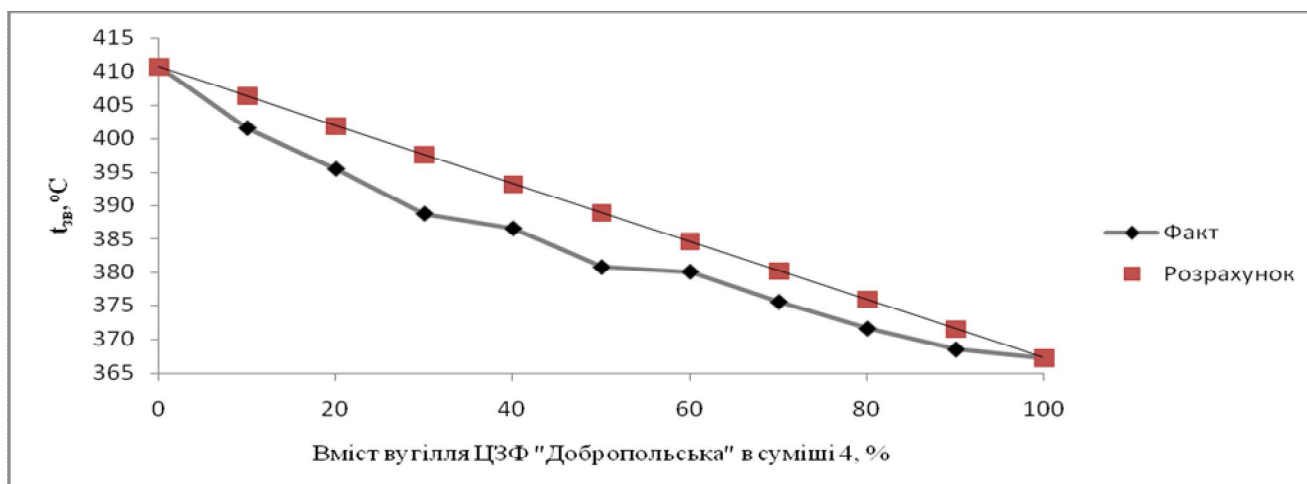


Рис. 3.6 – Фактичні і розрахункові значення $t_{зв}$ суміші 4.

Таблиця 3.6 – Петрографічні характеристики вугільних концентратів

Постачальник	Марка	Петрографічний склад, %					Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %							
		It	Sv	I	L	ΣOK		R _o	метаморфізму вітриніту						
									Д	ДГ+Г	ГЖП+ГЖ	Ж	К	ПС	Т
								Менше 0,50	0,50–0,79	0,80–0,89	0,90–1,19	1,20–1,49	1,50–1,69	1,70–2,59	
								Марки вугілля, що умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту							
ЦЗФ «Добропільська»	Г	69	0	22	9	22	0,77	0	68	21	11	0	0	0	
ЦЗФ «Дуванська»	Ж	87	1	8	4	9	1,01	0	0	5	94	1	0	0	
ЗФ «Свято-Варваринська»	К	87	0	10	3	10	1,20	0	0	0	51	48	1	0	
Rosahontas	ПС	72	1	27	0	28	1,56	0	0	0	0	26	67	7	

Таблиця 3.7 – Елементний склад досліджених вугільних концентратів

Постачальник	Марка	Елементний склад, %				
		C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}
ЦЗФ «Добропільська»	Г	84,39	5,75	1,83	1,26	6,77
ЦЗФ «Дуванська»	Ж	86,09	5,54	1,84	1,26	5,27
ЗФ «Свято-Варваринська»	К	87,41	5,12	1,71	0,75	5,01
Rosahontas	ПС	90,23	4,64	1,24	0,82	3,07

Отримані результати повністю узгоджуються з отриманими раніше результатами визначення температур займання двокомпонентних сумішей (рис. 3.3–3.5).

Таблиця 3.8 – Температура займання і його сумішей

Суміш	Склад суміші, %		Температура займання, °С	
	ЦЗФ «Добропільська», марка «Г»	Rosahontas, марка «ПС»	Факт, $t_{зв, сум, ф}$	Розрахунок, $t_{зв, сум, р}$
4	0	100	410,6	410,6
	10	90	401,6	406,3
	20	80	395,5	401,9
	30	70	388,8	397,6
	40	60	386,6	393,2
	50	50	380,8	388,9
	60	40	380,1	384,6
	70	30	375,6	380,2
	80	20	371,6	375,9
	90	10	368,5	371,5
	100	0	367,2	367,2

Для вирішення питання про те, наскільки вагомими є встановлені нами відхилення, необхідні дані щодо дисперсії визначення показника температури займання.

Для цього скористалися результатами, отриманими в ДП «УХІН» при розробці ДСТУ 7611:2014 [21]. У цьому документі збіжність результатів, отриманих при випробуванні однієї і тієї ж проби в одній лабораторії, оцінюється рівнем допустимих розбіжностей не більше 2 °С.

Внаслідок того, що для визначення показника окислення (Δt) необхідні значення двох температур займання (вихідного і відновленого вугілля), помилки визначення яких накопичуються в помилку визначення показника окиснення, то в якості оцінки величини дисперсії σ показника температури займання правомірно взяти половину від наведеного вище значення, а саме 1 °С.

Відповідно до відомого правила сигм [109] нормально розподілена випадкова величина x з великою ймовірністю P приймає значення, близькі до свого математичного очікування M , зокрема:

$$P\{-2\sigma \leq x - M \leq 2\sigma\} = 0,9545. \quad (3.3)$$

У той же час з даних табл. 6 видно, що відхилення значень, розрахованих за правилом адитивності, від фактичних, систематично перевищують величину двох помилок визначення. Це свідчить про не випадковість таких відхилень.

Їх значимість можна оцінити за критерієм Стьюдента [110], відповідно до якого два вибірових середніх значущо відрізняються один від одного, якщо виконується умова:

$$\frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sigma} > t_T, \quad (3.4)$$

де t_T – табличне значення критерію Стьюдента, залежне від рівня значущості і кількості ступенів свободи.

З використанням цього критерію оцінили значущість відхилень від нуля різниць значень, розрахованих за правилом адитивності, від фактичних. Середнє значення, розраховане за даними табл. 3.8, становить 6,5 °С. Табличне значення критерію Стьюдента для рівня значущості 0,05 і кількості ступенів свободи $n=8$ (на одиницю менше кількості дослідів на бінарних сумішах) дорівнює 2,31, тобто значно менше відношення різниці порівнюваних середніх до вибіркової дисперсії. Це з довірчою ймовірністю 95 % свідчить про значущість відхилень розрахункових і фактичних значень температури займання бінарних вугільних сумішей.

Отримані експериментальні дані можуть бути, з нашої точки зору, пояснені з наступних позицій. На підставі загальновизнаних уявлень [111] для початку процесу горіння необхідне підведення зовнішньої енергії. При цьому в сумішах в першу чергу займаються ті компоненти, для яких необхідно підвести мінімальну кількість енергії, тобто з меншою температурою займання. Кількості енергії, що виділяється при загорянні цих компонентів, з надлишком вистачає і для загорання більш важкозаймистого компонента, а це призводить і до займання суміші в цілому.

Результати дослідження, на нашу думку, мають певне практичне значення. Зокрема, при пилоподібному спалюванні вугілля на електростанціях для забезпечення необхідних властивостей палива широко застосовують паливні суміші, наприклад 90 % антрациту і 10 % газового вугілля [112]. В якості пиловугільного палива в сучасних доменних печах використовується суміш з 70 % пісного і 30 % газового вугілля [113]. При отриманні, зберіганні і використанні таких сумішей необхідно враховувати можливість зниження їх температури займання в порівнянні з розрахованою за правилом адитивності. Це дозволить не тільки досягти заданих технологічних параметрів використання палива, а й забезпечити вибухопожежобезпеку роботи обладнання.

З урахуванням цього становить науковий і практичний інтерес визначити фактичні значення температур займання вугільної суміші, до складу якої

входять вугілля марки «Г» і антрацит (суміш 5), а також зіставити їх з розрахунковими, отриманими за правилом адитивності.

Внаслідок того, що верхня межа крупності пиловугільного палива, яке подається на котли ТЕС або фурми доменних печей, не повинна бути більше 0,075 мм [114], додатково визначали температуру займання вугільних сумішей, подрібнених до вмісту 100 % класу менш ніж 0,075 мм.

Показники якості вугілля марки «Г» і антрациту наведені в табл. 3.9.

Таблиця 3.9 – Технологічні властивості вугільних концентратів

Марка	Технічний аналіз, %			Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Середній показник відбиття вітриніту, %	Температура займання, °С
	A^d	S_t^d	V^{daf}	Vt	Sv	I	L	ΣOK	R_o	t_{36}
Г	5,1	0,71	41,3	96	0	3	1	3	0,66	346,1
А	8,4	2,97	4,0	Не визначався					2,89	410,0

Результати визначення температур займання бінарної суміші вугілля марки «Г» і антрациту, в якій варіювали вміст компонентів від 0 до 100 % (з кроком 10 %), наведені на рис. 3.7 і в табл. 3.10.

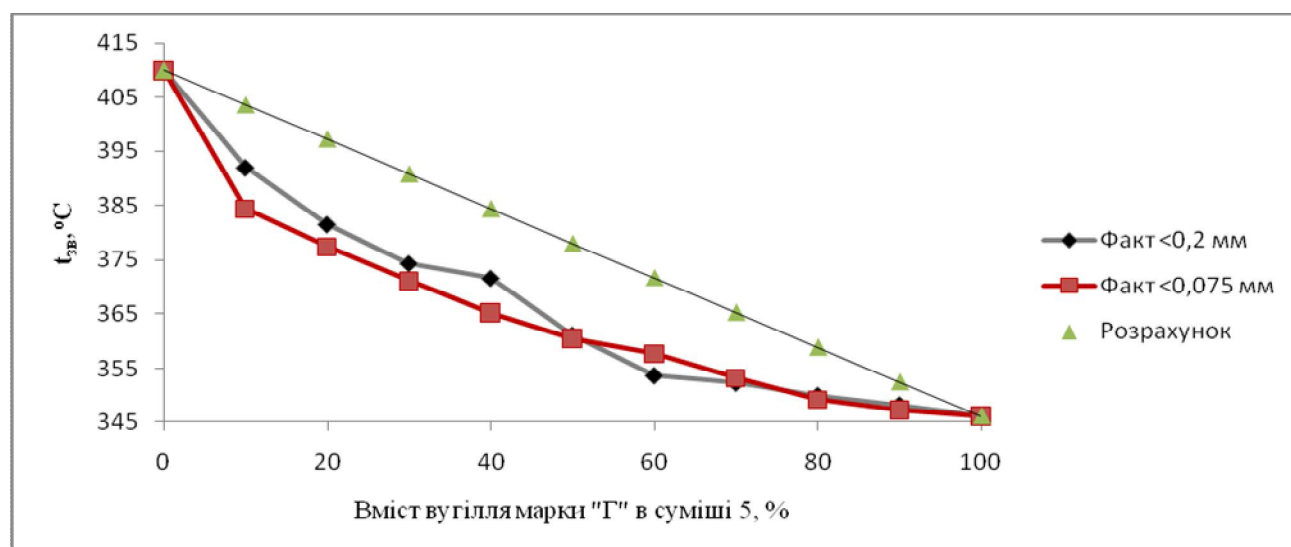


Рис. 3.7 – Фактичні і розраховані значення t_{36} суміші 5

Таблиця 3.10 – Температура займання вугілля, антрациту і їх сумішей

Суміш	Склад суміші, %		Температура займання, °С		
	Вугілля марки «Г»	Антрацит	Факт, $t_{зв, сум, ф}$		Розрахунок, $t_{зв, сум, р}$
			<0,2 мм	<0,075 мм	
1	2	3	4	5	6
5	0	100	410,0	410,0	410,0
	10	90	392,0	384,5	403,61
	20	80	381,6	377,5	403,61
	30	70	374,4	371,1	397,22
	40	60	371,6	365,2	390,83
	50	50	361,1	360,5	384,44
	60	40	353,7	357,7	378,05
	70	30	352,3	353,2	371,66
	80	20	350,0	349,2	365,27
	90	10	348,2	347,3	358,88
	100	0	346,1	346,1	346,1

Аналізуючи наведений табличний і графічний матеріал, можна зробити висновок, що для температури займання суміші газового вугілля і антрациту виявлені тіж залежності, як і для коксівного вугілля, а саме: фактичне значення температури займання суміші відхиляється в бік компонента з меншою температурою займання.

Необхідно також відзначити, що додаткове подрібнення вугілля призвело до зростання його реагуючої поверхні. Тому значення фактичної температури займання суміші в подрібненні менше 0,075 мм ще сильніше відхиляються в бік компонента з меншою температурою займання, в порівнянні з подрібненням менше 0,2 мм.

З огляду на викладене, має науковий і практичний інтерес прогнозування температури займання суміші, в яку входить понад два компоненти. Тому

дослідили результати з визначення температур займання вугільної суміші, що складається з трьох і більше компонентів.

3.3 Багатокомпонентні суміші

У табл. 3.5–3.7 наведені технологічні властивості, петрографічна характеристика та елементний склад використаного для приготування сумішей вугілля.

Для приготування дослідних вугільних сумішей використовували: високолеткий вугільний компонент зі зниженою температурою займання (ЦЗФ «Добропільська», марка «Г»); низьколеткий вугільний компонент з підвищеною температурою займання (Pocahontas, марка «ПС»), а також суміш (50:50) вугілля середньої стадії метаморфізму (ЦЗФ «Дуванська», марка «Ж» і ЗФ «Свято-Варваринська», марка «К»), що характеризується проміжними значеннями виходу летких речовин і температури займання.

Для побудови поліноміальної моделі використали симплексно-решітчастий метод планування експерименту [110], що надійно зарекомендував себе для вирішення практичних завдань. Зокрема, даний метод був успішно застосований для оптимізації сировинної бази Маріупольського коксохімічного заводу [115].

При використанні симплексно-решітчастого планування для побудови моделі другого ступеня (трьох-компонентна суміш) ставиться шість дослідів. План цього експерименту наведено в табл. 3.11.

Перевагою плану, наведеного в табл. 3.11, є можливість не обмежуватися отриманням лише лінійної моделі, а при необхідності за тими ж експериментальними даними побудувати модель другого порядку (наприклад, якщо лінійна модель виявиться неадекватною).

Таблиця 3.11 – План експерименту для побудови квадратичної моделі у трикомпонентній суміші

Дослід	Вміст компонентів			Відгук
	X_1	X_2	X_3	
1	1	0	0	Y_1
2	0	1	0	Y_2
3	0	0	1	Y_3
4	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	Y_{12}
5	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	Y_{13}
6	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	Y_{23}
7	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	Y_{123}

У таблиці 3.12 наведені склади дослідних сумішей, а також їх фактичні та розрахункові температури займання. Розрахункові температури займання сумішей були отримані за правилом адитивності.

Таблиця 3.12 – Значення температур займання трикомпонентних сумішей

Номер дослід	Склад суміші, %			Температура займання, °C	
	ЦЗФ «Добропільська», марка «Г»	ЦЗФ «Дуванська», марка «Ж» + ЗФ «Свято-Варваринська», марка «К»	Rosahontas, марка «ПС»	Факт, $t_{зв, сум, ф}$	Розрахунок, $t_{зв, сум, р}$
1	100	0	0	367,2	367,2
2	0	100	0	383,4	383,4
3	0	0	100	410,6	410,6
4	50	50	0	372,2	376,8
5	50	0	50	375,9	388,9
6	0	50	50	392,8	398,5
7	33,3	33,3	33,3	379,6	388,1

Аналізуючи дані, наведені в табл. 3.12, можна підтвердити зроблений раніше висновок про те, що температура займання не є адитивним показником.

Для прогнозу температур займання трикомпонентних сумішей було розроблено рівняння (3.5), що дозволяє за даними відсоткової участі вугільних

компонентів з мінімальним, проміжним і максимальним значенням температури займання, прогнозувати температуру займання всієї суміші:

$$t_{зв, сум, ф} = 41,054 \cdot x_1 + 40,8216 \cdot x_{12} + 40,5244 \cdot x_2 - 3699,65, \quad (3.5)$$

де x_1 – участь в суміші компонента з максимальною температурою займання, %;

x_{12} – участь в суміші компонента з проміжною температурою займання, %;

x_2 – участь в суміші компонента з мінімальною температурою займання, %.

Коефіцієнт детермінації розробленої залежності становить 91,0 %, а середнє квадратичне відхилення дорівнює 4,6 °С.

Цікавим є зіставити значення температур займання трикомпонентних сумішей різного компонентного складу, розрахованих за правилом адитивності за рівнянням (3.5). З цією метою склали 21 варіант модельних трикомпонентних сумішей, до складу яких входило досліджене нами вугілля (табл. 3.5–3.7) в різному відсотковому співвідношенні з кроком в 20 %.

На рис. 3.8 наведена графічна залежність між значеннями температур займання модельних трикомпонентних сумішей, розрахованих за правилом адитивності, і за рівнянням (3.2).

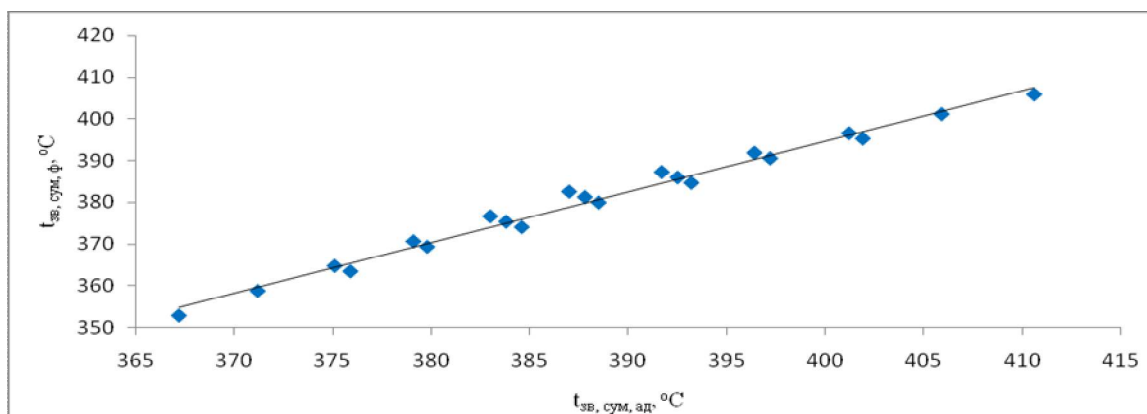


Рис. 3.8 – Залежність між значеннями температур займання модельних трикомпонентних сумішей, розрахованих за правилом адитивності, і за рівнянням (3.5)

Ця графічна залежність описується рівнянням (3.6), коефіцієнт детермінації якого дорівнює 98,54 %:

$$t_{зв, сум, ф} = 1,2139 \cdot t_{зв, сум, ад} - 90,949, \quad (3.6)$$

де $t_{зв, сум, ф}$ – фактична температура займання трикомпонентної вугільної суміші, розрахована за рівнянням (3.5), °С;

$t_{зв, сум, ад}$ – температура займання трикомпонентної вугільної суміші, розрахована за правилом адитивності, °С.

Аналіз графічної (рис. 3.7) і математичної (рівняння 3.6) залежностей, свідчить про те, що фактична температура займання трикомпонентних вугільних сумішей, як і у випадку з двокомпонентними, відхиляється в бік вугілля з меншою температурою займання.

Логічно припустити, що рівняння (3.6) можна використовувати і при прогнозі температури займання багатокомпонентних сумішей, за умови, що відомі температури займання вугільних компонентів, які входять в досліджені суміші.

Для перевірки цього припущення були складені 4 варіанти багатокомпонентних вугільних сумішей (табл. 3.13–3.15) з відомими значеннями температур займання вугілля, що входить до їх складу.

У табл. 3.16 наведені фактичні значення температур займання вугільних шихт, а також температури займання, розраховані за методом адитивності і за рівнянням (3.6). Виходячи з наведених в табл. 3.16 даних, можна стверджувати, що фактичні температури займання вугільних сумішей менші їх середньозважених значень, розрахованих по адитивності, і досить близькі до значень, отриманих за рівнянням (3.6).

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що вони дозволяють прогнозувати температури займання реальних виробничих шихт коксохімічних підприємств, що містять в своєму складі принципово ті ж самі марки вугілля, які були використані нами при проведенні досліджень.

Таблиця 3.13 – Технологічні властивості вугільних концентратів

Постачальник	Марка	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Температура займання, °С	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Середній показник відбиття вітриніту, %
		A^d	S_t^d	V^{daf}	x	y		t_{30}	V_t	S_v	I	L	
ЦЗФ «Щедрухінська»	Г	9,0	0,42	39,4	31	10	363,3	82	0	16	2	16	0,61
ЦЗФ «Абашевська»	Г+ГЖП	7,4	0,78	37,5	37	21	367,8	94	0	6	0	6	0,80
ЦЗФ «Самсонівська»	Ж	8,7	2,49	31,2	38	18	381,6	89	0	9	2	9	1,02
Carter Roag	Ж	8,6	0,82	31,1	22	20	382,1	72	0	23	5	23	1,01
Wellmore	Ж	6,9	1,10	33,2	12	22	375,9	71	0	24	5	24	0,94
Oaky North	КЖ	9,1	0,63	26,3	7	20	397,8	85	0	15	0	15	1,20
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	8,9	0,74	27,9	9	15	384,0	85	1	11	3	12	1,19
ЦЗФ «Самсонівська»	К	9,0	1,65	27,1	9	21	389,8	94	0	5	1	5	1,23
Teck Premium	К	9,1	0,48	26,3	28	13	395,0	67	0	32	1	32	1,11
Pocahontas	ПС	9,0	0,78	18,0	12	11	408,0	72	0	28	0	28	1,51

Таблиця 3.14 – Марочний і компонентний склад дослідних вугільних шихт

Постачальник	Марка	Варіанти шихт			
		1	2	3	4
ЦЗФ «Щедрухінська»	Г	18	18	15	15
ЦЗФ «Абашевська»	Г+ГЖП	0	12	15	15
ЦЗФ «Самсонівська»	Ж	0	0	0	15
Carter Roag	Ж	20	10	5	10
Wellmore	Ж	7	10	7	8
Oaky North	КЖ	5	0	0	0
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	10	10	15	15
ЦЗФ «Самсонівська»	К	6	6	10	10
Teck Premium	К	22	22	22	5
Rosahontas	ПС	12	12	11	7
Разом		100	100	100	100

Таблиця 3.15 – Технологічні властивості дослідних вугільних шихт

Варіант шихти	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Температура займання, °С	Петрографічний склад (без мінеральних домішків), %					Середній показник відбиття вітриніту, %
	A^d	S_t^d	V^{daf}	x	y		V_t	S_v	I	L	ΣOK	
1	8,8	0,72	29,3	20	15	374,0	76	0	22	2	22	1,06
2	8,6	0,73	30,4	22	16	376,0	78	0	20	2	20	1,02
3	8,6	0,77	30,0	22	16	376,5	78	0	18	2	19	1,04
4	8,5	1,08	31,5	24	17	372,3	83	0	15	2	15	1,00

Це має велике значення з точки зору як технології, так і пожежної безпеки.

Таблиця 3.16 – Фактичні і розраховані значення температур займання дослідних шихт

Варіант	Температура займання, $t_{зв}$, °С		
	Факт	Розрахунок за методом адитивності	Розрахунок за (6)
1	374,0	385,7	377,3
2	376,0	383,0	374,0
3	376,5	383,4	374,5
4	372,3	380,1	370,5

Висновки за розділом 3

1. Визначено температури займання бінарних, трьох- та багатокомпонентних вугільних сумішей, до складу яких входить вугілля різного ступеня метаморфізму в різному відсотковому співвідношенні.

2. Встановлено наявність систематичних відхилень фактичних значень температур займання сумішей від розрахованих за правилом адитивності в бік вугілля з меншою температурою займання. Методами математичної статистики доведено, що ці відхилення носять значущий не випадковий характер.

3. Виявлені математичні залежності, що дозволяють за даними значень температур займання окремих компонентів прогнозувати величину температури займання їх суміші.

4. Висловлено припущення, що в сумішах в першу чергу займається компонент з меншою температурою займання, а енергія, що виділилася при цьому, витрачається на загоряння більш важко займистого компонента, що призводить до займання суміші в цілому.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ НАГРІВУ І СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ ВУГІЛЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ЙОГО ЗАЙМАННЯ

Раніше проведеними дослідженнями [104, 116, 117] встановлено, що температура займання, яка визначається відповідно до ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення», є важливим технологічним параметром, який залежить від ступеня впорядкованості органічної маси і складу вугілля.

Встановлено [116, 117], що фактичні температури займання вугільних сумішей менше розрахованих за правилом адитивності. Висловлено припущення, що в сумішах, в першу чергу, займається компонент з меншою температурою займання, а енергія, яка виділилася при цьому, прискорює загоряння більш важкозаймистого компонента, що і призводить до зниження температури займання суміші в цілому.

З огляду на це були проведені дослідження, спрямовані на встановлення кінетичних параметрів процесу займання вугілля різної стадії метаморфізму і ступеня окиснення [118, 119].

Відомо [45, 120], що займання є комплексним процесом з домінуючими елементарними реакціями:



Перші дві реакції класифікуються як первинні, а реакції (4.3) і (4.4) відносять до вторинних.

Наявні на сьогоднішній день дані щодо механізму зазначених реакцій досить суперечливі. Прийнято вважати [120], що порядок n першої реакції менше одиниці, тоді як, наприклад, реакцію (4.3) відносять до реакції першого порядку [45]. Також елементарні реакції горіння характеризуються різними значеннями енергії активації E , які в свою чергу істотно залежать від природи палива. Так, для першої реакції $E=73\div 155$ кДж/моль [120] (для електродного вугілля $E=90\div 210$ кДж/моль [45]), тоді як для другої реакції $E=140\div 210$ кДж/моль [45]. Ще вищі значення енергії активації для вторинної реакції (3) – $E=167\div 310$ кДж/моль [120] (для електродного вугілля $E=100\div 360$ кДж/моль [45]).

Внаслідок неоднорідності поверхні вугілля лише певні ділянки його поверхні є доступними для адсорбції газів, що ускладнює процес утворення кінцевих продуктів елементарних реакцій. Як наслідок, розподілити кінетичні вклади кожної з реакцій досить складно. Тому швидкість сумарного процесу загоряння вугілля розглядали в межах формальної кінетики першого порядку без визначення констант швидкостей елементарних реакцій. При цьому припущення $n=1$ суттєво спрощує математичний опис кінетики процесу без істотного впливу на точність одержуваних результатів [45]. Саме ця обставина була використана для кінетичного опису залежності температури займання від швидкості нагріву і ступеня окиснення вугілля.

4.1 Дослідження якості вугільних зразків

Для проведення дослідження були обрані 4 проби вугілля, що характеризуються різною стадією метаморфізму, марок «Г», «Ж», «К» і «ПС».

Таблиця 4.1 – Технологічні властивості досліджених вугільних проб

Постачальник, країна	Марка	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Співлива здатність за Рога, од.	Показник окиснення, °C	Коефіцієнт розмоздагності за Хардгровом, од.
		A^d	S_t^d	V^{def}	x	y			
Нају, Індонезія	Г	5,1	0,71	41,3	31	12	RI	Δt	HGI
Комсомольська, Україна	Ж	7,4	1,83	30,8	30	20	70	1	80
Riverside, США	К	9,2	0,59	25,2	16	14	52	5	74
Pocahontas, США	ПС	8,9	0,74	18,3	9	12	51	4	84

Таблиця 4.2 – Пластично-в'язкі властивості досліджених вугільних проб

Постачальник, країна	Марка	Дилатація за Одібром-Арну						Пластичні властивості за Гізелером				
		$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_{II}, ^\circ\text{C}$	$t_{III}, ^\circ\text{C}$	$a, \%$	$b, \%$		$t_p, ^\circ\text{C}$	$t_{max}, ^\circ\text{C}$	$t_3, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	F_{max}, ddpm
Нају, Індонезія	Г	392	430	452	25	8		400	434	457	57	15
Комсомольська, Україна	Ж	375	419	473	29	152		404	447	482	78	2397
Riverside, США	К	410	446	478	21	37		430	465	490	60	91
Pocahontas, США	ПС	434	472	496	22	14		447	477	498	51	9

Таблиця 4.3 – Петрографічна характеристика досліджених вугільних проб

Постачальник, країна	Марка	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %						Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізма вітриніту, %						
		<i>Vt</i>	<i>Sv</i>	<i>I</i>	<i>L</i>	ΣOK	R_o		ДГ+Г	ГЖП+ГЖ	Ж	К	ПС	Т	
Нају, Індонезія	Г	96	0	3	1	3	0,66	100	0	0	0	0	0	0	0
Комсомольська, Україна	Ж	91	0	6	3	6	1,04	0	10	83	7	0	0	0	0
Riverside, США	К	70	0	30	0	30	1,29	0	0	5	95	0	0	0	0
Pocahontas, США	ПС	66	1	33	0	34	1,54	0	0	0	38	54	7		

Таблиця 4.4 – Елементний склад досліджених вугільних проб

Постачальник, країна	Марка	Елементний склад, %					Структурні параметри	
		C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}	δ	$C_{ap}, \%$
Нају, Індонезія	Г	82,70	6,50	1,82	0,71	8,27	7,41	16,25
Комсомольська, Україна	Ж	83,47	5,39	1,71	1,83	7,60	8,64	17,17
Riverside, США	К	84,32	5,17	1,95	0,59	7,97	9,02	18,28
Pocahontas, США	ПС	90,35	4,80	1,27	0,74	2,84	10,35	31,83

У таблицях 4.1–4.4 наведені показники їх технічного (A^d , S_t^d , V^{daf}), пластометричного (x , y), петрографічного (V_t , S_v , I , L , ΣOK , R_0 , рефлектограми вітриніту) і елементного (C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , O_d^{daf}) аналізів. За даними елементного аналізу були розраховані структурні параметри, які використані раніше в роботі [104]. Зокрема, був розрахований параметр δ , що характеризує ступінь ненасиченості воднем одиниці маси органічних речовин вугілля і величина C_{ap} , що характеризує вміст ароматичного вуглецю в органічній масі вугілля по відношенню до його загального вмісту.

Крім того, в цих таблицях наведені результати визначення спікливої здатності за Рога (RI), коефіцієнта розмолоздатності за Хардгвом (HGI), показника окиснення (Δt), а також дилатаційних характеристик (t_I , t_{II} , t_{III} , a , b) за Одібєром-Арну і показники плинності (t_1 , t_{max} , t_3 , Δt , F_{max}) за Гізєлером.

Згідно з результатами комплексного аналізу показників якості чотирьох досліджених проб вугілля можна стверджувати, що вони характеризуються різним набором значень технологічних і генетичних властивостей істотно різняться за ступенем метаморфізму – від малометаморфізованого вугілля марки «Г» до високометаморфізованого вугілля марки «ПС». Вугілля марок «Ж» і «К» займає проміжне положення.

Згідно [20] досліджене вугілля не є окисненим. Для зіставлення кінетичних параметрів займання не окисненого і окисненого вугілля, вугілля марки «Г» розміром 0–3 мм окиснювали шляхом його нагрівання за температури 60 °С в сушильній шафі в умовах вільного доступу повітря протягом 8220 хв (більше 6 діб).

Основні показники якості вугілля марки «Г» після його окиснення наведені в табл. 4.5.

В результаті окиснення показник окиснення вугілля збільшився від 5 до 12 °С. Крім того, відбулися зміни в елементному складі. Так, вміст вуглецю знизився з 82,70 до 77,32 %, а вміст кисню зріс з 8,27 до 13,86 %. Структурні параметри δ і C_{ap} також знизилися, відповідно, з 7,41 до 6,74 і з 16,25 до 11,59 %.

Таблиця 4.5 – Показники якості вугілля Нају (марка «Г») після його окиснення

Показник окиснення, °С	Технічний аналіз, %			Елементний склад, %					Структурні параметри	
	A^d	S_t^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}	δ	$C_{ap}, \%$
12	4,8	0,69	40,3	77,32	6,28	1,85	0,69	13,86	6,74	11,59

4.2 Визначення кінетичних параметрів

Для розрахунку і порівняння кінетичних параметрів процесу займання вугілля різного ступеня метаморфізму були проведені дослідження, суть яких полягає в нагріванні зразків вугілля зі швидкістю (β) 2, 3, 5 і 7 °С/хв і визначенні відповідних температур займання.

Визначення значень температур займання (t_3) здійснювалося для двох паралельних вимірювань, з подальшим розрахунком середніх значень.

Для визначення кінетичних параметрів використовувалися прийоми математичних перетворень даних термічного аналізу, одержуваних в неізотермічних умовах [121, 122]. При цьому були введені такі припущення:

1) експериментально визначаються параметри $t_3 = T_m$: розглядалися як тотожні значенням температур T_{maxi} , відповідних максимуму тепловиділення в калориметричних вимірах;

2) процеси, що відбуваються до температур займання $T_{mi} (t_3)$, підкоряються формальній кінетиці першого порядку;

3) сума ряду основного аналітичного рівняння неізотермічної кінетики може бути з достатньою точністю апроксимована з використанням першого складника [123].

В рамках використаних припущень основне аналітичне рівняння може бути записане у формі:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{mi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E} \times \frac{1}{g(\alpha_m)}\right) - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T_{mi}}, \quad (4.5)$$

де R – універсальна газова стала;

E і A – енергія активації і передекспоненційний множник в рівнянні Ареніуса, що визначає температурну залежність константи швидкості реакції k (Т):

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4.6)$$

$g(\alpha_m)$ – параметр інтегральної форми кінетичного рівняння, що відповідає значенню $T_m(t_3)$ і залежить від порядку реакції: $\alpha g(m)=1$ [129], тоді рівняння (4.5) набуває форму відомого рівняння Кіссінджера [130]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{mi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T_{mi}}, \quad (4.7)$$

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{mi}^2}\right) = a_0 - a_1 \times \frac{1}{T_{mi}}. \quad (4.8)$$

Таким чином, визначивши параметри a_0 і a_1 методом лінійної регресії в координатах рівняння (4.8), можна розрахувати значення енергії активації і передекспоненційного множника за співвідношеннями:

$$E = a_1 \times R; \quad (4.9)$$

$$A = a_1 \times e^{a_0}. \quad (4.10)$$

У таблиці 4.6 наведені значення температур займання вугілля різних марок і окиснення, отриманих при різних швидкостях нагрівання.

Таблиця 4.6 – Залежність середніх значень температур займання вугілля від швидкості нагріву

Постачальник, країна	Марка	Швидкість нагріву, °C/хв.	Температура займання, t_3 , °C
		β	t_3
Нају, Індонезія	Г	2	324,7
		3	332,3
		5	339,2
		7	349,4
Нају, Індонезія (окиснений)	Г	2	314,9
		3	322,6
		5	331,6
		7	337,6
Комсомольська, Україна	Ж	2	360,7
		3	366,9
		5	378,9
		7	388,1
Riverside, США	К	2	373,7
		3	381,6
		5	393,4
		7	400,3
Росаhонтас, США	ПС	2	383,8
		3	394,1
		5	403,6
		7	412,0

На рис. 4.1 представлені залежності температури займання дослідженого вугілля від швидкості його нагрівання. Математичні залежності і їх статистична оцінка наведена в таблиці 4.7.

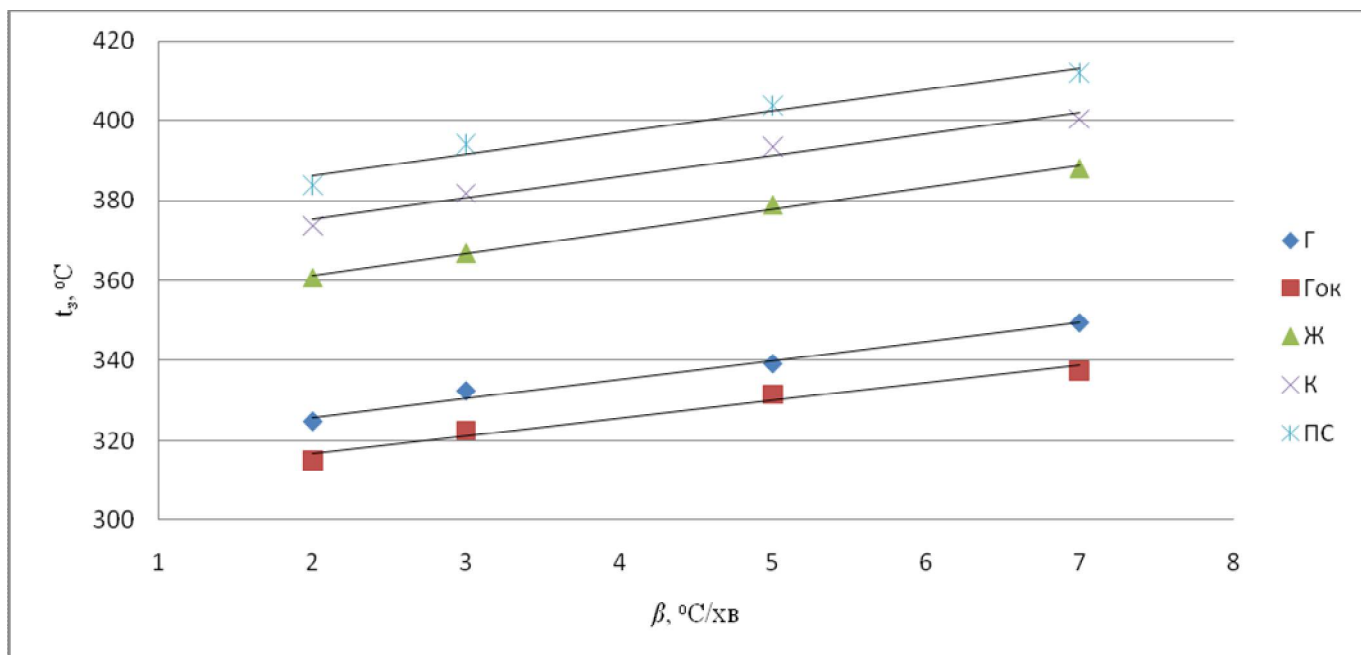


Рис. 4.1 – Графічна залежність температури займання від швидкості нагріву вугілля різних марок і ступеня окиснення

Таблиця 4.7 – Математичні рівняння і їх статистична оцінка²

Номер рівняння	Постачальник, країна	Марка	Вид рівняння	r	$D, \%$
(4.11)	Нажу, Індонезія	Г	$t_3=4,6983 \cdot \beta+316,43$	0,99	98,50
(4.12)	Нажу, Індонезія (окислений)	Г	$t_3=4,4288 \cdot \beta+307,85$	0,98	96,80
(4.13)	Комсомольська, Україна	Ж	$t_3=5,5085 \cdot \beta+350,24$	0,99	99,54
(4.14)	Riverside, США	К	$t_3=5,2915 \cdot \beta+364,76$	0,98	97,49
(4.15)	Pocahontas, США	ПС	$t_3=5,3915 \cdot \beta+375,46$	0,98	96,64

Аналізуючи наведені графічні і математичні залежності, можна стверджувати про можливість з високою точністю прогнозувати значення

¹ r – коефіцієнт кореляції; D – коефіцієнт детермінації, %.

температур займання дослідженого вугілля в діапазоні швидкості його нагрівання від 2 до 7 °С/хв.

На рис. 4.2 представлені дані табл. 4.6 в координатах рівняння (4.8), зокрема залежність $\ln(\beta_i/T_{mi}^2)$ від $1000/T_{mi}$.

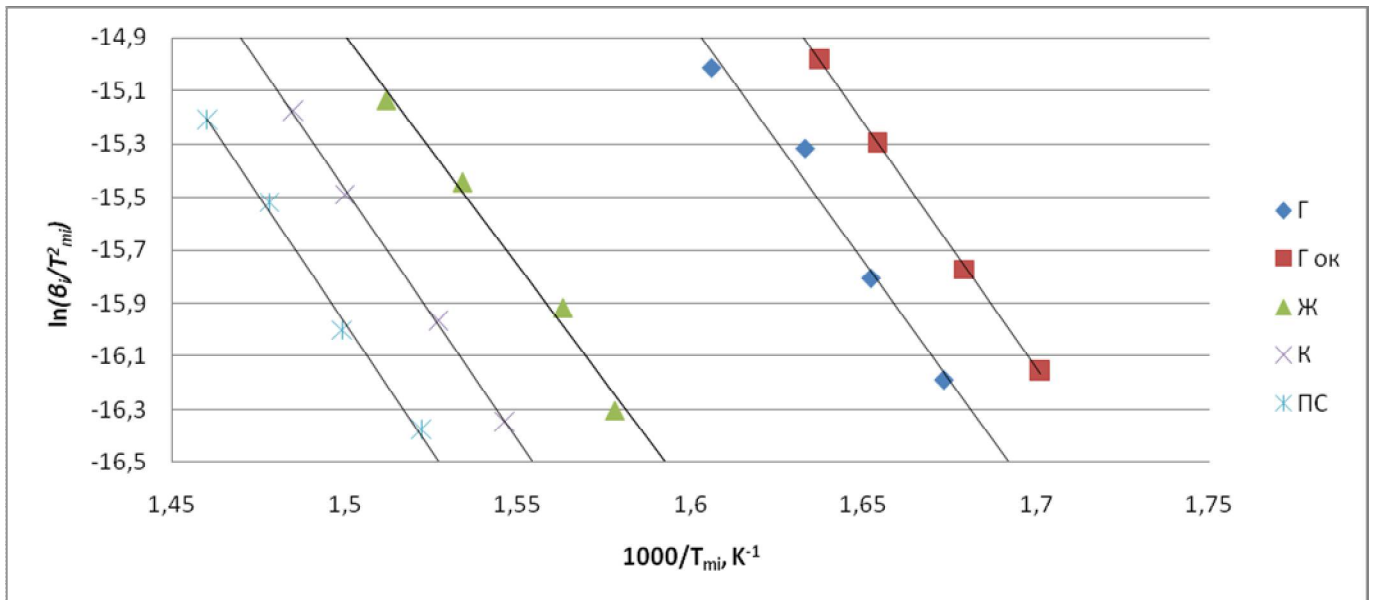


Рис. 4.2 – Залежність $\ln(\beta_i/T_{mi}^2)$ від $1000/T_{mi}$

Математичний опис наведено в табл. 4.8.

Таблиця 4.8 – Математичні рівняння і їх статистична оцінка

Номер рівняння	Постачальник, країна	Марка	Вид рівняння	r	$D, \%$
(4.16)	Нају, Індонезія	Г	$\ln(\beta_i/T_{mi}^2) = -17,992 \cdot (1000/T_{mi}) + 13,942$	0,99	97,53
(4.17)	Нају, Індонезія (окиснений)	Г	$\ln(\beta_i/T_{mi}^2) = -18,488 \cdot (1000/T_{mi}) + 15,283$	0,99	99,95
(4.18)	Комсомольська, Україна	Ж	$\ln(\beta_i/T_{mi}^2) = -17,344 \cdot (1000/T_{mi}) + 11,125$	0,99	98,66
(4.19)	Riverside, США	К	$\ln(\beta_i/T_{mi}^2) = -18,943 \cdot (1000/T_{mi}) + 12,946$	0,99	99,90
(4.20)	Pocahontas, США	ПС	$\ln(\beta_i/T_{mi}^2) = -19,248 \cdot (1000/T_{mi}) + 12,898$	0,99	99,54

З наведених даних (табл. 4.7, 4.8) випливає, що параметр $T_{mi}(t_3)$ практично цілком залежить від швидкості нагрівання, а отримані математичні рівняння характеризуються високими коефіцієнтами кореляції, близькими до одиниці.

У таблиці 4.9 представлені значення енергії активації процесу досягнення температури займання і передекспоненціального множника для дослідженого вугілля.

Таблиця 4.9 – Значення енергії активації і передекспоненціального множника для дослідженого вугілля

Постачальник, країна	Марка	E , кДж/моль	A , с ⁻¹
Нају, Індонезія	Г	149,51	$2,042 \cdot 10^{10}$
Нају, Індонезія (окиснений)	Г	153,64	$8,021 \cdot 10^{10}$
Комсомольська, Україна	Ж	144,13	$1,177 \cdot 10^9$
Riverside, США	К	157,42	$7,940 \cdot 10^9$
Pocahontas, США	ПС	159,95	$7,690 \cdot 10^9$

Абсолютні значення енергій активації знаходяться в інтервалі отриманих раніше значень E для окремих елементарних реакцій окиснення вугілля [45, 120], що може свідчити про складний процес перетворень до температури займання.

Оскільки значення констант швидкості залежать від обох параметрів рівняння Ареніуса, на рис. 4.3 представлені температурні залежності k , розраховані для інтервалу $T=300-425$ °С, що відповідає мінімальним і максимальним експериментальним значенням $T_{mi}(t_3)$.

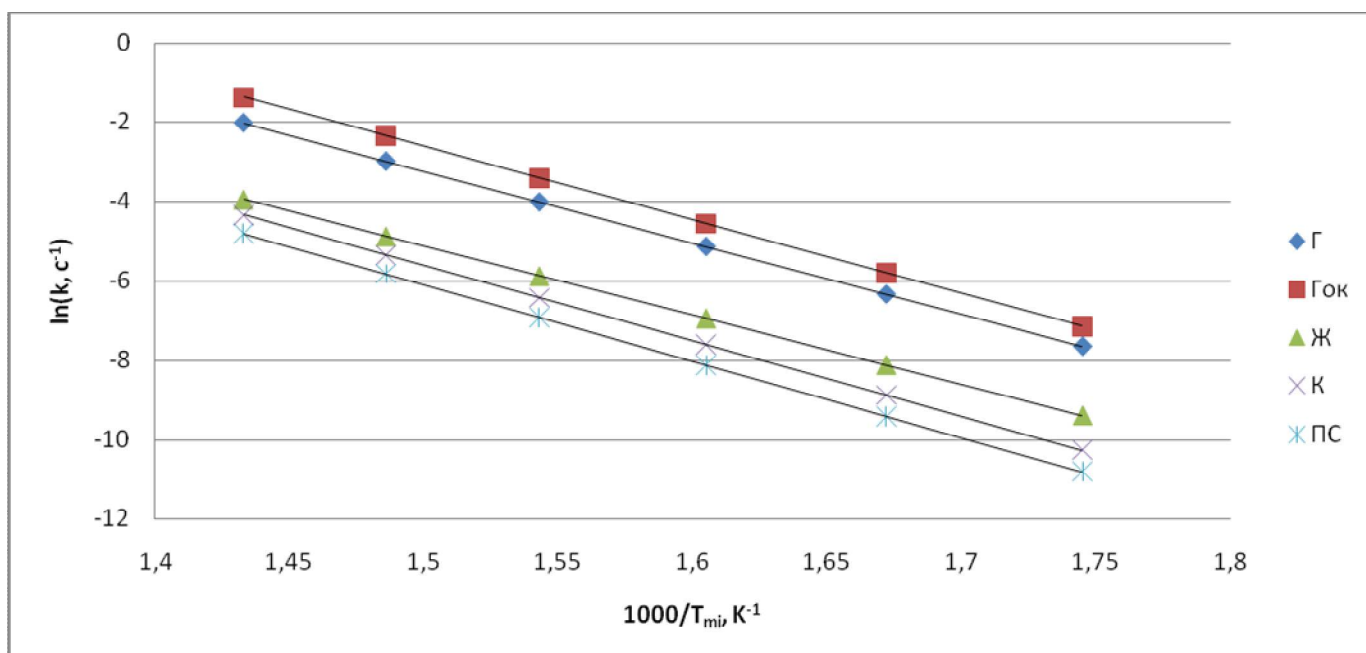


Рис. 4.3 – Залежність константи швидкості від температури займання

Математичний опис наведених на рис. 4.3 залежностей поданий в табл. 4.10.

Таблиця 4.10 – Математичні рівняння і їх статистична оцінка

Номер рівняння	Постачальник, країна	Марка	Вид рівняння	r	$D, \%$
(4.21)	Нажу, Індонезія	Г	$\ln(k) = -18,008 \cdot (1000/T_{mi}) + 23,771$	1	100
(4.22)	Нажу, Індонезія (окислений)	Г	$\ln(k) = -18,490 \cdot (1000/T_{mi}) + 25,115$	1	100
(4.23)	Комсомольська, Україна	Ж	$\ln(k) = -17,366 \cdot (1000/T_{mi}) + 20,923$	1	100
(4.24)	Riverside, США	К	$\ln(k) = -18,976 \cdot (1000/T_{mi}) + 22,850$	1	100
(4.25)	Rosahontas, США	ПС	$\ln(k) = -19,269 \cdot (1000/T_{mi}) + 22,799$	1	100

Наведені результати свідчать про збільшення константи швидкості займання зі:

1. Збільшенням ступеня окиснення вугілля в усьому інтервалі розглянутих температур.

2. Зниженням ступеня метаморфізму дослідженого вугілля.

Для наочного подання цього результату на рис. 4.4 і 4.5 наведені залежності логарифма константи швидкості від структурного параметра δ і показника виходу летких речовин для температури 350 °С.

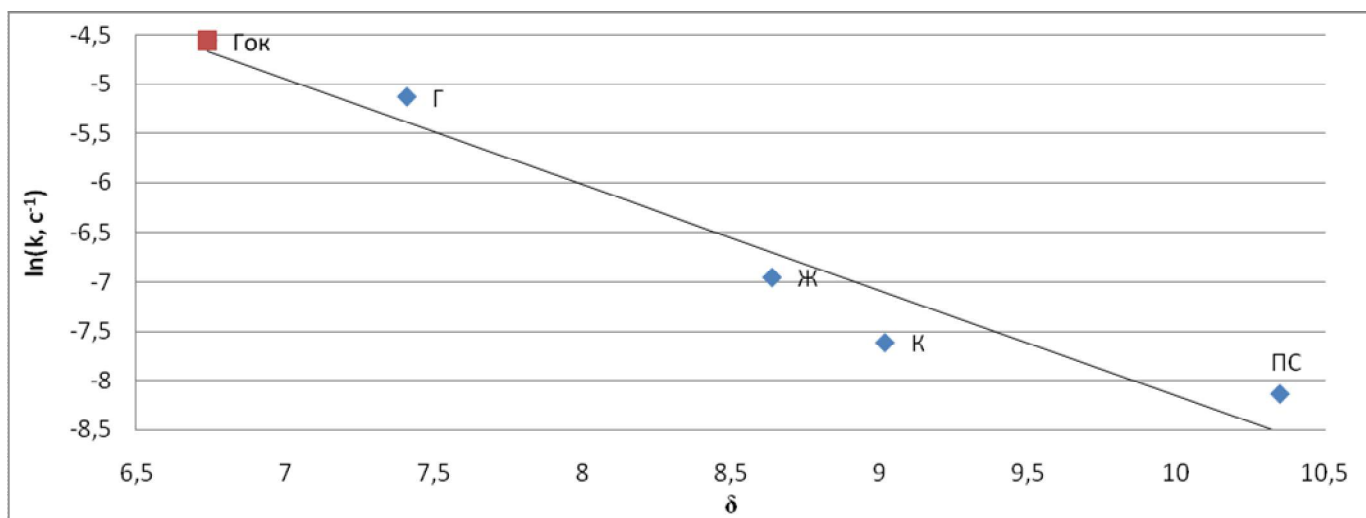


Рис. 4.4 – Залежність константи швидкості займання при 350 °С від структурного параметра δ

Очевидно, що підвищена концентрація кисню у вихідних зразках і/або спрямоване збільшення цієї концентрації в результаті попередньої обробки вугілля є фактором, що призводить до прискорення процесу займання. Результати цього дослідження підтверджують матеріали, викладені в роботах [125, 126], де також визначено, що швидкість окиснення природного вугілля підвищується зі збільшенням виходу летких речовин.

Аналіз залежності констант швидкості займання від ступеня окиснення зразка свідчить, що, незважаючи на підвищення значення енергії активації, результуюче значення k збільшується зі збільшенням вихідного вмісту кисню. Цей результат є наслідком збільшення в 4 рази значення передекспоненціального множника (табл. 4.9).

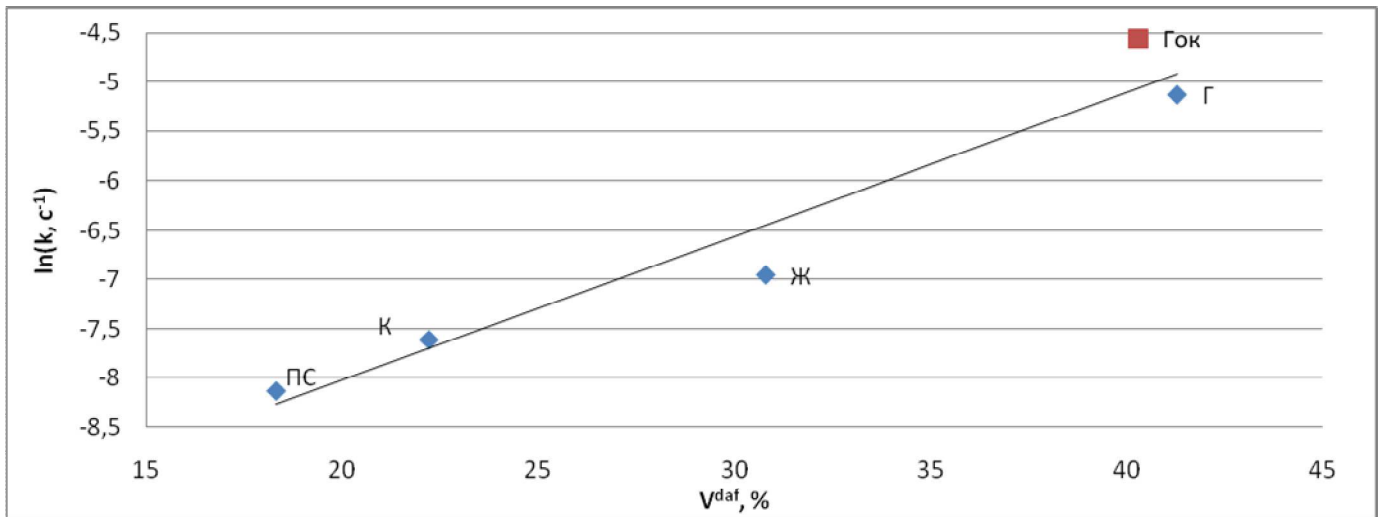


Рис. 4.5 – Залежність константи швидкості займання при 350 °С від виходу летких речовин

Аналогічний ефект збільшення енергії активації термічної деструкції вугілля від ступеня його окиснення наведений в роботі [127] для зразків бурого і кам'яного вугілля (табл. 4.11).

Таблиця 4.11 – Залежність енергії активації від концентрації кисню

Концентрація кисню, %	Енергія активації, E , кДж/моль	
	Буре вугілля	Кам'яне вугілля
5	58,2047	85,8254
10	73,2937	111,9563
15	84,3289	127,0213
17	88,4194	131,6771
21	93,3247	141,8701
30	100,0174	155,5716

Подібні результати зустрічаються для багатьох експериментів термічного аналізу, в яких прискорюючий ефект призводить до одночасного збільшення як енергії активації, так і значення параметра A [128].

Згідно [129], значення передекспоненціального множника в рівнянні Ареніуса розглядається як константа швидкості, що характеризується

максимально можливою кількістю зіткнень при $T \rightarrow \infty$, а значення енергії активації визначає активну частину зіткнень, які супроводжуються хімічною взаємодією. Таким чином, якщо внаслідок прискорення ефекту загальне число зіткнень залишається сталим, то збільшення константи швидкості може відбуватися лише внаслідок зменшення значення енергії активації, що розглядається класичною схемою дії каталізаторів.

Однак, в рамках концепції існування ізокінетичної температури як початкової температури активної стадії хімічного процесу [129], положення якої знаходиться нижче експериментальної, збільшення константи швидкості можливо лише за умови одночасного збільшення як передекспоненціального множника, так і енергії активації [128].

На нашу думку, збільшення ступеня окиснення є передумовою збільшення концентрації вільних радикалів, що виникають в процесі займання. У зв'язку з цим стає зрозумілим домінуючий внесок збільшення передекспоненціального множника в результуюче значення константи швидкості реакції [130].

Висновки за розділом 4

1. Показано, що устаткування для визначення окиснення вугілля відповідно до ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення» може бути використане для визначення кінетичних параметрів процесу займання в межах неізотермічної формальної кінетики.

2. Встановлено, що температура займання вугілля різного ступеня метаморфізму і окиснення практично цілком залежить від швидкості нагрівання. За розробленим математичним рівнянням можна розрахувати температуру займання дослідженого вугілля в діапазоні його нагрівання від 2 до 7 °C/хв.

3. Завдяки використанню відомого рівняння Кіссінджера визначені значення енергії активації і передекспоненційного множника рівняння Ареніуса для займання вугілля різного ступеня метаморфізму і окиснення.

4. Встановлено, що константа швидкості процесу займання збільшується зі зростанням ступеня окиснення і зниженням ступеня метаморфізму дослідженого вугілля.

5. Збільшення константи швидкості займання одночасно зі збільшенням енергії активації пояснюється зростанням передекспоненціального множника і його домінуючого вкладу в результуюче значення константи швидкості.

РОЗДІЛ 5

ЗВ'ЯЗОК ТЕМПЕРАТУРИ ЗАЙМАННЯ З ПОКАЗНИКАМИ СКЛАДУ, БУДОВИ ТА ЯКОСТІ ВУГІЛЛЯ. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ

5.1 Зв'язок температури займання з показниками складу, будови та якості вугілля

Розробка і впровадження в систему контролю якості вугілля, що надходить на коксохімічні підприємства України, ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення», дозволили додатково охарактеризувати його технологічні властивості за величиною температури займання [131–132].

Нагадаємо, що температура займання (самозаймання) – та найменша температура, при якій відбувається різке збільшення швидкості екзотермічних об'ємних реакцій, що призводить до виникнення полум'яного горіння і/або вибуху. Ця температура потрібна для досягнення енергії активації реакції горіння [94].

У роботі [95] показано, що найважливішим фактором, який впливає на температуру займання неокисненого вугілля, є ступінь його метаморфізму. Діапазон значень температур займання (t_{36}) неокисненого коксівного вугілля згідно роботи [95] наведено в табл. 5.1.

Слід зазначити, що запропонований автором [95] діапазон зміни температур займання неокисненого вугілля має незаповнені інтервали за температурною шкалою. Значення температур займання від 340 до 350, від 360 до 365, від 370 до 375 °С не відповідають жодній марці вугілля, що, на нашу думку, може бути викликане недостатньою кількістю досліджених проб. Крім того, немає відомостей про показники якості марок вугілля у використаній автором класифікації. Наприклад, невідомо і діапазони показників відбиття

вітриніту, виходу летких речовин або товщини пластичного шару були характерні для дослідженого вугілля кожної конкретної марки.

Таблиця 5.1 – Температура займання неокисненого вугілля

Марка	Температура займання неокисненого вугілля, t_{36} , °С
Г	320–340
Ж	350–360
К	365–370
ПС	375–380

З урахуванням зазначеного, а також широкомасштабного впровадження методу визначення окиснення в схему контролю якості вугілля на коксохімічних підприємствах України, були вивчені фактори, що впливають на температуру займання неокисненого вугілля (t_{36}) на основі дослідження широкого кола вугілля різних типів.

Були досліджені 170 проб, в тому числі: 50 проб вугілля України і 120 імпортованих в т.ч. з США, Канади, Австралії, Чехії, Польщі, Індонезії тощо.

У табл. 5.2–5.4 наведені максимальні, мінімальні та середні значення показників технологічних властивостей, петрографічних характеристик, елементного складу та структурних параметрів досліджених проб вугілля.

Таблиця 5.2 – Технологічні властивості досліджених проб вугілля

Значення	Дані технічного аналізу, %				Температура займання неокисненого вугілля, °С
	W^a	A^d	S_t^d	V^{daf}	
Максимальне	3,8	12,4	3,26	43,4	418
Мінімальне	0,2	3,7	0,13	16,7	341
Середнє	1,4	8,4	0,83	30,0	384

Таблиця 5.3 – Петрографічна характеристика досліджених проб вугілля

Значення	Середній показник відбиття вітриніту, %	Петрографічний склад (без урахування мінеральних домішок), %				
	R_o	Vt	Sv	I	L	ΣOK
Максимальне	1,60	99	4	77	10	79
Мінімальне	0,53	20	0	1	0	1
Середнє	1,04	71	1	26	2	27

Таблиця 5.4 – Елементний склад і структурні параметри досліджених проб вугілля

Значення	Елементний склад, %					Структурні параметри	
	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}	δ	$C_{ap}, \%$
Максимальне	91,19	6,42	2,99	3,26	10,75	10,42	35,19
Мінімальне	80,79	4,64	0,85	0,13	1,31	7,62	14,30
Середнє	86,81	5,43	1,95	0,83	4,96	9,18	23,03

Розрахунок структурних параметрів проводився за формулами, які використовувались в роботах [135–137].

Для дослідженої вибірки розраховували коефіцієнти парної кореляції між показниками властивостей вугілля і величиною температури займання, $t_{зв}$ (табл. 5.5).

Значущість коефіцієнтів кореляції r перевіряли шляхом порівняння абсолютної величини добутку $|r|\sqrt{n-1}$ з його критичним значенням (H) при заданій надійності виведення (P) [138]. Критичне значення H при ймовірності $P = 0,999$ для 170 проб становить 3,291.

У табл. 5.5 показані значення коефіцієнтів кореляції r і зазначеного добутку $|r|\sqrt{n-1}$ для кожного досліджуваного взаємозв'язку.

Таблиця 5.5 – Коефіцієнти парної кореляції та значення $|r|\sqrt{n-1}$ досліджених зв'язків

Показник	V^{daf}	V_t	ΣOK	R_0	C^{daf}	H^{daf}	O_d^{daf}	δ	C_{ap}
r	-0,915	-0,389	0,410	0,917	0,914	-0,637	-0,113	0,880	0,910
$ r \sqrt{n-1}$	10,763	3,827	4,051	7,878	10,901	6,106	1,218	9,949	7,974

Як видно з наведених у табл. 5.5 даних, найбільші значення коефіцієнтів кореляції ($r = 0,88-0,915$) встановлені між температурою займання і показниками C^{daf} , C_{ap} , δ , R_0 , V^{daf} , що характеризують склад, будову і технологічні властивості ОМВ. Для зазначених взаємозв'язків характерні також максимальні значення добутку $|r|\sqrt{n-1}$, що свідчить про їх високу надійність.

На рис. 5.1–5.5 наведено графічні залежності температури займання $t_{зв}$ від основних показників якості вугілля. Аналізуючи їх, можна констатувати, що вони носять характер, наближений до лінійного.

У табл. 5.6 наведені математичні рівняння (5.6–5.10) і статистична оцінка залежностей температури займання від досліджених показників властивостей вугілля. Аналіз отриманих рівнянь та їх статистичної оцінки показує, що вивчені взаємозв'язки характеризуються високими коефіцієнтами кореляції (0,88–0,92) і детермінації (77,4–84,6 %).

Виходячи зі значень показників, з якими корелює величина $t_{зв}$, можна зробити висновок, що остання є параметром, який залежить від вмісту вуглецю і ступеня впорядкованості структури органічної маси неокисненого вугілля. Підвищення її абсолютної величини пов'язано зі зростанням у вугіллі вмісту загального (C^{daf}) і ароматичного (C_{ap}) вуглецю, а також від ступеню ненасичення (δ) його структури.

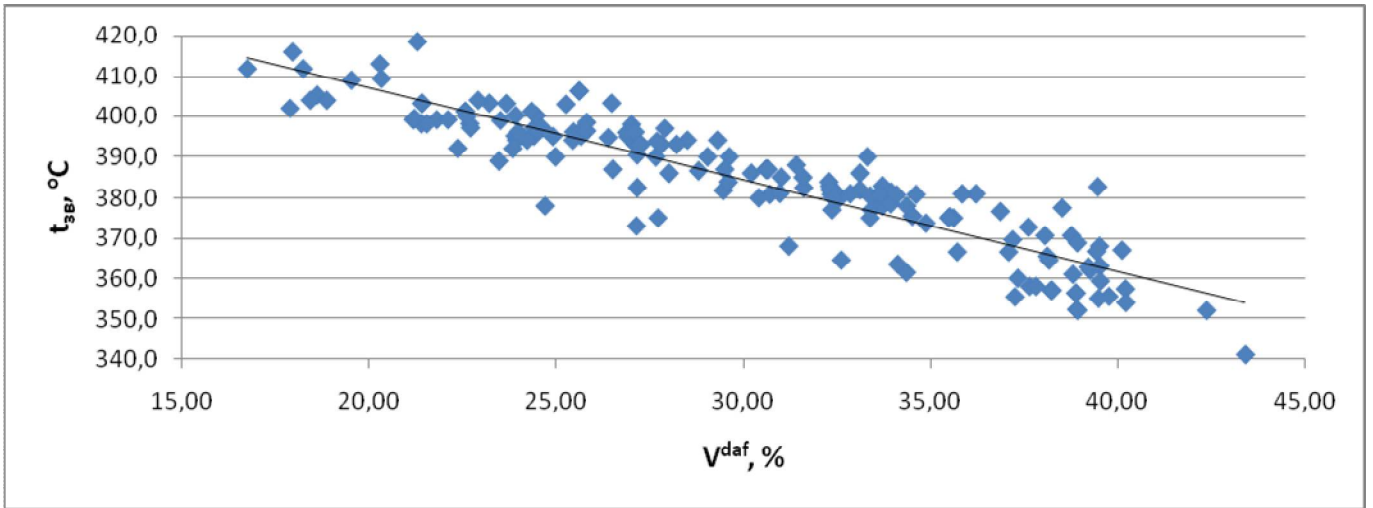


Рис. 5.1 – Залежність t_{36} від V^{daf}

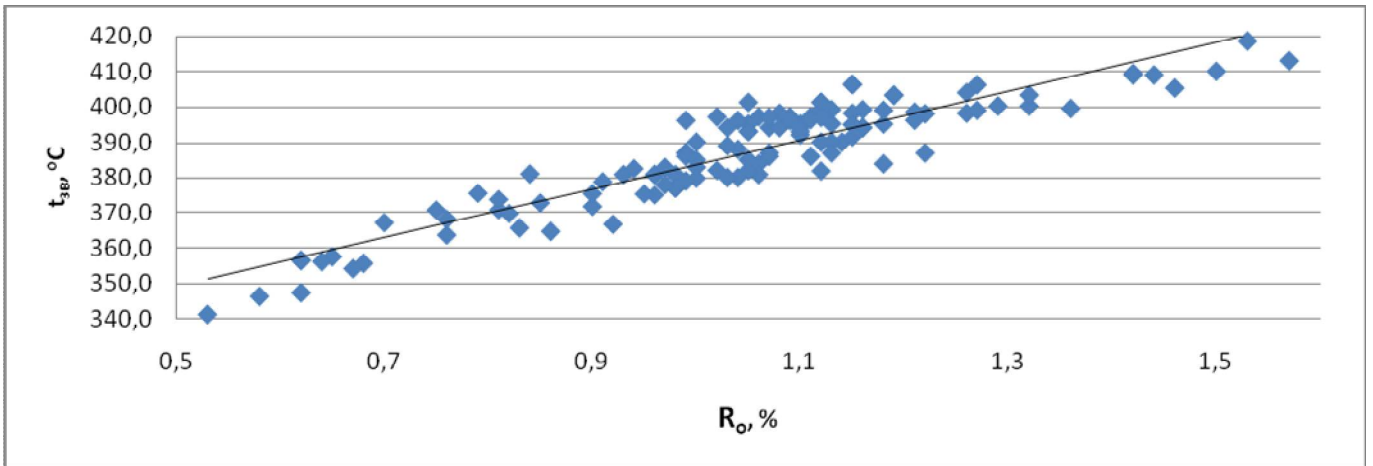


Рис. 5.2 – Залежність t_{36} від R_0

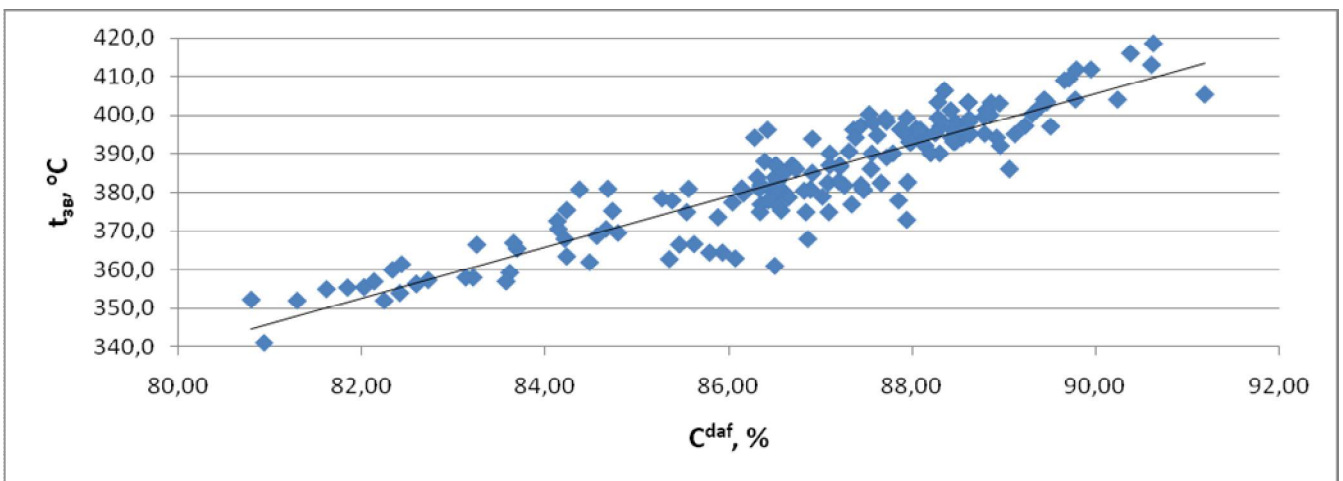


Рис. 5.3 – Залежність t_{36} від C^{daf}

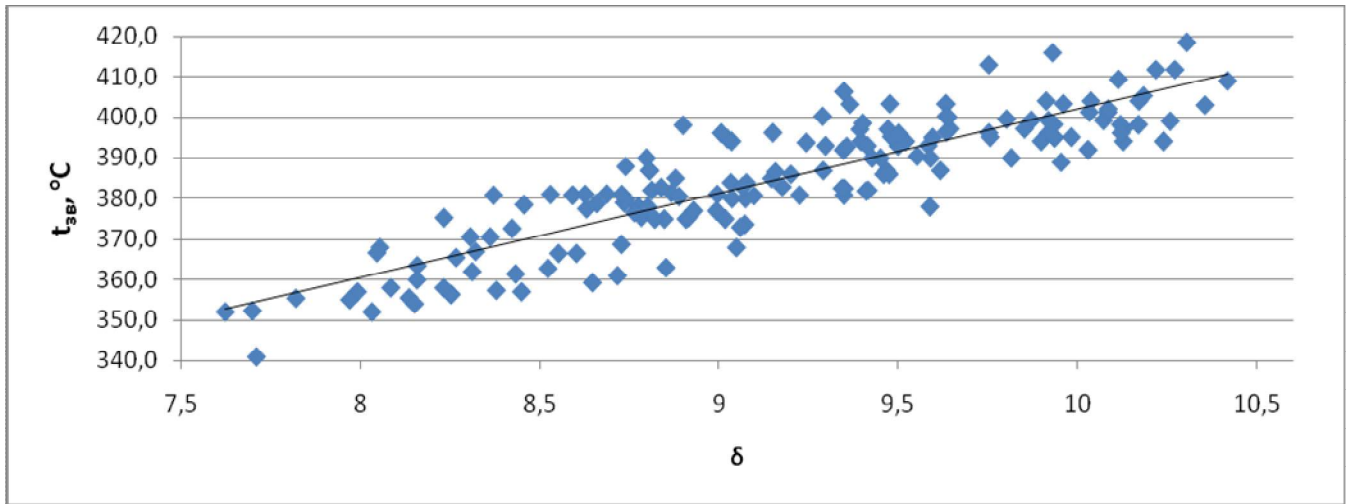


Рис. 5.4 – Залежність t_{36} від δ

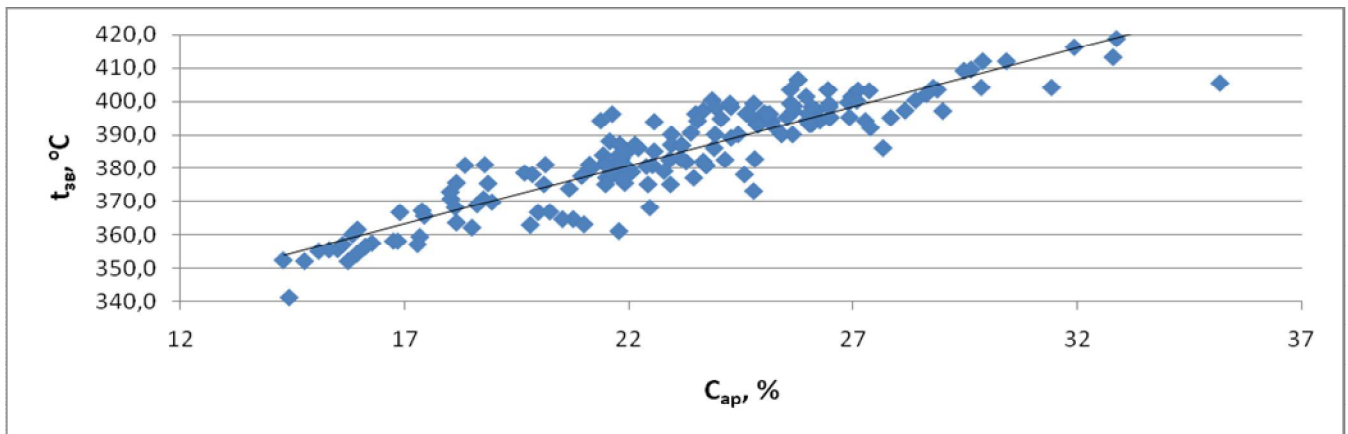


Рис. 5.5 – Залежність t_{36} від C_{ap}

Таблиця 5.6 – Математичні рівняння та їх статистична оцінка

№ рівняння	Вид рівняння	Статистична оцінка	
		r	$D, \%$
(5.6)	$t_{36} = -2,2691 \cdot V^{daf} + 452,59$	0,91	82,8
(5.7)	$t_{36} = 69,31 \cdot R_0 + 314,47$	0,92	84,6
(5.8)	$t_{36} = 6,6134 \cdot C^{daf} - 189,63$	0,91	82,8
(5.9)	$t_{36} = 20,673 \cdot \delta + 195,16$	0,88	77,4
(5.10)	$t_{36} = 3,4929 \cdot C_{ap} + 304,04$	0,91	82,8

Значення температури займання також зростає зі збільшенням величини показника відбиття вітриніту і зі зниженням виходу летких речовин з вугілля.

Слід зазначити, що обидва ці показники також відображають структурні особливості ОМВ. Так, показник відбиття вітриніту пов'язаний з наявністю тієї чи іншої кількості циклічно полімеризованого вуглецю в ОМВ. Вихід летких речовин відображає термостійкість ОМВ, що залежить від кількості аліфатичних і ароматичних складових макромолекул ОМВ.

За отриманими рівняннями (5.6) і (5.7) були розраховані значення температур займання марок і груп коксівного вугілля в рамках введеного в Україні ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'не та антрацит. Класифікація» [16]. У табл. 5.7 наведені розрахункові значення температур займання, а також їх інтервали для марок та груп коксівного вугілля.

На відміну від наведеної раніше (табл. 5.1) градації температури займання неокисненого коксівного вугілля в залежності від його марочної належності, в табл. 5.7, по-перше, наведені значення показників якості (R_0 і V^{daf}) для кожної марки або групи, а, по-друге, ліквідовані «прогалини» в значеннях температур займання неокисненого вугілля між марками у всьому температурному діапазоні.

5.2 Практичне використання показника температури займання

Головна задача коксохімічного виробництва – забезпечення доменного процесу коксом заданих споживчих властивостей. Одним з основних умов її виконання є сталість якісних характеристик вугільних концентратів, з яких виробляється доменний кокс.

Сировинна база більшості українських коксохімічних заводів складається як з українського, так і з імпортного вугілля; залучення останнього до коксування дає можливість досягти істотного зниження сірчистості вугільної шихти, а також отримати кокс з необхідними значеннями CRI та CSR [6, 139–142].

Таблиця 5.7 – Значення температур займання марок і груп коксівного вугілля відповідно до ДСТУ 3472:2015 [22]

Марка вугілля	Позначення		Показник відбиття вігритіту, R_o , %	Вихід легких речовин, V^{daf} , %	Температура займання, t_{36} , °C		
	марка	група			за рівнянням (5.7)	за рівнянням (5.6)	об'єднаний інтервал
Газове	Г	Г1	0,60–0,69	38–44	356–362	353–366	353–366
		Г2	0,70–0,79	36–42	363–369	357–371	357–371
Газове жирне піснுவате	ГЖП		0,80–0,89	33–39	370–376	364–378	364–378
Газове жирне	ГЖ		0,80–0,89	33–38	370–376	366–378	366–378
Жирне	Ж		0,90–1,19	28–36	377–397	371–389	371–397
Коксівне	К	К1	1,04–1,19	28–30	387–397	385–389	385–397
		К2	1,20–1,49	18–28	398–418	389–412	389–418
Піснுவате спікливе	ПС		1,50–1,69	14–22	418–432	403–421	403–432

При складанні вугільної шихти для коксування необхідна повна інформація про фактичну марочну належність та технологічні властивості всіх вугільних концентратів, які до неї входять, що дозволяє розраховувати основні технологічні показники якості шихти, а по – очікувану якість коксу.

Більшість центральних лабораторій коксохімічних підприємств України мають у своєму розпорядженні три основних методи оцінки властивостей вугілля: технічний (W^a, A^d, S_t^d, V^{daf}), пластометричний (x, y) і петрографічний ($R_0, V_t, S_v, I, L, \Sigma OK$, рефлектограма вітриніту) аналізи. Однак за їх допомогою оперативно встановити фактичну марочну належність конкретної партії вугільного концентрату важко, а іноді навіть неможливо.

Виходячи з викладеного, важливо використовувати для експрес-оцінки марочної належності вугілля, що надходить на коксохімічні підприємства України, температуру його займання (t_{36}), яка визначається при оцінці окиснення вугілля відповідно до ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення» [21]. Детальна інформація про зв'язок температури займання вугілля з показниками його якості, а також питання адитивності показника та відхилень від нього викладені в роботах [104, 116, 117].

На двох коксохімічних підприємствах України відповідно до ДСТУ 4096–2002 [143] був проведений відбір вугільних концентратів, що входять в сировинну базу цих підприємств.

У відібраних вугільних пробах після їх підсушування й подрібнення визначена температура займання (t_{36}), яка потім була порівняна з температурами займання коксівного вугілля різних марок згідно ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація» [16], що були наведені раніше в роботі [104]. Результати зіставлення подані в табл. 5.8. Аналізуючи ці дані, можна зробити висновок про практично повну відповідність фактичних і табличних значень температур займання (t_{36}) вугільних проб.

Таблиця 5.8 – Зіставлення фактичних і табличних значень t_{36}

Постачальник	Марка з посвідчення	Температура займання, t_{36} , °C	
		Табличне значення	Фактичне значення
Коксохімвиробництво №1			
Розріз «Талдинський західний»	Г	353–371	356,9
ЗФ «Тайбінська»	Г	353–371	370,2
ЦЗФ «Щедрухінська»	Г	353–371	357,9
Rocklick	Ж	371–397	375,0
Wellmore	Ж	371–397	380,0
ЗФ «Північна»	К	385–418	395,2
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	385–418	388,8
Teck Premium	К+КП	385–418	392,7
ЦЗФ «Березовська»	КП	385–418	392,3
Rosahontas	ПС	403–432	387,2
Коксохімвиробництво №2			
ЦЗФ «Щедрухінська»	Г	353–371	366,9
ЗАТ «Талтек»	Г	353–371	359,4
ЦЗФ «Усковська»	ГЖ	366–378	367,5
ТОВ «Промвугіллясервіс»	ГЖП	364–378	365,9
Wellmore	Ж	371–389	380,5
Carter Roag	Ж	371–389	402,9
ЦЗФ «Кузнецька»	Ж	371–389	373,3
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	385–418	400,1
ЗФ «Північна»	К	385–418	403,6
Teck Premium	К+КП	385–418	398,8
ЗФ «Бачатська»	КП	385–418	396,8
Rosahontas	ПС	403–432	411,6

Сумнів у відповідності заявленої марочної приналежності фактично отриманої якості викликали проби вугілля Rosahontas (марка ПС), відібрана на КХВ №1, і проба вугілля Carter Roag (марка Ж), відібрана на КХВ №2. У першому випадку, фактична величина t_{36} (387,2 °C) виявилася нижче

табличного значення (403 °C); у другому випадку, $t_{зв}$ (402,9 °C) – перевищувала максимальне табличне значення (389 °C).

Для підтвердження або спростування висловлених сумнівів був виконаний комплексний аналіз показників якості відібраних проб. Зокрема, були визначені показники технічного (A^d , S_t^d , V^{daf}), пластометричного (x , y), петрографічного (R_0 , V_t , S_v , I , L , ΣOK , рефлектограми вітриніту) і елементного (C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , S_t^d , O^{daf}) аналізів, а також окиснення (Δt). За даними елементного аналізу були розраховані структурні параметри δ і C_{ap} [104].

Результати проведених досліджень наведені в табл. 5.9–5.11. Аналізуючи їх, можна зробити висновок про те, що проби вугілля Rosahontas (КХВ №1) та Carter Roag (КХВ №2) за комплексом показників якості не відповідають заявленій марочній належності.

Зокрема, у випадку з вугіллям Rosahontas про це свідчать низьке для цієї марки значення середнього довільного показника відбиття вітриніту (1,14 %), присутність в рефлектограмі вітриніту складових, відповідних таким стадіям метаморфізму, як «ДГ» + «Г», «ГЖП + ГЖ» і «Ж».

Для унаочнення вищесказаних тверджень, в табл. 5.12 наведені деякі показники якості досліджених і «класичних» проб вугілля Carter Roag і Rosahontas, які надходять останнім часом на коксохімічні підприємства України. Виходячи з них, можна дійти висновку, що виконаний нами попередній аналіз повністю підтвердився: досліджені проби вугілля Carter Roag і Rosahontas є нехарактерними представниками цих постачальників і не можуть використовуватися у вугільних шихтах відповідно як марка «Ж» і марка «ПС».

Таблиця 5.9 – Технологічні властивості вугільних концентратів КХВ №1 і 2

Постачальник	Марка	Технічний аналіз, %		Пластометричні показники, мм		Показник окиснення, °С	Температура займання, °С	
		A^d	S_t	V^{daf}	x			y
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Коксохімвиробництво №1								
Розріз «Галдинський західний»	Г	8,5	0,44	37,0	33	10	4	460,9
ЗФ «Гайбінська»	Г	9,0	0,50	34,1	30	10	3	374,8
ЦЗФ «Щедрухінська»	Г	7,5	0,53	38,2	32	10	1	362,0
Rocklick	Ж	7,5	0,98	34,2	17	24	2	377,6
Wellmore	Ж	8,0	1,10	32,6	14	22	2	380,6
ЗФ «Північна»	К	9,4	0,64	23,9	21	18	2	400,0
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	9,1	0,73	26,2	14	13	2	394,5
Teck Premium	К+КП	8,6	0,56	26,2	18	14	5	393,7
ЦЗФ «Березовська»	КП	5,1	0,40	24,2	30	9	5	397,0
Rosahontas	ПС	7,5	1,00	26,4	17	23	6	393,0

Продовження таблиці 5.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Коксохімвиробництво №2								
ЦЗФ «Щедрухінська»	Г	7,9	0,53	37,1	42	10	1	366,9
ЗАТ «Галтек»	Г	10,1	0,51	37,7	31	10	5	359,4
ЦЗФ «Усковська»	ГЖ	8,0	0,42	37,4	30	16	3	367,5
ТОВ «Промвугіллясервіс»	ГЖП	7,7	0,58	37,0	34	11	5	365,9
Wellmore	Ж	7,1	1,19	32,8	33	19	5	380,5
Carter Roag	Ж	8,6	0,73	24,6	16	17	5	402,9
ЦЗФ «Кузнецька»	Ж	9,1	0,64	35,5	27	22	1	373,3
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	8,9	0,74	27,1	15	15	6	400,1
ЗФ «Північна»	К	9,4	0,62	22,6	21	16	3	403,6
Teck Premium	К+КП	9,0	0,60	26,7	20	15	5	398,8
ЗФ «Бачатська»	КП	6,4	0,46	24,1	29	10	6	396,8
Rosabontas	ПС	7,3	0,79	17,4	9	12	6	411,6

Таблиця 5.10 – Петрографічна характеристика вугільних концентратів КХВ №1 і 2

Постачальник	Марка	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %							Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %									
		I/t	S _v	I	L	ΣOK	R _o	ДГ+Г		ГЖП + ГЖ	Ж	К	ПС	П					
															Марки вугілля, умовно відповідні стадіям метаморфізму вітриніту				
														0,50 – 0,79	0,80 – 0,89	0,90 – 1,19	1,20 – 1,49	1,50 – 1,69	1,70 – 2,59
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14						
Коксохімічне виробництво №1																			
Розріз «Галдинський західний»	Г	69	0	29	2	29	0,64	100	0	0	0	0	0	0	0	0			
ЗФ «Гайбінська»	Г	66	0	31	3	31	0,72	100	0	0	0	0	0	0	0	0			
ЦЗФ «Щедрухінська»	Г	74	0	24	2	24	0,69	100	0	0	0	0	0	0	0	0			
Rocklick	Ж	69	0	26	5	26	0,97	0	20	80	0	0	0	0	0	0			
Wellmore	Ж	73	0	24	3	24	0,99	0	11	89	0	0	0	0	0	0			
ЗФ «Північна»	К	48	0	52	0	52	1,16	0	0	63	37	0	0	0	0	0			
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	83	1	14	2	15	1,20	0	0	48	52	0	0	0	0	0			
Teck Premium	К+КП	70	0	29	1	29	1,09		6	80	14	0	0	0	0	0			
ЦЗФ «Березовська»	КП	37	1	62	0	63	1,05		11	83	6	0	0	0	0	0			

Продовження таблиці 5.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Росаhontas	ПС	80	0	18	2	18	1,14	5	18	41	19	17	0
Коксохімвиробництво №2													
ЦЗФ «Щедрухінська»	Г	70	2	27	1	29	0,69	89	8	8	0	0	0
ЗАТ «Галтек»	Г	79	0	19	2	19	0,65	96	4	0	0	0	0
ЦЗФ «Усковська»	ГЖ	89	0	9	2	9	0,75	85	15	0	0	0	0
ТОВ «Промвугіллясервіс»	ГЖП	81	1	17	1	18	0,70	91	4	5	0	0	0
Wellmore	Ж	81	0	17	2	17	0,96	0	30	70	0	0	0
Carter Roag	Ж	81	0	17	2	17	1,25	0	5	44	22	27	2
ЦЗФ «Кузнецька»	Ж	89	0	10	1	10	0,87	32	38	30	0	0	0
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	86	0	12	2	12	1,20	0	0	50	50	0	0
ЗФ «Північна»	К	62	2	36	0	38	1,22	0	0	47	53	0	0
Teck Premium	К+КП	71	2	26	1	28	1,09	0	0	86	14	0	0
ЗФ «Бачатська»	КП	49	2	49	0	51	1,02	0	17	70	13	0	0
Росаhontas	ПС	81	0	19	0	19	1,54	0	0	0	42	54	4

Таблиця 5.11 – Елементний склад вугільних концентратів КХВ №1 і 2

Постачальник	Марка	Елементний склад, %					Структурні параметри	
		C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}	δ	$C_{ap}, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Коксохімвиробництво №1								
Розріз «Галдинський західний»	Г	81,51	5,25	2,29	0,44	10,51	8,50	14,99
ЗФ «Гайбінська»	Г	84,32	5,39	2,30	0,50	7,49	8,83	18,28
ЦЗФ «Щедрухінська»	Г	83,10	5,77	2,40	0,53	8,20	8,25	16,72
Rocklick	Ж	86,10	7,70	1,68	0,98	3,54	6,77	21,06
Wellmore	Ж	86,94	6,15	1,66	1,10	4,15	8,46	22,63
ЗФ «Північна»	К	89,56	5,04	2,00	0,64	2,76	10,03	29,17
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	87,52	5,45	1,65	0,73	4,65	9,25	23,84
Teck Premium	К+КП	88,20	4,96	1,36	0,56	4,92	9,84	25,41
ЦЗФ «Березовська»	КП	84,14	4,85	2,30	0,40	8,31	9,34	18,04
Rosahontas	ПС	87,80	5,03	1,52	1,00	4,65	9,71	24,47

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Коксохімвиробництво №2								
ЦЗФ «Щедрухінська»	Г	79,76	5,60	2,40	0,53	11,71	7,86	13,40
ЗАТ «Галтек»	Г	83,02	5,52	2,32	0,51	8,63	8,48	16,62
ЦЗФ «Усковська»	ГЖ	83,80	5,78	2,77	0,42	7,23	8,38	17,59
ТОВ «Промвугіллясервіс»	ГЖП	83,17	5,64	2,36	0,58	8,28	8,39	16,80
Wellmore	Ж	87,04	5,54	1,55	1,19	4,68	9,08	22,83
Carter Roag	Ж	86,87	5,57	1,45	0,73	6,11	9,01	22,49
ЦЗФ «Кузнецка»	Ж	85,74	5,80	2,55	0,64	5,27	8,67	20,44
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	87,50	5,43	1,63	0,74	4,70	9,27	23,80
ЗФ «Північна»	К	89,33	5,10	2,12	0,62	2,83	9,94	28,47
Teck Premium	К+КП	88,40	5,16	1,50	0,60	4,34	9,68	25,91
ЗФ «Бачалська»	КП	88,95	4,95	2,22	0,46	3,42	10,03	27,37
Rosahontas	ПС	91,54	4,88	1,38	0,79	1,41	10,48	36,79

Таблиця 5.12 – Показники якості проб вугілля Carter Roag і Rosahontas

Постачальник	Марка	Проба	V^{daf} , %	y , мм	R_o , %	Рефлектограма вітриніту					
						0,50–0,79	0,80–0,99	0,90–1,19	1,20–1,49	1,50–1,69	1,70–2,59
Carter Roag	Ж	Досл.	24,6	17	1,25	1	4	44	22	27	2
		1	32,1	20	1,00	7	7	86	0	0	0
		2	32,3	21	1,02	5	5	90	0	0	0
		3	32,4	20	1,01	4	6	90	0	0	0
		4	32,3	20	0,99	5	6	89	0	0	0
Rosahontas	ПС	Досл.	26,4	23	1,14	5	18	41	19	16	1
		1	18,3	12	1,60	0	0	0	12	76	12
		2	17,7	12	1,57	0	0	0	22	70	8
		3	17,8	13	1,57	0	0	0	22	69	9
		4	16,6	14	1,58	0	0	0	28	58	14
		5	18,3	12	1,51	0	0	49	48	3	

Таким чином, використання показника температури займання ($t_{зв}$), що визначається згідно ДСТУ 7611:2014 [21], для контролю марочного складу і якості вугільних концентратів дозволяє своєчасно вказати постачальникам на невідповідність фактичного складу концентратів зазначеним маркам і своєчасно вжити заходів щодо підтримання заданого марочного складу вугільної шихти. В кінцевому рахунку, це сприяє стабілізації якості виробленого коксу та дозволяє запобігти економічних збитків від позапланової зміни марочного складу шихти [144, 145].

5.3 Економічна ефективність роботи

Оцінку запобігання шкоди визначали, виходячи з позапланової зміни показників якості шихти для коксування, які впливають на вихід і якість валового і доменного коксу.

Коксохімвиробництво № 1. Позапланова зміна якості шихти обумовлюється зміною виходу летких речовин на сухий беззольний стан вугілля Rosahontas (26,4 %) в порівнянні з контрактним рівнем (17,7 %).

Зміну виходу валового коксу пропонується оцінювати за формулою:

$$\Delta B = (V_{\phi}^{daf} - V_{\kappa}^{daf}) \times d \times K, \quad (5.11)$$

де V_{ϕ}^{daf} и V_{κ}^{daf} – вихід летких речовин на сухий беззольний стан вугілля Rosahontas, відповідно фактично і за контрактом, %;

d – частка вугілля Rosahontas в шихті, частки одиниці;

K – коефіцієнт, що враховує зміну виходу валового коксу (в %) при зміні виходу летких речовин на сухий беззольний стан на 1 %.

Для подальших розрахунків частка вугілля Rosahontas в шихті приймається на рівні 0,1, а значення коефіцієнта K приймається рівним 0,7 [146].

При контрактному виході летких речовин на сухий беззольний стан вугілля Rosahontas 17,7 % і при фактичному рівні цього показника 26,4 % (табл. 2) зміна виходу валового коксу складе

$$\Delta B = (26,4 - 17,7) \times 0,1 \times 0,7 = 0,6 \%. \quad (5.12)$$

У розрахунку на 4 тис. т вугілля (приблизна маса вугілля в одному залізничному маршруті) втрати обсягу виробництва валового коксу складуть 240 т. У грошовому еквіваленті, приймаючи середньозважену вартість твердих продуктів коксування на рівні 330 доларів США, збиток в розрахунку на 1 залізничний маршрут вугілля складе 79,2 тис. доларів США.

Насправді відвернений збиток буде трохи нижчий, оскільки зі зменшенням виходу валового коксу відповідно збільшується вихід коксового газу і хімічних продуктів коксування. Але відсутність ринку збуту для товарних ресурсів коксового газу на коксохімвиробництві № 1 і незначне збільшення обсягів виробництва кам'яновугільної смоли і сирого бензолу (експертно – відповідно на 40 і 1 т) дозволяють в даній економічній оцінці знехтувати їх впливом на суму економічного збитку.

Коксохімвиробництво № 2. У разі невідповідності фактичних показників якості вугілля Carter Roag контрактному рівню на економічні показники впливає зниження спікливості шихти (за показником товщини пластичного шару).

Зміну товщини пластичного шару шихти при відхиленні цього показника по вугіллю Carter Roag можна оцінити за формулою:

$$\Delta Y = (Y_f - Y_k) \times d, \quad (5.13)$$

де: Y_f , Y_k – товщина пластичного шару, відповідно фактична і за контрактом, мм;

d – вміст вугілля Carter Roag в шихті, частки одиниці;

При вмісті в шихті вугілля Carter Roag 10 % і товщині пластичного шару за умовами контракту 20 мм і фактично 17 мм зміна товщини пластичного шару складе:

$$(17 - 20) \times 0,1 = 0,3 \text{ мм.} \quad (5.14)$$

В цьому випадку така зміна якості шихти Carter Roag (зниження товщини пластичного шару з 15,4 до 15,1 мм) істотно не вплине на вихід і якість доменного коксу.

У той же час, така зміна спікливості шихти зажадає зміни технологічного режиму коксування (підвищення рівня температур в опалювальній системі). Це пов'язане зі зміною кількості коксового газу, що витрачається на опалення коксових печей.

Висновки за розділом 5

1. Вперше за допомогою математичних методів дослідження доведено наявність тісного зв'язку між температурою займання та класифікаційними показниками якості вугілля – показниками відбиття вітриніту та виходу летких речовин, а також показниками будови органічної маси вугілля – вмісту загального та ароматичного вуглецю та ступенем ненасиченості його структури.

2. Розраховано значення температур займання неокисненого (відновленого) коксівного вугілля окремих марок і груп в межах ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація».

3. Встановлено, що використання показника температури займання неокисненого вугілля ($t_{зв}$), що визначається за ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення», дозволяє своєчасно виявити невідповідність фактичної марочної належності вугілля задекларованій марці, провести першочерговий комплекс досліджень властивостей цього вугілля і, з урахуванням отриманих даних, вжити заходів

щодо підтримання заданого марочного складу і властивостей вугільної шихти, а також стабілізації якості виробленого доменного коксу.

4. Економічний ефект від використання показника температури займання для контролю марочного складу і якості вугільних концентратів буде полягати в запобіганні шкоди від позапланової зміни показників якості шихти для коксування, які впливають на вихід і якість валового і доменного коксу

Висновки

1. Вперше за допомогою математичних методів дослідження доведено наявність тісного зв'язку між температурою займання та класифікаційними показниками якості вугілля – показниками відбиття вітриніту та виходу летких речовин, а також показниками будови органічної маси вугілля – вмісту загального та ароматичного вуглецю та ступенем ненасиченості його структури

2. Визначені температури займання неокисненого (відновленого) коксівного вугілля окремих марок і груп в межах ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація».

3. Встановлено, що використання показника температури займання неокисненого вугілля (t_{36}) дозволяє своєчасно виявити невідповідність фактичної марочної належності вугілля задекларованій марці, провести першочерговий комплекс досліджень властивостей цього вугілля і, з урахуванням отриманих даних, вжити заходів щодо підтримання заданого марочного складу і властивостей вугільної шихти, а також стабілізації якості виробленого доменного коксу.

4. Встановлено наявність систематичних відхилень фактичних значень температур займання вугільних сумішей від розрахованих за правилом адитивності в бік вугілля з меншою температурою займання. Методами математичної статистики доказано, що ці відхилення носять значущий не випадковий характер. Висловлено припущення, що в сумішах, в першу чергу, займається компонент з меншою температурою займання, а енергія, що виділилася при цьому, витрачається на загоряння більш важкозаймистого компоненту, що призводить до займання суміші в цілому.

5. Запропоновано механізм хімічних реакцій, які відбуваються при визначенні температури займання вугілля. Завдяки використанню рівняння Кіссінджера визначені значення енергії активації і передекспоненціального множника рівняння Ареніуса для займання вугілля різного ступеня метаморфізму і окиснення.

6. Встановлено, що константа швидкості процесу займання збільшується зі збільшенням ступеня окиснення і зниженням ступеня метаморфізму дослідженого вугілля. Збільшення константи швидкості займання одночасно зі збільшенням енергії активації пояснюється в рамках зростання передекспоненціального множника і його домінуючого вкладу в результуюче значення константи швидкості.

7. Економічний ефект від використання показника температури займання для контролю марочного складу і якості вугільних концентратів, буде полягати в запобіганні шкоди від позапланової зміни показників якості шихти для коксування, які впливають на вихід і якість валового і доменного коксу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Попов Е.С. Сопоставительный анализ сырьевой базы и качества кокса предприятий Украины и России / Е.С. Попов, В.И. Гаврилюк, Е.Т. Ковалев, И.Д. Дроздник, Н.Б. Бидоленко // Углекимический журнал.– 2018.–№1.–С. 3–9.
2. Дроздник И.Д. Рынок угля и перспективные направления его использования: информационно-аналитический обзор / И.Д. Дроздник, А.В. Орлов, В.В. Черкасов. – Харьков, 2004.–189с.
3. Ковалев Е.Т. Особенности угольной сырьевой базы для производства доменного кокса / Е.Т. Ковалев, Ю.С. Васильев, И.Д. Дроздник, М.Л. Улановский // Углекимический журнал.–2005.–№3–4.–С. 21–25.
4. Ковалев Е.Т. Возможность получения высококачественного низкорреакционного металлургического кокса в условиях существующей сырьевой базы Украины / Е.Т. Ковалев, И.Д. Дроздник // Углекимический журнал.–2010.–№3–4.–С. 11–17.
5. Ковалев Е.Т. Особенности формирования угольной сырьевой базы коксохимических предприятий Украины в современных условиях / Е.Т. Ковалев, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан // Углекимический журнал.–2015.–№3.–С. 8–13.
6. Попов Е.С. Угольная сырьевая база коксохимического производства ООО «Метинвест Холдинг»: состояние и перспектив развития / Е.С. Попов, В.И. Гаврилюк, Е.Т. Ковалев, И.Д. Дроздник, Н.Б. Бидоленко // Углекимический журнал.–2017.–№1.–С. 3–9.
7. Мирошниченко Д.В. Развитие теории и практики использования окисленных углей для производства доменного кокса / Д.В. Мирошниченко // диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Харьков, 2016.–392 с.
8. Справочник коксохимика: в 6-ти томах. Том 4. Электроснабжение. Обеспечение энергетическими ресурсами. Автоматизация управления технологическими процессами. Технологический контроль коксохимического

производства / Под общ. ред. В.И. Рудыки, Л.Н. Борисова. – Харьков: ФЛП Либуркина Л.М., 2016.–480 с.

9. Карпенко О.О. Концепція удосконалення ресурсозберігаючих технологій і технологічного обладнання для виробництва коксу з заданими властивостями / О.О. Карпенко, О.Я. Лазаренко, Т.В. Лазаренко, Ю.В. Ніколайчук // Энергозбережение, энергетика, энергоаудит.–2012.–№7.–С. 71–76.

10. Ніколайчук Ю.В. Спосіб синхронізованого виробництва коксу з заданими властивостями / Ю.В. Ніколайчук, С.Я. Щербін // Научные труды.–2015.–Выпуск №3 (40).–С. 76–81.

11. Лазаренко О.Я. Проблема взаємозв'язку механізму коксування і технологічних факторів / О.Я. Лазаренко, В.Ю. Кононенко, Ю.В. Ніколайчук, В.В. Перейма // Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Наука і освіта 2005» ТОМ. 58. Техніка. – Дніпропетровськ: Наука і освіта. 2005.–С. 24–25.

12. Лазаренко О.Я. Перспективи удосконалення ресурсозберігаючих технологій і технологічного обладнання для виробництва коксу з заданими властивостями / О.Я. Лазаренко, О.О. Карпенко, Т.В. Лазаренко, Ю.В. Ніколайчук // VI Международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании» 4–11 июня 2010 г., Варна, Болгария. Матеріали в 4-х томах . ТОМ I (Ч. I). Дніпропетровськ-Варна.–2010.–С. 304–308.

13. Лазаренко О.Я. Шляхи вирішення екологічних проблем та ресурсозбереження при виробництві та споживанні твердого палива в Україні / О.Я. Лазаренко, Ю.В. Ніколайчук, І.В. Таранов // Матеріали міжвузівської науково-практичної web-конференції «Технологічна освіта: проблеми, інновації, перспективи» 18 березня 2014 р. Лисичанськ, 2014.–С. 50–53.

14. Серікова Г.С. Теорія та практика виробництва коксу необхідної якості для ефективного використання в технологічних процесах / Г.С. Серікова, Ю.В. Ніколайчук // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції

«Актуальні питання сучасної науки» (16–17 жовтня 2015 року). Частина 1. Львів, 2015–С. 21–23.

15. ПТЕ-2017 Правила технічної експлуатації коксохімічних підприємств. – Харків: ДП «ГИПРОКОКС», 2018.–283 с.

16. ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація». К.: ДП «УкрНДНЦ». 2015. 4 с.

17. ДСТУ 7724:2015 «Вугілля кам'яне для коксування. Технічні умови». К.: ДП «УкрНДНЦ». 2016. 6 с.

18. ДСТУ 4083–2002 «Вугілля кам'яне та антрацит для пиловидного спалювання на ТЕС. Технічні вимоги». К.: Держстандарт України. 2002. 11 с.

19. Улановский М.Л. Динамика вещественного состава и технологических свойств углей Западного Донбасса / М.Л. Улановский, И.Д. Дроздник, В.Д. Григорьева, Д.В. Мирошниченко // Углекимический журнал.– 2002.–№5–6.–С. 3–5.

20. Методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу. Харків. ДП «УХІН». 2016. 11с.

21. ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення та ступеня окиснення». К.: ДП «УкрНДНЦ». 2016. 7 с.

22. Радченко О.А. Исследование каменных углей методом экстракции органическими растворителями // Физические и химические свойства ископаемых углей / О.А. Радченко. – М.-Л.: Изд. АН СССР. 1962. С. 3.

23. Касаточкин В.И. Строение и свойства природных углей / В.И. Касаточкин, Н.К. Ларина. – М.: Недра. 1975. 160 с.

24. Эпштейн С.А. Превращения каменных углей при взаимодействии с диметилформамидом / С.А. Эпштейн, О.И. Супруненко, О.В. Барабанова // Химия твердого топлива.–2004.–№3.–С. 21–31.

25. Кухаренко Т.А. Химия и генезис ископаемых углей / Т.А. Кухаренко. – М.: Гос. научн.-техн. изд. лит. по горн. делу. – 1960. – С. 194–210.

26. Макитра Р.Г. Связь свойств растворителей с их экстракционной способностью по отношению к менилитовым сланцам и углям / Р.Г. Макитра, Д.И. Фильц, Я.Н. Пириг // Химия твердого топлива.–1984.–№4.–С. 66–71.
27. Камнева А.И. О составе спирто-бензольных экстрактов угля марки К Моустахского месторождения (Якутия) / А.И. Камнева, Г.С. Каретников, Я.М. Амосова // Кокс и химия.–1967.–№3.–С. 8–11.
28. Александров И.В. Молекулярно-массовое распределение и свойства экстрактов газовых углей / И.В. Александров, А.Н. Поваляев, Л.П. Рогова // Химия твердого топлива.–1989.–№5.–С. 21–24.
29. Dryden I.G.G. Behavior of bituminous coals towards solvent-1/ I.G.G. Dryden // Fuel.–1950.–V.29 (9).– P. 197–207.
30. Патент 4424 Украина GO1N2/00, GO5D27/00 Способ управления процессом составления шихты для коксования. / М.Л. Улановский, Л.С. Цебрий, Н.П. Гапотченко и др. – Оpubл. 27.12.94. Бюл. №6–1.
31. Улановский М.Л. Методика определения и практическое использование показателя оптической плотности угольных экстрактов / М.Л. Улановский, Л.С. Цебрий, И.Д. Дроздник // Кокс и химия.–1995.–№8.– С.7–10.
32. Мартынова А.Ю. Об использовании оптической плотности экстракта для определения марочной принадлежности донецких углей / А.Ю. Мартынова, Е.Т. Ковалев, Л.С. Цебрий // Углекимический журнал.–2001.– №1–2.–С. 3–6.
33. Пат. 4911 Украина, 7 C10B57/06, 57/12 Экспресс метод определения марки каменного угля и контроля марочного состава угольных смесей для получения кокса заданного качества / Е.Т. Ковалев, М.Л. Улановский, Н.П. Гапотченко, А.Ю. Мартынова: опубл. 15.02.05; Бюл. №2.
34. Мартынова А.Ю. Информационный потенциал оптической плотности угольных экстрактов. Сообщение 1. Оценка степени метаморфизма и спекаемости / А.Ю. Мартынова, Е.Т. Ковалев, Н.Б. Бидоленко // Углекимический журнал.–2004.–№3–4.–С. 25–27.

35. Мартынова А.Ю. Информационный потенциал показателя оптической плотности угольных экстрактов. Сообщение 2. Связь с элементным составом. Основы практического использования показателя оптической плотности угольных экстрактов / А.Ю. Мартынова, Е.Т. Ковалев, Т.С. Литвиненко // Углекимический журнал.–2004.–№5–6.–С.28–31.

36. ГОСТ 14056–77 «Угли каменные. Ускоренный метод определения дилатометрических показателей в приборе ИГИ-ДМетИ». Издательство стандартов. М.:1993.–7 с.

37. Обуховский Я.М. Дилатометрия углей, применяемых для коксования / Я.М. Обуховский, А.М. Шейхет, П.Я. Гольдберг. – Издательство «Металлургия». Москва. 1967. 180 с.

38. ГОСТ 25543–88 Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам. ИПК. Издательство стандартов. М.: 2000. 17 с.

39. ГОСТ 20330–91 (ИСО 501–81) Уголь. Метод определения показателя вспучивания в тигле. Комитет стандартизации и метрологии СССР. Москва. 1991. 10 с.

40. Еремин И.В. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса / И.В. Еремин, А.С. Арцер, Т.М. Броневец.– Кемерово: Притомское. 2000. 399 с.

41. Марченко Я.С. Комплексная оценка углей модифицированным методом прикоксовывания / Я.С. Марченко, Ю.В. Бирюков, В.П. Слынько, Р.Т. Латыпов, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан, С.С. Торяник // Кокс и химия.– 2001.–№7.–С.3–6.

42. Бирюков Ю.В. Когезионная способность термодеструктивных зерен углей в процессе спекания / Ю.В. Бирюков, С.В. Мильков, Р.Т. Латыпов // Кокс и химия.–1993.–№6.–С. 3–6.

43. Бирюков Ю.В. Закономерности изменения количества и свойств полислоевого связанного остатка термодеструкции углей / Ю.В. Бирюков,

Я.С. Марченко, Р.Т. Латыпов, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан, С.С. Торяник, Л.В. Юрина / Углекимический журнал.–2001.–№3–4.–С.14–18.

44. Марченко Я.С. Разработка методов оценки и оперативного контроля технологических свойств углей и их смесей для коксования. / Я.С. Марченко. – Автореферат канд. дисс. Харьков: УХИН. 2003. 20 с.

45. Померанцев В.В. Основы практической теории горения / В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахмедов и др.; под ред. В.В. Померанцева, 2-е изд. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.

46. Бирюков Ю.В. Комплексная оценка химико-технологических свойств спекающихся углей / Ю.В. Бирюков, Я.С. Марченко, Р.Т. Латыпов, В.И. Булавин, В.П. Слынько, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан, С.С. Торяник // Вестник Харьковского Государственного Политехнического Университета. Харьков: ХГПУ, 1999.–Выпуск 26.–С. 93–95.

47. Бирюков Ю.В. Параметры экспрессной оценки спекаемости и термоустойчивости углей разной степени метаморфизма / Ю.В. Бирюков, В.И. Булавин, В.П. Слынько, Я.С. Марченко, Р.Т. Латыпов, И.Д. Дроздник, М.Л. Улановский, Ю.С. Кафтан, С.С. Торяник // Вестник Харьковского Государственного Политехнического Университета. Харьков: ХГПУ. 1999. – Вып. 39.–С.7–10.

48. Нестеренко Л.Л. Основы химии и физики горючих ископаемых / Л.Л. Нестеренко, Ю.В. Бирюков, В.А. Лебедев.–К: Высшая школа. 1987. 360 с.

49. Глуценко И.М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых / И.М. Глуценко.–К: Высшая школа. 1980. 255 с.

50. Hatcher Patrick G. Proton n.m.r. imaging of fresh coal using water in the coal as a probe of structure / Patrick G. Hatcher, Lei Hou, Samuel J. Gravina, Mark A. Mattingly // Fuel.–1992.–Vol. 71 (10).–P. 1203–1205.

51. Schulten Hans-Rolf Mass spectrometric and chemometric studies of thermoplastic properties of coals. Field ionization mass spectrometry of coals. / Hans-Rolf Schulten, Anna Marzec, Sylwia Czajkowska // Energy and Fuels.–1992.–Vol.6 (1).–P. 103–108.

52. Blasco Marianne Pyrolysis-field ionization mass spectrometry of low rank coals / Marianne Blasco, Hans-Rolf Schulten // *Org. Geochem.*–1990. Vol. 15 (1).–P. 87–99.

53. Johnstoh P.R. Investigation of coal oxidation by DTA and FTIR analysis / P.R. Johnstoh, W.R. Jackson, J.F. Mathews, D.E. Mainwaring, F.W. Bachelor // *CHEMECA 89: 17-th Austral. Chem. Eng. Conf., Broadbeach, Aug. 23–25, 1989.*–no. 1.–P 76–80.

54. Hayamizu K. Characterization of coals and their solid reaction products by solid-state NMR / K. Hayamizu, M. Yanagisava, K. Kamiya, Y. Kuriki, S. Ohshima, M. Kawamura // *Int. Conf. Coal Sci., Tokyo, Oct. 23–27, 1989: Proc. Vol. 1. San Jose (Calif.), 1989.*–P. 29–32.

55. Frank Derbyshire Molecular structure of coals: A debate / Frank Derbyshire, Anna Marzec, Hans-Rolf Schultten et al. // *Fuel.*–1989.–Vol. 68.–P. 1091–1106.

56. Yixin Zhao Pore structure characterization of coal by NMR cryoporometry / Zhao Yixin, Sun Yingfeng, Liu Shimin, Kai Wang, Jiang Yaodong // *Fuel.*–2017.–Vol. 190.–P. 359–369.

57. Rui Zhang Estimation and modeling of coal pore accessibility using small angle neutron scattering / Zhang Rui, Liu Shimin, Bahadur Jitendra, Elsworth Derek, Melnichenko Yuri, He Lilin, Wang Yi // *Fuel.*–2015.–Vol. 161.–P. 323–332.

58. Sandong Zhou Fractal characterization of pore-fracture in low-rank coals using a low-field NMR relaxation method / Zhou Sandong, Liu Dameng, Cai Yidong, Yao Yanbin // *Fuel.*–2016.–Vol. 181.–P. 218–226.

59. Yanbin Yao Petrophysical characterization of coals by low-field nuclear magnetic resonance (NMR) / Yao Yanbin, Liu Dameng, Che Yao, Tang Dazhen, Tang Shuheng, Huang Wenhni // *Fuel.*–2010.–Vol. 89 (7).–P. 1371–1380.

60. J. Liu Applications of micro-FTIR technique in studying hydrophobicity of coal / Liu J., Holuszko M., Mastalerz M. // *International Journal of Coal Geology.*–2017.–Vol. 178.–P. 74–83.

61. He Xuequi FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals / Xuequi He, Xianfeng Liu, Baisheng Nie, Dazhao Song // *Fuel*.–2017.–Vol. 206.–P. 555–563.
62. Li Feng Construction of the molecular structure model of the Shengli lignite using TG-GC/MC and FTIR spectrometry data / Feng Li, Zhao Guangyao, Zhao Yingya, Zhao Maoshuang, Tang Jiewn // *Fuel*.–2017.–Vol. 203.–P.924–931.
63. Ніколайчук Ю.В. Експресні методи визначення якості вугілля / Ю.В. Ніколайчук, Д.В. Мірошніченко, Ю.С. Кафтан, І.В. Мірошніченко // *Углекимический журнал*.–2018.–№1.–С. 26–35.
64. ДСТУ 3528–97 (ISO 334–92) Паливо тверде мінеральне. Визначення загальної сірки. Метод Ешка:– [Чинний від 1997–07–04]. – К.: Держстандарт України, 1997. – 9 с. – (Національний стандарт України).
65. ДСТУ 7600:2014 (ISO 502:1982, MOD) Вугілля кам'яне. Визначення коксівності методом Грей-Кінга, К.: Мінекономрозвитку України, 2015, 15 с.
66. ДСТУ 7722:2015 Вугілля кам'яне. Метод визначення пластометричних показників. К.: ДП «УкрНДНЦ», 2016, 17 с.
67. ДСТУ 7723:2015 Вугілля кам'яне. Визначення індексу спікання методом Рога. К.: ДП «УкрНДНЦ», 2016, 15 с.
68. ISO 333–83 Топливо твердое минеральное. Методы определения азота - [Действующий от 1993-10-21]. – М.: Издательство стандартов, 1995. – 12 с. – (Межгосударственный стандарт).
69. ISO 349–75 Угли каменные. Метод определения дилатометрических показателей в приборе Одибера-Арну – [Действующий от 1996–01–01]. – М.: Госстандарт России, 1995. – 26 с. – (Межгосударственный стандарт).
70. ISO 589–81 Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги – [Действующий от 1993–01–01]. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1991. – 11 с. – (Межгосударственный стандарт).
71. ISO 625–96 Топливо твердое минеральное. Методы определения углерода и водорода. – К.: Госстандарт Украины, 1997. – 27 с.

72. ISO 1171–81 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности – [Действующий от 1997–03–14]. – К.: Госстандарт Украины, 1997. – 8 с. – (Государственный стандарт Украины).
73. ISO 1994–76 Топливо твердое минеральное. Методы определения кислорода. – Москва: Издательство стандартов, 1997. – 13 с.
74. ISO 5074–80 Угли каменные. Метод определения коэффициента размолоспособности по Хардгроу, К, Госстандарт Украины, 1996, 11 с.
75. ISO 562:2010 Hard coal and coke – Determination of volatile matter. – Geneva: ISO, 2010.–16 p.
76. ГОСТ 9414.3–93 Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 3. Метод определения групп мацералов. – Киев: Госстандарт Украины, 1998. – 9 с.
77. ГОСТ 12113–94 Угли бурые, каменные, антрациты твёрдые рассеянные органические вещества и углеродистые материалы. Метод определения показателей отражения – Киев: Госстандарт Украины, 1996. – 19 с.
78. ISO 10329:2009 Hard coal. Determination of plastic properties Gieseler plastometer method.–Geneva: ISO 2009.–13 p.
79. Карякин Ю.В. Чистые химические реактивы/ Ю.В. Карякин.– М.-Л., ГНТИ., 1947.–574 с.
80. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов.–М.: Высшая школа, 2001.–743 с.
81. Камнева А.И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А.Н. Камнева, В.В. Платонов– М.: Химия. 1990, 288 с.
82. Яворский Н.А. Физико-химические основы горения твердых ископаемых топлив и графитов / Н.А. Яворский.– Новосибирск, Наука. Сибирское отделение, 1973, 254 с.
83. Робертс Дж. Основы органической химии. Т.2 / Дж. Робертс, М. Касерио.– М., Мир, 1978, 550 с.
84. Керн Ф. Углубленный курс органической химии. Т. 1 / Ф. Керн, Р. Сандберг.–М., Мир, 1981, 520 с.

85. Chukhanov Z.F. Heat and mass transfer between gas and granular material – Part III / Z.F. Chukhanov // International Journal of Heat and Mass Transfer – 1971. Vol. 14 (3). P. 337–351.

86. Чуханов З.Ф. Основные положения разработки технологии управляемого высокоскоростного пиролиза твердых топлив / З.Ф. Чуханов, Е.А. Шапатина, В.А. Карасев, А.П. Кашуричев // Энерготехнологическое использование топлива. Сборник трудов. М.: ЭНИН. 1978. Выпуск. 59. С. 40–48.

87. Страшко Б.К. Получение окисленного угля и исследование его ионообменных свойств / Б.К. Страшко, Н.А. Кузин – В кн. «Синтез и свойства ионообменных материалов» - М.: Наука, 1968, с. 303-309.

88. Кузин Н.А. Получение, исследование свойств и применение окисленных углей/ Н.А. Кузин // Адсорбция и адсорбенты – 1974, № 2, с. 10–14.

89. Нейланд О.Я. Органическая химия / О.Я. Нейланд.– М.: Высшая школа, 1990, 752 с.

90. Кнунянц И. Л. и др. т.1 А-Дарзана // Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.

91. Скляр М. Г. Химия твердых горючих ископаемых. Лабораторный практикум / М. Г. Скляр, Ю. Б. Тютюнников.– К.: Вища школа – 1985. – 247 с.

92. Справочник коксохимика. Т. I. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию [под общ. ред. Борисова Л.Н., Шаповала Ю.Г.]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2010. – 536 с.

93. Дроздник І.Д. Стандартизування сучасних методів визначення якості вугільної сировини для коксування / І. Д. Дроздник, Д. В. Мірошніченко, М. Б. Головка, О. В. Іванова, Н. А. Десна // Углехімічний журнал.–2011.–№ 5–6.–С. 27–39.

94. Корольченко А. Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко.– Справочник: в 2-х ч. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Асс. "Пожнаука", 2004. - Ч.І. - 713 с.

95. Веселовский В.С. Химическая природа горючих ископаемых / В.С. Веселовский. – Изд-во АН СССР.1955. 424 с.
96. Веселовский В.С. Физические основы самовозгорания угля и руд / В. С. Веселовский, Л. П. Виноградова, Г. Л. Орлеанская, Е. А. Терпогосова.– Москва: «Недра» – 1972. – 148 с.
97. Бронзов О.В. Древесный уголь. Получение, основные свойства и области применения древесного угля / О.В. Бронзов, Г.К. Уткин, А.Н. Кислицын.–М.: Лесная промышленность. 1979. 137 с.
98. Дроздник И.Д. Методика проведения «ящичных» коксований проб угольных концентратов (шихт) в условиях коксохимического производства ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»/ И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко // УХИН – 2011. 16 с.
99. ТУ У 19.1–00190443–065:2012 Кокс доменный ООО «Метинвест Холдинг». Опытная партия.
100. Гофтман М. В. Прикладная химия твердого топлива / М. В. Гофтман.–М.: Metallurgy, 1963. 600 с.
101. Химическая технология твердых горючих ископаемых / Учеб. для вузов // Под редакцией Г. Н. Макарова, Г. Д. Харламповича. – Москва: Химия, 1986. – 1496 с.
102. СОУ-Н МПП 77.080–011:2004 «Разработка и утверждение стандартных образцов предприятий состава материалов черной металлургии».– К.: МПП, 2004.–42 с.
103. Мирошниченко Д.В. Разработка стандартного образца с фиксированной температурой возгорания / Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна, Е.В. Иванова, Ю.В. Николайчук // Углекимический журнал.–2015.–№2.–С. 8–11.
104. Miroshnichenko D. V. Ignition temperature of coal. 1. Influence of the coals composition, structure, and properties / D.V. Miroshnichenko, Y.S. Kaftan, N.A. Desna, V.N. Nazarov, Y.V. Nikolaichuk // Coke and chemistry.–2016.–Vol. 59 (8).–P. 277–282.

105. Мірошніченко Д.В. Температура займання вугілля. Вугільні суміші. / Д.В. Мірошніченко, І.В. Шульга, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна, Ю.В. Ніколайчук // Углекимический журнал.–2017.–№6.–С. 3–15.

106. Ніколайчук Юрій Температура займання вугілля. Питання адитивності / Юрій Ніколайчук // XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів : Видавництво Львівської політехніки. 2018.– 500 с. (с. 232–235).

107. Ніколайчук Ю.В. Температура займання вугілля. Вугільні суміші. Питання адитивності. / Ю.В. Ніколайчук // Углекимический журнал.–2018.– №2.–С. 21 (Матеріали I Міжнародної заочної науково-технічної конференції з сучасних технологій переробки паливних копалин. 19–20 квітня 2018 року. м. Харків. Україна).

108. Зашквара В.Г. Организация хранения коксующихся углей. ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии/ В.Г. Зашквара. – Харьков: 1959.– 254 с.

109. Королюк В.С. Справочник по теории вероятностей и математической статистике/ В.С. Королюк, Н.И. Портенко, А.В. Скороход, А.Ф. Турбин.– М.: Наука, 1985. – 640 с.

110. Винарский М.С. Планирование эксперимента в технологических исследованиях/ М.С. Винарский, М.В. Лурье. – К.: Техніка, 1975. – 168 с.

111. Семенов Н.Н. Цепные реакции/ Н.Н. Семенов – М.: Наука, 1986. – 535 с.

112. Филиппенко Ю.Н. Подготовка угольного топлива для пылевидного сжигания на тепловых электростанциях/ Ю.Н. Филиппенко, П.Т. Скляр, Е.В. Харлова // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. Вип. 53 (94). – Дніпропетровськ: Нац. гірн. ун-т, 2013. – С. 24 – 28.

113. Дроздник И.Д. Угли для коксования и пылеугольного топлива / И.Д. Дроздник И.Д., А.Г. Старовойт, В.Г. Гусак и др.–Харьков: ИПЦ «Контраст», 2011.–188 с.

114. Товаровский И.Г. Доменная плавка с вдуванием продуктов газификации углей / И.Г. Товаровский, А.Е. Меркулов К.: Наукова думка, 2016.–222 с.

115. Kaftan Yu.S. Raw material base optimization in coke manufacture / Yu.S. Kaftan, M.S. Sheptoviskij, E.V. Minenko, I.V. Shulga, Yu. V. Teleshev, V.I. Kindyakov, M.I. Babanskij, A.N. Albulov // *Stal'*.–1997.–No.5.–P. 2–6.

116. Miroshnichenko D.V. Ignition temperature of coal. 2 Binary coal mixtures / D.V. Miroshnichenko, I.V. Shulga, Yu.S. Kaftan, N.A. Desna, Yu.V. Nikolaichuk // *Coke and Chemistry*.–2017.–Vol. 60 (6).–P. 219–225.

117. Miroshnichenko D.V. Ignition temperature of coal. 3 Multicomponent coal blends / D.V. Miroshnichenko, I.V. Shulga, Yu.S. Kaftan, N.A. Desna, Yu.V. Nikolaichuk // *Coke and Chemistry*.–2017.–Vol. 60 (9).–P. 343–347.

118. Мірошніченко Д.В. Вплив швидкості нагріву і ступеня окиснення вугілля на температуру його займання / Д.В. Мірошніченко, В.Ю. Крамаренко, І.В. Шульга, Ю.С. Кафтан, Н.А.Десна, Ю.В. Ніколайчук // *Углекимический журнал*.–2018.–№4.С. 24–35.

119. Miroshnichenko D. V. Ignition temperature of coal. 4. Influence of heating rate and degree of oxidation / D. V. Miroshnichenko, I.V. Shulga, Yu.V. Kramarenko, I.V. Shulga, Yu.S. Kaftan, N.A. Desna, Yu.V. Nikolaichuk // *Coke and chemistry*.–2018.–Vol. 61 (6).–P. 202–208

120. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – 4-е изд. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 408 с.

121. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с. (Wendlandt W. Thermal methods of analysis / W. Wendlandt. – NewYork: Willey&Songs, 1974).

122. Шестак Я. Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 456 с. (SestakJ. Thermophysical properties of solids. Their measurements and theoretical thermal analysis / J. Sestak. – Prague: Academia, 1984).

123. Крамаренко В.Ю. Неизотермическая кинетика в термическом анализе полимеров. 1. Простые реакции / В.Ю. Крамаренко // Вестник НТУ «ХПИ». – 2013. – №64(1037). – С.64–75.
124. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // Anal. Chem. – 1957. – Vol. 29(11). – P. 1703–1706.
125. Miroshnichenko D.V. Kinetic characteristics of coal oxidation / D.V. Miroshnichenko, I.D. Drozdник, Yu.S. Kaftan, E.V. Ivanova, K.N. Sirokotyaga, N.A. Desna // Coke and chemistry. – 2012. – Vol. 55 (3). – P. 617–622.
126. SHEN Jing Experiment analysis of relationship between oxygen concentration and coal oxidation characteristics / Jing SHEN, Hong-qing Zhu, Zhen Zhang // Metallurgical and Mining Industry. – 2015. – No.6. – P. 617–622.
127. Крамаренко В.Ю. Кинетика формирования и релаксационные переходы в гетероциклических полимерных сетках / В.Ю. Крамаренко. – Автореферат на соискание научной степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. К.: 2008. 36 с.
128. Miroshnichenko D. V. Preparation of oxidized coal / D.V. Miroshnichenko, N. Saienko, Y. Popov, D. Demidov, Y.V. Nikolaichuk // Petroleum and Coal. – 2018. – Vol. 60 (1). – P. 113–119.
129. Стромберг А.Г. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – М.: Высшая школа. 1999. – 527 с.
130. Linevt W. The isokinetic relationship/ W. Linevt, R.F. Jameson // Chem. Soc. Rev. – 1989. – V.18. – P.477–505.
131. Мірошніченко Д.В. Температура займання вугілля. Зв'язок з показниками складу, будови та якості / Д.В. Мірошніченко, В.М. Назаров, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна, Ю.В. Ніколайчук // Углекимический журнал. – 2017. – №5. – С. 8–14.
132. Miroshnichenko D. Influence of the composition, structure, and properties on the ignition temperature of coal / D.V. Miroshnichenko, Yu.S. Kaftan,

N.A. Desna, V.N. Nazarov, I.V. Senkevich, Yu.V. Nikolaichuk // *Petroleum and Coal*.–2017.–Vol. 59 (6).–P. 925–932.

133. Miroshnichenko D. Dependence of the ignition temperature of coals on their properties / D.V. Miroshnichenko, Yu.S. Kaftan, N.A. Desna, V.N. Nazarov, I.V. Senkevich, Yu.V. Nikolaichuk // *Chemistry and Chemical Technology*.–2018.–Vol. 12 (2).–P. 251–257.

134. Николайчук Юрий. Определение температуры возгорания неокисленных углей различных типов / Юрий Николайчук, Олег Бурий // *Фундаментальные и прикладные исследования: сборник материалов I-й Международной научно-практической конференции. Баку-Ужгород-Дрогобыч: Посвит. 2016.*–372 с. (С. 11–12).

135. Головкин М.Б. Использование данных элементного и петрографического анализов углей для прогнозирования выхода химических продуктов коксования / М.Б. Головкин, И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан // *Кокс и химия*.–2012.–№ 6.–С. 9–18.

136. Мирошниченко Д.В. Прогноз выхода химических продуктов коксования по данным элементного и петрографического анализов угля / Д.В. Мирошниченко, М.Б. Головкин // *Кокс и химия*.–2014.–№3.–С. 32–43.

137. Мирошниченко Д.В. Элементный состав каменных углей и антрацитов как основа моделирования их свойств / Д.В. Мирошниченко, М.Л. Улановский // *Кокс и химия*.–2003.–№4.–С. 3–7.

138. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента: справочное пособие / Л.З. Румшинский.: Наука, 1971. 192 с.

139. Кошкаров Д.А. Оптимизация составов угольных шихт в условиях ЧАО «Евраз Южкокс» / Д.А. Кошкаров, Е.Л. Соловьев, И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко// *Угলেখимический журнал*.–2017.–№3.–С. 8–14.

140. Ulanovskij M.L. Improvement in CSR of coke at Dofasco / M.L. Ulanovskij, D.V. Miroshnichenko // *Koks i khimiya*.–2005.–№ 12.–P. 46–50.

141. Tregubov D.G. Methods of decrease in sulfur content in coke (review) / D.G. Tregubov, D.V. Miroshnichenko // *Koks i khimiya*.–2005.–№ 6.–P. 21–28.

142. Miroshnichenko D.V. Reactivity of coke: methods of measuring and influence factors / D.V. Miroshnichenko, M.L. Ulanovskij // Koks i khimiya.–2004.–№ 5.–P. 21–31.

143. ДСТУ 4096–2002 Методы отбора и подготовки проб к лабораторным испытаниям. К.: Держстандарт Украины. 2002. 35 с.

144. Ніколайчук Ю.В. Температура займання вугілля. Практичне використання та економічна ефективність / Ю.В. Ніколайчук, Д.В. Мірошніченко, І.В. Шульга, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна, Є.І. Котляров // Углекимический журнал.–2018.–№3.С. 19–29.

145. Miroshnichenko D. V. Ignition temperature of coal. 5. Practical using / D. V. Miroshnichenko, I.V. Shulga, I.V. Shulga, Yu.S. Kaftan, N.A. Desna, Yu.V. Nikolaichuk, E.I. Kotliarov // Coke and chemistry.–2018.–Vol. 61 (8).–P. 281–286.

146. Справочник коксохимика. Том 6 – Экономика и организация коксохимического производства / [под. ред. А.М. Приступы, Е.И. Котлярова, В.А. Корниловой]. – Х.: ИД «Инжек», 2010. – 320 с.

Наукове видання

НІКОЛАЙЧУК Юрій Володимирович

МІРОШНИЧЕНКО Денис Вікторович

ШУЛЬГА Ігор Володимирович

**ВИКОРИСТАННЯ ПОКАЗНИКА ТЕМПЕРАТУРИ ЗАЙМАННЯ ДЛЯ
ЕКСПРЕС-ОЦІНКИ МАРОЧНОЇ НАЛЕЖНОСТІ ВУГІЛЛЯ**

Монографія

Рекомендовано Вченою радою ДВНЗ «ДДПУ»

(протокол № 7 від 27.02.2020 р.)

У авторській редакції

Підписано до друку 27.02.2020 р.
Формат 60x84 1/16. Ум. др. арк. 7,5.
Наклад 300 прим. Зам. № 1651.

Видавництво Б. І. Маторіна

84116, м. Слов'янськ, вул. Г. Батюка, 19.
Тел.: +38 050 518 88 99. E-mail: matorinb@ukr.net

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції ДК №3141, видане Державним комітетом телебачення та радіомовлення України від 24.03.2008 р.
