

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Є. Л. Соловйов, Д. В. Мірошніченко

**ФОРМУВАННЯ ПИТОМОГО ЕЛЕКТРООПОРУ ДОМЕННОГО
КОКСУ ПІД ВПЛИВОМ СИРОВИННИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ
ЧИННИКІВ ЙОГО ВИРОБНИЦТВА**

Монографія

*Рекомендовано Вченою радою
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»*

Харків – 2026

УДК 661.66.2:537.311/.312
С 60

Рецензенти:

Сінкевич І.В., кандидат технічних наук, доцент, професор кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

Тульська А.Г., кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

*Публікується за рішенням Вченої ради НТУ «ХПІ»
(протокол № 4 від 27 березня 2026 р.)*

Соловйов Є. Л.

С 60 Формування питомого електроопору доменного коксу під впливом сировинних та технологічних чинників його виробництва : монографія / Соловйов Є. Л., Мірошніченко Д. В. Харків : НТУ «ХПІ», 2026. 118 с.

ISBN 978-617-05-0612-2

У монографії викладено наукові засади встановлення закономірностей формування питомого електричного опору доменного коксу під впливом петрографічних і технологічних показників вугільної шихти, органічних та неорганічних модифікаторів, а також режимних параметрів коксування.

УДК 661.66.2:537.311/.312

ISBN 978-617-05-0612-2

© Соловйов Є. Л.,
Мірошніченко Д. В., 2026
© НТУ «ХПІ», 2026

ЗМІСТ

	Стор
ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ	5
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ	8
ВСТУП	9
РОЗДІЛ 1 ВПЛИВ ДОМІШОК ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ РІШЕНЬ НА ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ДОМЕННОГО КОКСУ	11
1.1 Показники якості доменного коксу	11
1.2 Покращення якості доменного кокса шляхом введення органічних та неорганічних домішок	18
1.3 Технологічні рішення для покращення якості доменного коксу	23
1.4 Висновки за розділом 1	24
РОЗДІЛ 2 МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ	26
2.1 Методи визначення вугілля та коксу	26
2.2 Визначення питомого електричного опору	27
2.3 Коксування вугільних сумішей	32
2.4 Приготування та оцінювання вуглеграфіту	39
2.5 Метод брикетування коксового дріб'язку та визначення міцності брикетів на роздавлювання	42
2.6 Висновки за розділом 2	43
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ НА ПИТОМИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР КОКСУ	44
3.1 Характеристика вугільної шихти та умови коксування	44
3.2 Показники якості отриманого коксу	47
3.3 Висновки за розділом 3	59
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА ПИТОМИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР ДОМЕННОГО КОКСУ	61

4.1 Вуглеводневі добавки коксохімічного виробництва	61
4.1.1 Отримання брикетів	61
4.1.2 Визначення якості отриманого коксу	77
4.2 Коксовий дріб'язок та горіх	87
4.3 Нафтовий кокс	89
4.4 Висновки за розділом 4	95
РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК ДО ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ НА ПИТОМИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР КОКСУ	97
5.1 Нанопорошки карбіду бору та карбіду кремнію	97
5.2 Полімерні керамо-неорганічні сполуки	101
5.3 Висновки за розділом 5	103
ВИСНОВКИ	104
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	107

ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ

- A – коефіцієнт поглинання;
- AT – абразивна міцність за методом Гінсбурга, мг;
- Γ – коефіцієнт відбиття;
- $НК$ – низькомолекулярні компоненти;
- $П_{25}$ – показник міцності коксу, %;
- $ПЕО$ – питомий електричний опір;
- A^d – зольність на сухий стан, мас. %;
- Al_2O_3 – оксид алюмінію, мас. %;
- B_4C – карбід бору, мас. %;
- B_b – індекс основності;
- B_k^c – вихід сухого валового коксу, мас. %;
- CaO – оксид кальцію, мас. %;
- C_b – частка вуглецю, що міститься в блочних структурах, мас. %;
- C^d – вміст вуглецю, мас. %;
- C^{daf} – вміст вуглецю на сухий беззольний стан, мас. %;
- CH_4 – метан, мас. %;
- CO – монооксид вуглецю, мас. %;
- CO_2 – діоксид вуглецю, мас. %;
- Cr_2O_3 – оксид хрому(III), мас. %;
- CRI – показник реакційної здатності коксу, %;
- CSR – міцність коксу після реакції з CO_2 , %;
- d_{002} – середня відстань між сусідніми площинами в сусідніх блоках;
- Fe_2O_3 – оксид заліза, мас. %;
- f_a – ароматичність;
- g_{10}^c – вихід коксу менше 10 мм після обробки у барабані, г;
- g_{25}^c – вихід коксу крупніше 25 мм після обробки у барабані, г;
- H^d – вміст водню на сухий стан, мас. %;

- H^{daf} – вміст водню на сухий беззольний стан, мас. %;
 HGI – індекс розмолоздатності за Хардгровим, од.;
 I – сила струму, А;
 I_{10} – показник стирання коксу, %;
 K_2O – оксид калію, мас. %;
 k_m – реакційна здатність, $cm^3/g \cdot s$;
 L_a – середній розмір когерентних блоків, спрямованих по нормалі до площин шарів вуглецю, нм;
 L_c – середній розмір шарів вуглецю в площині, нм;
 L – відстань між щупами, см;
 L_{11} – розмір кристалітів, нм;
 M_{10}, M_{25} – механічна міцність, %;
 MgO – оксид магнію, мас. %;
 m – маса зразка, г;
 Na_2O – оксид натрію, мас. %;
 N^{daf} – вміст азоту на сухий беззольний стан, мас. %;
 O_d^{daf} – вміст кисню на сухий беззольний стан, мас. %;
 P – тиск, кПа;
 R – електроопір проби, Ом;
 R^2 – параметри кореляції або опору;
 R_o – показник відбиття вітриніту, %;
 ρ – питомий електричний опір, Ом·см;
 ρ_0 – густина води або спирту при 20 °С, kg/m^3 ;
 SiC – карбід кремнію, мас. %;
 SiO_2 – вміст оксиду кремнію, мас. %;
 S – площа поперечного перерізу зразка, cm^2 ;
 ΣFC – сума фюзенізованих компонентів, об. %;
 S_t^d – вміст загальної сірки на сухий стан, мас. %;
 S_v – вміст семівітриніту, об. %;

$TiCN$ – титан карбонітрид, мас. %;

TiN – нітрид титану, мас. %;

U – падіння напруги, В;

V^{daf} – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, мас. %;

V_t – вміст вітриніту, об. %;

W^a – аналітична вологість, мас. %;

W_t^* – загальна вологість, мас. %;

X – пластометрична усадка, мм;

Y – товщина пластичного шару, мм;

γ_k – маса коксу до обробки у барабані, г.

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

- Г – вугілля марки «Г» (газове);
ГЖ – вугілля марки «ГЖ» (газове жирне);
ГЖП – вугілля марки «ГЖП» (газове жирне пісне);
ДГ – вугілля марки «ДГ» (довгополум'яне газове);
ДП – державне підприємство;
ДП «УХІН» – Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут»;
ДСТУ – державний стандарт України;
Ж – вугілля марки «Ж» (жирне);
К – вугілля марки «К» (коксове);
КДМ-1 – кокс домений марки 1;
КДМ-2 – кокс доменний марки 2;
КП – вугілля марки «КП» (коксове пісне);
КС – вугілля марки «КС» (коксове спікливе);
КСО – кисла смолка сульфатного відділення;
КУС – смола кам'яновугільна;
МО – молекулярна орієнтація;
НК – нафтовий кокс;
П – вугілля марки «П» (пісне);
ПБО – полімери бензольного відділення;
ПЕО – питомий електричний опір;
ПС – вугілля марки «ПС» (пісне спікливе);
ПрАТ – приватне акціонерне товариство;
СМБХУ – смоли та олії біохімустановки;
ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;
ЦЗФ – центральна збагачувальна фабрика;
ISO – International Organization for Standardization;
SANS – малокутове розсіювання нейтронів.

ВСТУП

Доменний кокс є ключовим матеріалом у металургійному виробництві, що визначає ефективність доменного процесу, якість чавуну та економічні показники роботи підприємства. В умовах дефіциту високоякісного коксівного вугілля, погіршення його сировинної бази та посилення екологічних вимог виникає гостра потреба у розробці науково обґрунтованих підходів до управління властивостями коксу через регулювання сировинних і технологічних параметрів його виробництва. Питомий електричний опір (ПЕО) коксу є інтегральним показником, який відображає ступінь структурного впорядкування вуглецевої матриці, готовність коксу та його придатність не лише для металургійних, а й для електротермічних процесів. Проте системні дослідження щодо кількісних закономірностей формування ПЕО під впливом показників якості вугільної шихти, органічних і неорганічних модифікаторів, а також режимних параметрів коксування залишаються фрагментарними і не забезпечують прогнозування електрофізичних властивостей коксу на етапі підготовки шихти.

Сучасні вимоги до коксу передбачають не лише високу механічну міцність і низьку реакційну здатність, але й контрольовані електропровідні характеристики, що особливо актуально для феросплавного виробництва та створення композиційних вуглецевих матеріалів. Відсутність достовірних математичних моделей для прогнозування ПЕО на основі петрографічних, технологічних і термохімічних параметрів унеможливорює цілеспрямоване регулювання властивостей коксу. Крім того, в умовах зростаючої потреби утилізації відходів коксохімічного виробництва та залучення альтернативної сировини (нафтовий кокс, коксовий дріб'язок) необхідна наукова оцінка їх впливу на структурну впорядкованість і електропровідність кінцевого продукту. Використання нанодисперсних неорганічних добавок (карбідів бору та кремнію) і вуглеводневих органічних компонентів відкриває нові

можливості для модифікації коксу, але їхній ефект на формування провідної мережі вивчено недостатньо. Розробка науково-обґрунтованих підходів до управління питомим електроопором через оптимізацію компонентного складу шихти, введення модифікаторів і регулювання температурних режимів має як фундаментальне, так і прикладне значення для підвищення конкурентоспроможності коксохімічної галузі України та створення високотехнологічних вуглецевих матеріалів нового покоління.

РОЗДІЛ 1

ВПЛИВ ДОМІШОК ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ РІШЕНЬ НА ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ДОМЕННОГО КОКСУ

1.1 Показники якості доменного коксу

Якість коксу є ключовим фактором для задовільної роботи доменної печі і може бути оцінена з точки зору фізичних характеристик (стійкість до стирання і подрібнення, гранулометричний склад), хімічного складу, індексу реакційної здатності коксу і міцності коксу після реакції. З точки зору хімічного складу, металургійні процеси вимагають коксу з максимальним вмістом вуглецю і мінімальним вмістом золи і сірки. За гранулометричним (фракційним) складом кокс повинен бути однорідним за розміром з мінімальним вмістом найменшого (<25 мм) і найбільшого (> 80 мм) класів [1–3].

До фізичних властивостей коксу відносяться мікроструктура, дійсна і уявна густина, пористість, електропровідність, електричний опір, структурна міцність, абразивна твердість і теплофізичні характеристики (теплоємність, теплота згоряння, теплопровідність) [4]. При цьому основним фактором, що впливає на фізичні властивості, є структура коксової речовини. У свою чергу, сировина (вугілля різних стадій метаморфізму) і технологічні фактори (період і температура) коксування визначають вуглецеву структуру доменного коксу і його фізико-механічні властивості. Більш глибокі термохімічні перетворення вугільної речовини також призводять до поліпшення структури коксу. Тому для отримання високоміцного коксу з низькою абразивністю необхідно мати відповідний компонентний склад вугільної шихти з достатнім рівнем спікливості, оптимальний рівень її подрібнення і відповідний тепловий режим її коксування [5,6].

Найважливішими характеристиками коксу, що використовується в електротермічному виробництві, є реактивність, електропровідність (питомий електричний опір), термічна стабільність і показники технічного аналізу (зольність, вихід летких речовин). В електротермічних процесах кокс виконує роль відновника. Питомий електричний опір коксу суттєво впливає на продуктивність електропечі, споживання електроенергії та ступінь вилучення елементів з руди. Збільшення питомого електричного опору підвищує продуктивність, тепловий та електричний ККД печі [4].

Молекулярна структура органічної маси коксу визначається кінцевою температурою процесу. Кількісно її характеризують методом рентгенофазового аналізу за допомогою наступних показників: d_{002} – середня відстань між сусідніми площинами в сусідніх блоках; C_b – частка вуглецю, що міститься в блочних структурах, %; L_a – середній розмір когерентних блоків, спрямованих по нормалі до площин шарів вуглецю, нм; L_c – середній розмір шарів вуглецю в площині, нм [4].

Зі збільшенням ступеня метаморфізму вугілля ароматичні ядра також збільшуються, а ароматична структура змінюється після термічної обробки [7]. Загалом, з підвищенням температури піролізу розмір ароматичних ядер збільшується, про що свідчить розмір кристалітів (L_{11}), ароматичність (f_a) та міжшарова відстань ($d_{002}/d\gamma$).

В роботі [8] повідомляється, що термічна обробка вугільної сировини при 1200 °С призводить до збільшення розміру кристалітів з ~5,9–6,5 до ~7,8–10 Å, що, в свою чергу, викликає збільшення ароматичності з 58–72 % до 75–82 %. Одночасно з цим зафіксовано також зміни міжшарової відстані. Вона зменшилася на 1,14–1,7 % для сировини і на 5,4–8,3 % для термічно обробленого вугілля.

Вивчення структури коксу базується на дослідженні коксового вуглецю, розподілу атомів вуглецю в гібридних станах і ступеня впорядкованості, тобто співвідношення впорядкованого і невпорядкованого

вуглецю. Коксівне вугілля є діелектриком [9] завдяки наявності великої кількості σ -зв'язків у бічних ланцюгах його макромолекули, утворених вуглецем у стані sp^3 -гібридизації. В результаті високих температур в процесі коксування і глибокого крекінгу макромолекули практично позбавляються бічних ланцюгів і переважна більшість вуглецю в коксі знаходиться у вигляді конденсованих поліароматичних структур, в яких вуглець знаходиться в sp -гібридизації. Це призводить до підвищення ступеня впорядкованості структури коксу, наближаючи її до структури графіту (рисунок 1.1.), монокристали якого складаються з великої кількості паралельних шарів, утворених шестикутниками атомів вуглецю.

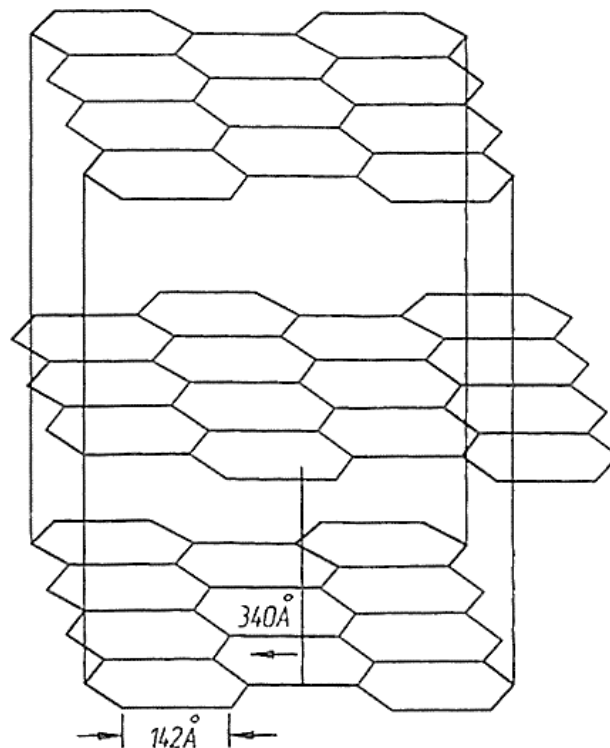


Рисунок 1.1 – Схема будови графіту [4]

У просторі між шарами π -електрони утворюють єдину уніфіковану електронну хмару з достатньою рухливістю. Цим пояснюється висока електропровідність вуглецевих матеріалів.

У високоякісному коксі $d_{002} = 0,346\text{--}0,356$ нм (для графіту 0,340 нм), кількість вуглецю, що міститься в блокових структурах (C_b), становить 72–88%, $L_c = 2,1\text{--}2,2$ нм, $L_a = 5\text{--}6$ нм. Зі збільшенням кінцевої температури значення d_{002} і L_c зменшуються, а C_b і L_a збільшуються [4].

Таким чином, ступенем впорядкованості структури коксу та інших вуглецевих матеріалів можна керувати за допомогою величини питомого електричного опору.

Враховуючи, що питомий електричний опір розглядається як індикатор структурних особливостей вуглецевих матеріалів, його величина буде визначатися як сировинними факторами, так і впливом технології коксування.

Встановлений взаємозв'язок між питомим опором і реактивністю та міцністю після реакції є логічним. Питомий опір і реакційна здатність мають різну природу. Наприклад, аналіз багатьох досліджень [10–13] показує, що на *CRI* впливають властивості використовуваного вугілля (зольність, вміст сірки, мінеральний склад, вихід летких, петрографічний склад), технологія підготовки шихти і тепловий режим її коксування, а також період коксування. При цьому обидва ці показники змінюються синхронно, оскільки на них впливають деякі загальні фактори, такі як рівень температури і готовність коксу, що свідчить про впорядкованість його структури.

У роботі [9] електричні властивості деревного вугілля, кам'яного вугілля, напівкоксу та металургійного коксу були досліджені при підвищених температурах і порівняні з вимірами при кімнатній температурі під навантаженням. Результати показали, що питомий опір деревного вугілля наближається до питомого опору кам'яного вугілля і металургійного коксу при температурах вище 1400 °С і є подібним до питомого опору напівкоксу при температурах вище 1050 °С. При температурах нижче 950 °С високий вміст кисню і невпорядкована структура вуглецю зумовлюють високий питомий електричний опір матеріалу, тому деревне вугілля і кам'яне вугілля є діелектриками і майже не проводять електричний струм [4, 14, 15].

Вміст водню та кисню зменшується зі збільшенням температури термічної обробки через термічне розкладання та виділення летких речовин, таких як CO, CO₂, CH₄ та H₂ [16], що призводить до зменшення питомого опору на 5 порядків [1, 3]. Напівкокс та металургійний кокс є продуктами термічної переробки вугільної сировини і, таким чином, вже забезпечують знижений питомий опір в низькотемпературному діапазоні.

Наприклад, в роботах [17–19] показано, що питомий опір деревного вугілля зменшується з підвищенням температури термообробки і наближається до питомого опору вуглецевих матеріалів при температурах вище 1400 °C. Автори також зазначають, що температура термообробки вуглецевого матеріалу є основним параметром впливу, тоді як час витримки має лише незначний вплив на питомий опір.

Кокс класифікується як напівпровідник з точки зору електричного опору.

Електричний опір насипної маси коксу суттєво залежить від її розміру і тиску: зі зменшенням розміру і підвищенням однорідності коксу опір зростає; збільшення тиску, яке призведе до збільшення щільності контакту між частинками коксу, зменшує електричний опір [20].

У роботі [21] досліджено вплив розміру частинок коксу та щільності контакту на електричний опір. У дослідженні використовувався метод тривимірної візуалізації в поєднанні з методом дискретних елементів. Тривимірні моделі зразків з різним гранулометричним складом досліджувалися для отримання інформації про контакти між частинками. Порівняння даних методу дискретних елементів та експериментальних вимірювань питомого опору показало одночасний вплив щільності упаковки та щільності контакту. Дослідження показали, що зменшення кількості дрібних частинок зменшує щільність контакту і збільшує середній радіус контакту в зразках. Ці два ефекти, якщо насипна щільність не порушена, призводять до зменшення питомого електричного опору. Оскільки міжчастинкові контакти діють як резистори, для отримання мінімального

електричного опору в гранульованій системі необхідно зменшити щільність контакту. З іншого боку, більша щільність органічної структури забезпечує більшу площу для проходження струму в даному зразку, що призводить до зниження питомого опору. Суцільний шматок матеріалу (без контактів всередині) матиме найнижчий питомий опір. Однак, якщо матеріал знаходиться в гранульованій формі, збереження якомога більшої щільності упаковки при мінімізації щільності контактів сприяє найнижчому питомому опору.

Можна сказати, що питомий опір є мірою температурного впливу під час процесу термічної деструкції вугілля та коксування. Залежно від кінцевої температури процесу, питомий опір зменшується тим більше, чим вище температура. Тому питомий опір може характеризувати ступінь готовності коксу.

Відомо, що доменний кокс відіграє дуже важливу роль у виробництві чавуну. Тому якість доменного коксу постійно контролюється, щоб забезпечити його високу міцність і стійкість до дії CO_2 . З іншого боку, стандартні результати випробувань не можуть адекватно передбачити поведінку коксу в доменних печах, оскільки вони неточно відображають реальні умови експлуатації. У доменній печі кокс піддається впливу температур понад $1600\text{ }^\circ\text{C}$ і газів/парів, переважно CO_2 і H_2O , які змінюють його міцність і структуру, тоді як промислові випробування коксу обмежуються більш низькими температурами. Наприклад, ISO 18894:2018 визначає обладнання та методи, що використовуються для визначення реакційної здатності кускового коксу (номінальний розмір кусків $> 20\text{ мм}$) у вуглекислому газі за підвищених температур ($1100\text{ }^\circ\text{C}$) і його міцності після реакції у вуглекислому газі шляхом перекидання в циліндричній камері.

Нанотекстура коксу була описана в декількох дослідженнях з використанням трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) [22] або визначена методом малокутового розсіювання нейтронів (SANS) [23]. Згідно з даними ТЕМ, нанотекстура коксу характеризується молекулярними

орієнтаційними доменами, розмір яких варіюється від 5 нм до декількох мікрометрів. Домени молекулярної орієнтації (МО) складаються з поліароматичних базових структурних одиниць, розташованих у паралельних площинах ароматичних шарів, які є або розорієнтованими, або локально орієнтованими. Розмір поліароматичної базової структурної одиниці становить близько 1 нм; вона утворена поліароматичними шарами (від 4 до 10 кілець), ізольованими або накладеними один на одного в два або три шари. Оптична мікроскопія класифікує МО розміром менше 300 нм як ізотропну текстуру, тоді як ті, що мають розмір > 300 нм, є частиною анізотропної текстури. Ці домени молекулярної орієнтації безперервно збільшуються в розмірі з підвищенням температури, навіть вище 2000 °С. Зміни в поровому розподілі вуглецю були широко вивчені петрографічними методами Суаресом-Руїзандом Креллінгом [24]. Такі дослідження показали, що при температурах нижче або близько 1300 °С пористість коксу майже не змінюється, але значно зростає при більш високих температурах. Це пояснює поведінку коксу як інертного матеріалу у коксохімічному виробництві; таким чином, його додавання до коксових шихт має важливий вплив на властивості металургійного коксу.

Пористість суттєво змінюється лише за вищих температур. Окислення коксу його мінералами, хоча і відбувається при нижчих температурах, стає набагато інтенсивнішим при температурі близько 1300 °С, згідно Сакурову [23]. Було запропоновано альтернативне пояснення. Воно стверджує, що при температурах нижче 1400 °С будь-яке збільшення пористості коксу, викликане перегрупуванням вуглецю, нівелюється плавленням і витіканням деякого мінерального матеріалу, який блокує пори. При більш високих температурах підвищене впорядкування вуглецю за схемою Zhu, Zhan, He [25] створює пори. Петрографічні методи мають максимальну роздільну здатність близько 1 мікрона. Однак, як зазначають Сакуров та ін. [22], в коксі існують менші пори, нанопори, і можна очікувати, що вони також змінюватимуться під час коксування. Однак, зменшення доступності

первинного коксівного вугілля та проблеми з його постачанням змушують коксохімічні компанії шукати альтернативну сировину та технологічні суміші з погіршеними властивостями Flores та ін. [26]. Тому нафтовий кокс (НК) став цікавим компонентом коксохімічного виробництва в цьому контексті.

1.2 Покращення якості доменного кокса шляхом введення органічних та неорганічних домішок

Протягом багатьох років нафтовий кокс використовувався у різних пропорціях для виробництва металургійного коксу ~ від 5 до 40 % мас. Однак у багатьох випадках незрозуміло, як і чому додавання нафтового коксу впливає на властивості металургійного коксу. В літературі існують суперечливі повідомлення про позитивний (Zhang та ін.) [27] або негативний (Malaquias, Flores, Bagatini [28]) вплив НК на якість коксу.

Наразі в Україні більшість коксівного вугілля має високий вміст сірки і виробляє кокс зі значеннями *CRI* та *CSR* в середньому 40 % за даними Ларіонова та ін. [29].

Крім того, багато вугілля, що використовується для коксування, є окисленим, що також погіршує *CRI* та *CSR* виробленого доменного коксу. Подібні висновки можна знайти в роботах Шмельцера та ін. [30], Гуньки та ін. [31], Шведа та ін. [32] і Зеленського [33].

Тому зростає інтерес до модифікування вугілля, яке під час коксування перебуває в пластичному стані, з метою покращення якості коксу та розширення ресурсної бази коксохімічного виробництва в умовах поточного дефіциту коксівного вугілля. Одним із способів є введення в коксову шихту різних модифікуючих добавок, як зазначено в роботі Nag та ін. [34].

Узагальнюючи багаторічну практику багатьох дослідників і виробників коксівних вугільних шихт з різними добавками, можна запропонувати умовну класифікацію цих добавок на три основні групи залежно від їх

технологічного походження: неорганічні і неліпкі; органічні (спікання) та мезогенні.

До групи неорганічних добавок належать оксиди, карбонати, карбіди тощо, а до групи агломераційних – антрацит, напівкокс, коксовий дріб'язок, сажа.

Органічні добавки – це переважно тверді та рідкі відходи нафтохімічної (кислі гудрони, нафтошлами, відпрацьовані мастила, мастильно-охолоджувальні рідини) та коксохімічної промисловості (кислі гудрони, сажа).

Слід зазначити, що введення агломераційних і органічних добавок в шихту, як правило, не пов'язане з тенденцією до отримання високоякісного коксу. Найчастіше це пов'язано з необхідністю утилізації відходів виробництва без зниження якості коксу і коксохімічних продуктів або зменшення потреби в коксовому дріб'язку і пилу (у випадку з агломераційними добавками).

Особливий інтерес викликають мезогенні добавки, наприклад, нафтові та кам'яновугільні пеки. Вони знижують термореактивність і за певних умов переходять у рухому мезофазу за Зеленським [35]. Ця мезофаза також відіграє особливу роль у процесі спікання вугільної композиції і формування міцної структури коксу з певними властивостями. Це важливо, оскільки основні властивості коксу, такі як міцність, розвиток мікро- і макротріщин та реакційна здатність, пов'язані з його анізотропною структурою. Використання наноматеріалів як добавок також є ефективним. Їх додавання покращує зносостійкість, міцність, тріщиностійкість та інші характеристики твердих сплавів. Наприклад, нанопорошки Al_2O_3 , SiC, TiN, TiCN, WC були використані як модифікуючі добавки Wu, Sun, Zhu, Wang і Zhang [36].

Вплив мікро- та нанопорошків B_4C та SiC на якість коксу досліджували Kumar, Jayakumarі, Tomas зі співавторами [37–39]. Було виявлено, що реакція між цими добавками та активним киснем, отриманим з кисневмісних сполук під час карбонізації вугілля, призводить до зменшення реакцій конденсації та

зшивання і збільшення реакцій вторинного крекінгу. Це призводить до збільшення розміру ароматичного шару і ступеня анізотропії в структурі модифікованого коксу, що відповідає за значне поліпшення якості коксу.

В роботі досліджено вплив додавання як неорганічних (нанопорошки карбіду бору та карбіду кремнію), так і органічних (нафтовий кокс) добавок на якість отриманого коксу, в тому числі на питомий електричний опір доменного коксу, який характеризується ступенем впорядкованості його структури за Мірошниченком та ін. [40].

Важливим напрямком сучасного матеріалознавства є дослідження матеріалів для поглинання електромагнітного випромінювання. Їх широке застосування здебільшого пов'язане зі стрімким розвитком інформаційних технологій, що спричинило появу сучасних електронних забруднень, таких як електромагнітні перешкоди та випромінювання, електричні шуми, радіочастоти [41]. Ось чому потреба в електромагнітному екрануванні зростає з кожним днем, щоб уникнути небажаної інтерференції електромагнітних хвиль від електромагнітного забруднення та захистити від нього [42]. Сьогодні ведеться розробка нових матеріалів для поглинання електромагнітного випромінювання з малою товщиною, низькою щільністю, широким діапазоном пропускання та поглинання. Вони можуть допомогти у вирішенні проблем з радіопоглинанням електромагнітного випромінювання. Дуже перспективним є отримання таких матеріалів з високими технологічними, експлуатаційними та економічними характеристиками.

Одним із перспективних компонентів речовин, що мають високу поглинальну здатність по відношенню до електромагнітних хвиль, є графіт. Графіт, у свою чергу, отримують шляхом графітизації кам'яновугільної смоли, а кам'яновугільна смола повинна характеризуватися певним набором фізико-хімічних показників [43–45].

За технологічними, експлуатаційними та економічними критеріями найбільш перспективними є полімерні композити для поглинання електромагнітного випромінювання на основі термопластичних матриць з

додаванням неорганічних наповнювачів, наприклад полімерні кераміко-неорганічні композити [46–53]. Такі матеріали не тільки поєднують властивості компонентів, але й набувають нових властивостей, не властивих окремим компонентам. При цьому при проектуванні виробів і деталей для поглинання електромагнітного випромінювання з композиційних полімерних матеріалів у центрі уваги, поряд з їх структурними особливостями, завжди приділяють увагу технологічним характеристикам матеріалів. технологічні характеристики повинні бути оброблені за певними технологіями із забезпеченням заданих параметрів виробів і деталей. У той час як конструкція виробів і деталей для радіопоглинання електромагнітного випромінювання з полімерних кераміко-неорганічних композитів є паралельним прийняттям рішень як про склад використовуваних матеріалів, так і про конструктивні параметри виробів, і в той же час необхідно враховувати технології виготовлення формовок. Отже, необхідно створити інтегрований цикл, що включає як окремі системи проектування деталей, так і виробництво радіопоглинання електромагнітного випромінювання з полімерних кераміко-неорганічних композитів, а також сучасну базу матеріалів. Таким чином, деталі та продукт розробки радіопоглинання електромагнітного випромінювання з полімерних кераміко-неорганічних композитів є дуже складним завданням, особливо коли ми маємо створювати нові матеріали. Воно виникає тому, що вимагає відповідної технологічної та розрахункової інформації, щодо самих виробів, обладнання для їх виготовлення, а також різних технічних параметрів їх обробки. При цьому висока якість і довговічність виробів і деталей для радіопоглинання електромагнітного випромінювання з полімерних кераміко-неорганічних композитів зумовлена наступним комплексом: правильний вибір матеріалу з відповідними технологічними характеристиками та вибір найбільш ефективного способу їх обробки. У сучасних наукових джерелах є багато досліджень щодо отримання матеріалів для радіопоглинання електромагнітного випромінювання. Більшість досліджень стосується

розробки ефективних матеріалів для радіопоглинання електромагнітного випромінювання на основі сумішей і композитів наповнювачів з магнітними властивостями (таких як ферити [52, 53], метали [54, 55]) і різноманітних діелектриків, таких як кераміка, полімер та ін. матриці [56]. Ефективними є також термореактивні полімерні композити, що містять карбід кремнію [57, 58], вуглецеві волокна [59], сажу [60], вуглецеві нанотрубки [61, 62], які забезпечують виражені радіопоглинальні та радіозахисні властивості завдяки різні механізми поєднання абсорбції: природний феромагнітний резонанс, резонанс руху доменних меж, втрати на вихрові струми та реполяризація, багаторазові відбиття тощо. Такі матеріали ефективно поглинають електромагнітне випромінювання, але мають деякі недоліки – складність синтезу та високу вартість. Тому активно розробляються полімерні композити для радіопоглинання електромагнітного випромінювання на основі різних термопластичних матриць (полівінілбутираль [63], поліпропілен [64], полівініліденхлорид [65]) з неорганічними феромагнітними наповнювачами, такими як полімерні кераміко-неорганічні композити. досліджено та спроектовано. Отримання таких матеріалів є дуже перспективним з огляду на їх технологічні, експлуатаційні та економічні характеристики. У наших попередніх роботах [66, 67] показано перспективи отримання полімерних композитів для поглинання електромагнітного випромінювання на основі термопластичного поліаміду 6 і карбиду кремнію, які є відносно прозорими в міліметровому діапазоні частот і мають невелике значення коефіцієнта поглинання. Наші подальші дослідження були спрямовані на розробку кераміко-неорганічних полімерних композитів із використанням комплексної системи наповнювачів: карбиду кремнію SiC, оксиду хрому Cr₂O₃ та графіту (5–15% мас.). На основі науково-технічних робіт, присвячених матеріалам радіопоглинання електромагнітного випромінювання, актуальним є пошук комплексу основних технологічних характеристик для створення з них ефективних виробів, а також нових підходів до моделювання технологічних процесів і проектування виробів,

використання композиційних полімерних матеріалів для радіопоглинання електромагнітного випромінювання.

1.3 Технологічні рішення для покращення якості доменного коксу

Нині починає відроджуватися інтерес до використання технології часткового брикетування шихти, що дає змогу або поліпшити характеристики міцності металургійного коксу, або кваліфіковано вирішити питання утилізації неліквідних продуктів коксохімічного виробництва. До числа вуглеводневих продуктів коксохімічного виробництва, які можуть бути використані як зв'язувальний матеріал для брикетування, можуть бути віднесені кам'яновугільна смола, пек, фуси, кисла смола цехів уловлювання та ректифікації, полімери бензолного відділення, смоли та оливи біохімічної установки, а також низка малотоннажних відходів, що утворюються під час очищення ємностей для зберігання смол та ін.

Слід зазначити, що є низка робіт, присвячених питанню використання вуглеводневих продуктів коксохімічного виробництва як зв'язувального для часткового брикетування шихти. Використання органічних добавок до вугільної шихти розглядається як перспективний підхід для одночасного покращення якості доменного коксу та зниження вуглецевого сліду металургії. До таких добавок належать біомаса різного походження, попередньо карбонізовані біокомпоненти, нафтяні й кам'яновугільні бітуми, пеки, відходи полімерів. Невеликі вмісти (як правило до 5–10 %) здатні модифікувати термопластичні властивості шихти, регулювати розвиток рідкофазного стану, сприяти формуванню більш однорідної та міцної коксової структури, що позитивно позначається на показниках *CSR/CRI* і фракційному складі коксу. Попередньо термооброблена або агломерована біомаса з вищою насипною густиною менше погіршує плинність і розширення шихти, ніж сирі рослинні відходи. Органічні добавки також дають змогу частково замінити дефіцитні марки коксівного вугілля та

оптимізувати собівартість при збереженні вимог до доменного коксу. Водночас надмірна кількість низькоплавких або летких компонентів призводить до зниження плинності й міцності коксу, тому підбір природи добавки, її вмісту та ступеня попередньої карбонізації потребує індивідуальної оптимізації для кожної промислової шихти. Додатковою перевагою є потенційне скорочення викидів CO₂ завдяки використанню відновлюваного вуглецю та утилізації відходів, однак для промислового впровадження потрібні дослідження масштабування, якості та впливу на роботу доменних печей [68-70].

Автори роботи [71] використовували як добавки під час брикетування частини шихти й окремих її компонентів фуси, кислу смолку, полімери бензольного відділення та їхні суміші.

Часткове брикетування шихти за участю зазначених добавок здійснюється на постійній основі в екструдері продуктивністю 5 т брикетів на годину. Брикети надалі присаджуються до готової шихти.

1.4 Висновки за розділом 1

1. Якість доменного коксу визначається комплексом фізико-хімічних, структурних та технологічних властивостей, серед яких ключовими є міцність, реакційна здатність (*CRI*), післяреакційна міцність (*CSR*), гранулометричний склад, питомий електричний опір (ПЕО) та ступінь впорядкованості вуглецевої структури. На структуру та властивості коксу істотно впливають сировинні (марочний склад вугілля, вміст летких, зольність, сірка, петрографічний склад) та технологічні фактори (температура коксування, тривалість процесу, тиск, гранулометрія).

2. Введення модифікуючих добавок (органічних, неорганічних, мезогенних) до вугільної шихти є ефективним інструментом для покращення якості коксу. Органічні добавки (нафтовий кокс, смоли, пеки) сприяють

формуванню анізотропної структури, а неорганічні (карбіди бору, кремнію) зменшують реакційну здатність та підвищують міцність коксу.

3. Технологічні рішення, такі як часткове брикетування шихти з використанням вуглеводневих зв'язувачів, дозволяють не лише утилізувати відходи коксохімічного виробництва, але й покращувати міцнісні характеристики коксу.

4. Питомий електричний опір коксу є інтегральним показником, що відображає ступінь його структурної впорядкованості та термічної готовності. Зниження ПЕО корелює з підвищенням ступеня графітизації, збільшенням розміру кристалітів та ароматичності, що наближає структуру коксу до ідеального графіту. Таким чином, управління питомим електричним опором коксу через вплив на сировинні та технологічні фактори є важливим засобом для отримання високоякісного продукту, придатного для використання як у металургії, так і в електротермічних процесах.

5. Встановлено чітку тенденцію зниження питомого опору зі зростанням температури коксування, що свідчить про підвищення ступеня структурного упорядкування та покращення електропровідності матеріалу коксу. Найбільші значення електричного опору спостерігаються при нижчих температурах (до 950 °C), коли структура коксу ще не є стабільною. При підвищенні температури до 1100–1200 °C питомий опір різко зменшується, що підтверджує досягнення більш розвиненої кристалічної структури. Таким чином, доведено ключовий вплив термічного режиму на електрофізичні властивості коксу, який необхідно враховувати під час оптимізації технології коксування.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Методи визначення вугілля та коксу

Для визначення показників якості вугілля, вугільних шихт і отриманого доменного коксу були використані наступні стандартні методи:

- ISO 17246:2010 Вугілля. Технічний аналіз [72];
- ISO 18283:2022 Вугілля та кокс. Ручний відбір проб [73];
- ISO 17247:2020 Вугілля та кокс – Елементний аналіз [74];
- ISO 334:2020 Вугілля та кокс – Визначення загального вмісту сірки [75];
- ISO 1170:2020 Вугілля та кокс – Розрахунок результатів аналізу на різний стан палива [76];
- ISO 7404–5:2009 Методи петрографічного аналізу вугілля – Частина 3: Метод визначення групового складу мацералів [77];
- ISO 7404–3:2009 Методи петрографічного аналізу вугілля – Частина 5: Метод мікроскопічного визначення коефіцієнта відбиття вітриніту [78];
- ISO 18894:2018 Кокс – визначення індексу реакційної здатності коксу (CRI) та міцності коксу після реакції (CSR) [79];
- ISO 1953:2015 1953:2015 Кам'яне вугілля – Аналіз крупності за допомогою просіювання [80];
- ISO 5074:2015 Кам'яне вугілля – Визначення індексу подрібнюваності за Хардгроувом [81];
- ДСТУ 7722:2015 Вугілля кам'яне. Метод визначення пластометричних показників [82].

Хімічний склад золи визначали згідно з ДСТУ 9045:2020 Паливо тверде. Метод визначення хімічного складу золи [83]. Індекс основності (B_b) та співвідношення основа/кислота (I_b) розраховували за формулами [85]:

$$B_b = \frac{100A^d(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{(100 - V^{daf})(SiO_2 + Al_2O_3)}, \quad (2.1)$$

де A^d – зольність вугілля в сухому стані, %;

V^{daf} – леткі речовини в сухому беззольному стані, %.

$$I_0 = \frac{Fe_2O_3 + MgO + CaO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3}, \quad (2.2)$$

де: Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 – вміст відповідних оксидів у золі, %.

Термомеханічні властивості визначали за стандартним методом ISO18894:2018 [79].

Індекс абразивної твердості за Гінзбургом та індекс структурної міцності за Грязновим визначали за авторськими методиками.

2.2 Визначення питомого електричного опору

Питомий опір – це фізична величина, яка характеризує здатність речовини перешкоджати проходженню через неї електричного струму. Вимірювання питомого опору дозволяє оцінити ступінь готовності (прожарювання) вугільного коксу та особливості його молекулярної структури. Як правило, більш прожарений кокс має нижчий питомий опір, якщо інші параметри, такі як розмір частинок, однакові.

Питомий електричний опір коксу визначали згідно з ДСТУ 8831:2019 «Кокс. Метод визначення питомого електричного опору кам'яновугільного коксового порошку» [84], який встановлює спосіб вимірювання питомого електричного опору кам'яновугільного коксового порошку в діапазоні від 0,05 Ом см до 0,5 Ом см.

Суть цього методу полягає у вимірюванні падіння напруги при проходженні постійного струму через спресований стовпчик коксу з розміром частинок менше 0,2 мм, укладений в матрицю між двома пуансонами.

Установка для вимірювання ПЕО порошку коксу, згідно з ДСТУ 8831:2019, складається з таких частин (рисунок 2.1):

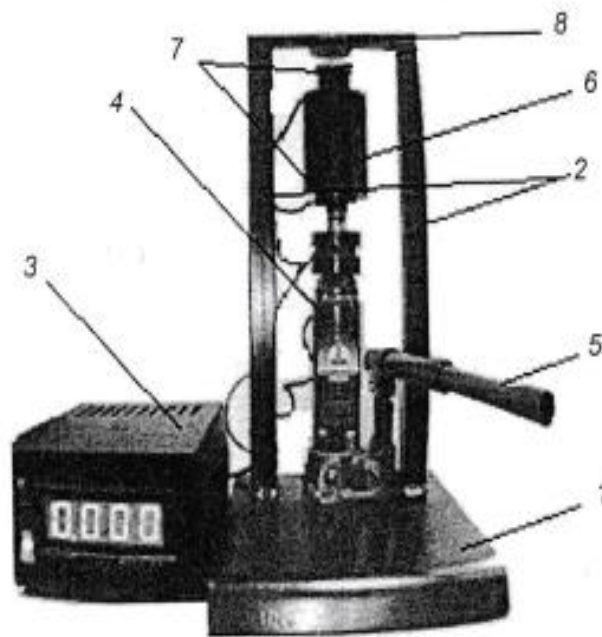


Рисунок 2.1 – Випробувальна установка для визначення ПЕО порошку коксу згідно з ДСТУ 8831:2019: 1 – станина; 2 – стійки; 3 – цифровий блок вимірювання зі стабілізатором струму та цифровим мілівольтметром; 4 – домкрат гідравлічний, 2 кН; 5 – ручка домкрата; 6 – двозондова вимірювальна матриця; 7 – пуансони верхній та нижній; 8 – поперечина

Зовнішній вигляд установки для визначення питомого електричного опору представлено на рисунку 2.2.



Рисунок 2.2 – Вигляд установки для вимірювання ПЕО порошку коксу

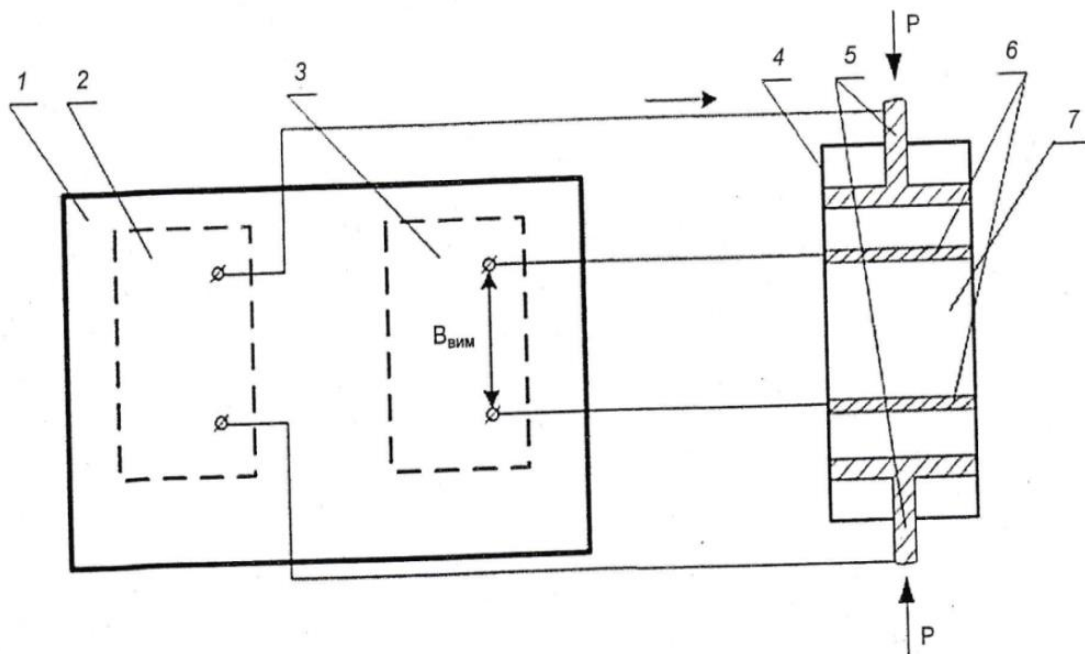


Рисунок 2.3 – Структурна схема пристрою для вимірювання ПЕО коксового порошку: 1 – вимірювальний блок; 2 – джерело стабілізованого струму; 3 – цифровий вимірювальний пристрій; 4 – двозондова вимірювальна матриця; 5 – струмові електроди; 6-вимірювальні електроди; 7 – зразок коксу

Двондзовий метод вимірювання питомого опору коксу полягає в наступному: через циліндричний зразок коксу 7, до якого притиснуті струмові електроди 5, пропускають струм 2 і вимірюють падіння напруги на зразку під час проходження струму (рисунок 2.4).

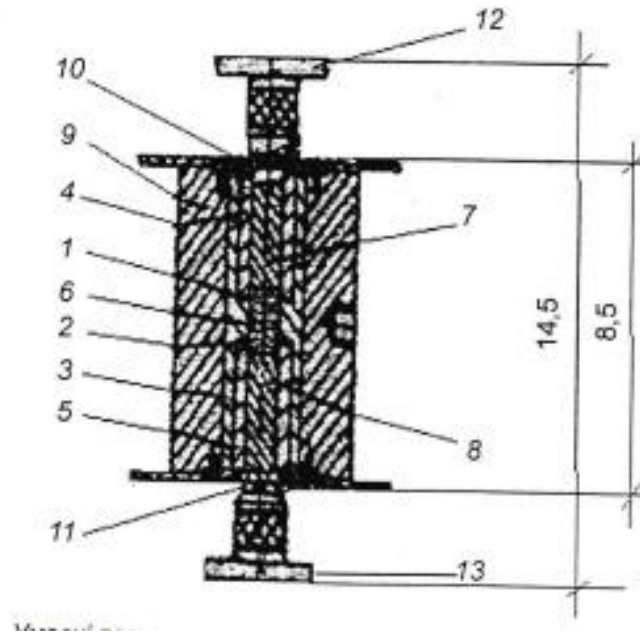


Рисунок 2.4 – Двондзова вимірювальна матриця для визначення ПЕО порошку коксу: 1,2 – електроди; 3 – текстолітовий циліндр; 4, 5 – текстолітові втулки; 6 – навіска випробуваного порошку коксу; 7, 8 – бронзові струмові електроди; 9 – сталевий циліндр; 10, 11 – сталеві кільця; 12, 13 – нижні і верхні п'яти пуансонів – бронзових струмових електродів

Відстань між торцями виступу і між зондами $L = 10$ мм. Дві текстолітові втулки 4 та 5 із внутрішнім діаметром 11,3 мм. Кільця-зонді 1 і 2 спільно з отвором у внутрішньому виступі циліндра 3 утворюють канал діаметром 1,13 см (площа перетину каналу $S = 1$ см²). У цьому каналі розміщують наважку досліджуваного порошку коксу 6 та бронзові струмові електроди 7 і 8. Усю систему текстолітових трубок розташовано всередині сталевого циліндра 9 і кріплено сталевими кільцями 10 і 11. Для передачі тиску від плит преса на досліджуваний порошок коксу 6 верхній 7 і нижній 8 струмові електроди мають циліндричні п'яти 12 і 13.

Зразок коксу подрібнювали до аналітичного порошку. Надмірне подрібнення неприпустиме: вміст класу <0,05 мм не повинен перевищувати 40 %. Відібраний для вимірювання порошок висушували в сушильній шафі при температурі $(140 \pm 5) ^\circ\text{C}$ до постійної маси. Нижній струмовий електрод вставляли у вимірювальний канал матриці і через лійку обережно засипали наважку досліджуваного коксового порошку масою $(3,000 \pm 0,007)$ г в канал. Верхній струмовий електрод вставляли у вимірювальний канал матриці. Вимірювальну матрицю розміщували на підйомній платформі між опорними поверхнями преса і П-подібною станиною. Циліндрична п'ята нижнього струмового електрода повинна знаходитися в пазе еталонного контакту.

Після встановлення матриці в прес затягували гвинт домкрата і робили кілька ходів домкрата до тих пір, поки верхній струмовий електрод не впирався в станину. За допомогою рукоятки гідравлічного преса піднімали шток до упора манометра у верхній частині основи преса. Час витримки зразка під тиском визначається часом, протягом якого вимірювання показують значення питомого електричного опору, що практично не змінюється; для аналітичних коксових порошоків визначений час витримки становить від 1 хв. до 2 хв. Результати вимірювань були записані.

Питомий опір (ρ , Ом·см) розраховується за формулою:

$$\rho = \frac{U \cdot S}{I \cdot L}, \quad (2.3)$$

де S – площа поперечного перерізу зразка, см^2 ;

L – відстань між щупами, см;

U – падіння напруги, В;

I – сила струму, А.

За результат вимірювання приймається середнє арифметичне результатів паралельних вимірювань.

2.3 Коксування вугільних сумішей

Коксування вугільних сумішей проводили в лабораторній 5–кілограмовій електричній коксовій печі конструкції ДП «УХІН» (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Лабораторна 5–кілограмова електрична піч для коксування

Електрична піч має вісім сілітових стрижнів або спіралей зі спеціального дроту. Стрижні розташовані двома секціями по чотири стрижні або чотири спіралі з кожного боку печі уздовж двох паралельних стін, на висоті вугільного завантаження в камері коксування. Електричний струм в кожену секцію надходить крізь автотрансформатор або реостат для регулювання температури по боках печі; рекомендується регулювання обігріву печі здійснювати автоматично. Кінці сілітових стрижнів виведені із зони обігріву. Передня стінка печі разом з подом встановлена на каретці, що дає можливість завантажувати камеру в піч і вивантажувати її з печі, не припиняючи нагрівання.

Металеву камеру для коксування готують з листової сталі товщиною 4–5 мм. До стінок камери на середині її висоти приварені дві гільзи для термопар. Камера має прямокутний перетин, ширина її 150 мм, довжина 270 мм і висота 300 мм. Спеціально виготовлені дванадцять болтів з'єднують камеру з ізолюваною зсередини кришкою, що має виступ для ущільнення, а також стояк для відводу газів і дві гільзи для термопар, з яких одна розташовується в центрі завантаження, а інша під склепінням камери.

Схема лабораторної установки наведена на рисунку 2.6. Установка обладнана загальним щитом з контрольно-вимірною апаратурою, яка реєструє температуру на стінках камери, в центрі завантаження і в підсклепінному просторі. Устаткування включає також з'єднувальний патрубок з гайками, холодильник, електрофільтр і уловлювальну апаратуру. Для роботи застосовуються вакуум-насос і лічильник для заміру газу.

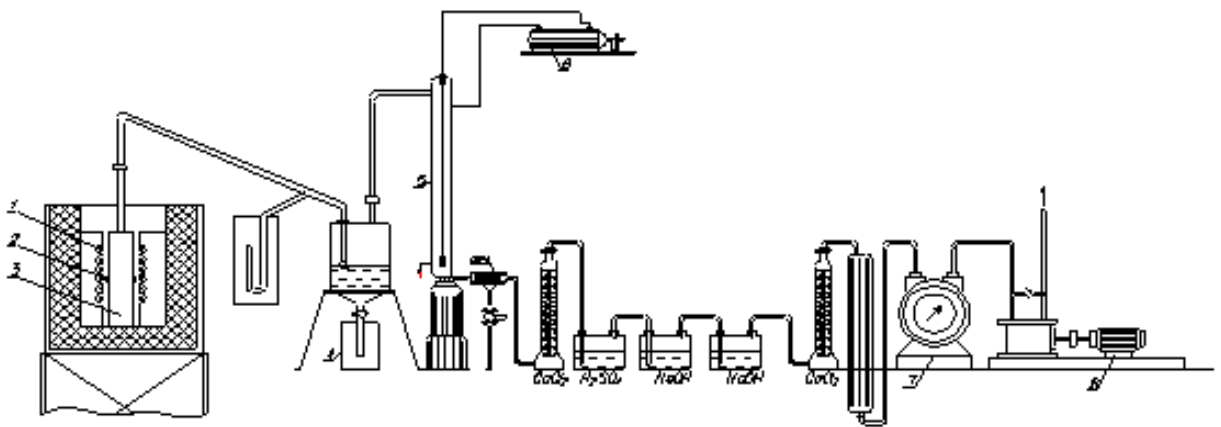


Рисунок 2.6 – Схема лабораторної установки: 1 – карборундовий нагрівач; 2 – чохли термопар; 3 – камера; 4 – збірник смоли; 5 – електрофільтр; 6 – трансформатор; 7 – газовий лічильник; 8 – насос

Дослід проводиться наступним чином: піч (без вугільного завантаження) розігрівається до температури 1050–1100 °С протягом 3–4 годин. Окремо проводиться завантаження камери вугіллям, подрібненим до < 3 мм (маса завантаження змінюється, в залежності від насипної густини, від 4 до 6 кг).

Для зменшення контакту летких речовин з залізом і для запобігання перегріву вугільного завантаження з боку поду камери стінки її обкладають доверху папером, а на дно камери укладають листовий азбест. Висота підсклепінного простору в камері після завантаження її вугіллям повинна складати 100 мм.

Завантаження вугілля в камеру здійснюється трьома-чотирма порціями так, щоб насипна густина вугілля в камері склала $\sim 800 \text{ кг/м}^3$.

Камеру ущільнюють азбестовим шнуром з вогнетривкою мастикою і закривають кришкою. Перед роботою камера перевіряється на герметичність під тиском коксового або природного газів. У нагріту піч камера вводиться за допомогою каретки, після чого патрубком з'єднують стояк камери з апаратурою конденсації і уловлювання. Апаратуру заздалегідь випробують на герметичність.

Після з'єднання апаратури з камерою включають електрофільтр і вакуум-насос; відсмоктування газу регулюють затискачем на байпасі так, щоб тиск в збірнику смоли дорівнював 10–20 Па. Через кожні 15 хв. контролюють температуру і показники газового лічильника.

При досягненні 900–950 °С в центрі вугільного завантаження електрофільтр вимикають і досвід вважається закінченим. Тривалість досвіду при високотемпературному коксуванні 2–2,5 год. Вихід коксу визначають зважуванням твердого залишку в перерахунку на суху масу.

Охолоджений кокс зважують і піддають 4–кратному скиданню на металеву плиту з висоти 1,8 м (рисунок 2.7). Части, що утворилися, і коксовий дрібняк збирають і визначають їх ситовий склад на пластинах з круглими отворами діаметром 50 і 25 мм. Класифікацію виконують за найбільшим розміром часток. При цьому кожен шматок прикладають до отвору пластини (починаючи з найбільшого) і повертають так, щоб зіставити з діаметром отвору найбільший розмір частки. Якщо частинка проходить крізь отвір, то визначення повторюють з пластиною, що має отвір меншого діаметру. Отримані класи зважують.

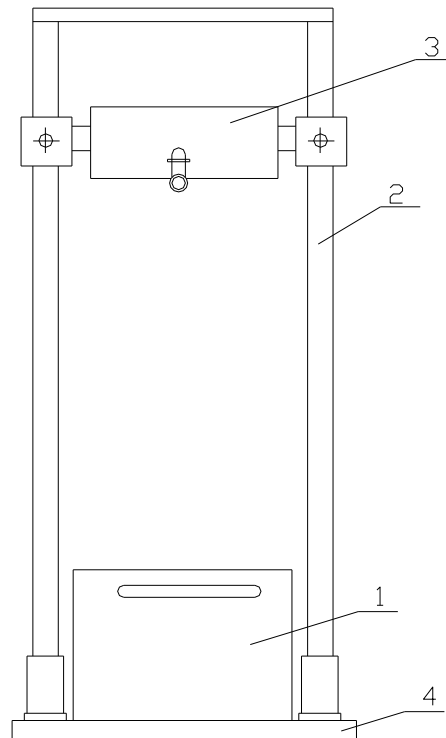


Рисунок 2.7 – Апарат для скидання коксу. 1 – ящик для коксу після скидання; 2 – стійка; 3 – ящик для кокса до скидання; 4 – плита

Кокс крупніше 25 мм після скидання піддається випробуванню у барабані (рисунок 2.8).

Кокс ділять на чотири рівні частини і завантажують в окремі секції барабана і одночасно випробують. Після 300 повних обертів барабана зі швидкістю обертання 45 ± 1 об/хв. барабан зупиняють, кокс з кожної секції по черзі ретельно вивантажують і випробовують на ситі з круглими отворами \varnothing 10 мм. Кокс крупніше 10 мм класифікують способом, зазначеним вище, на пластинах з отворами \varnothing 25 і 40 мм.

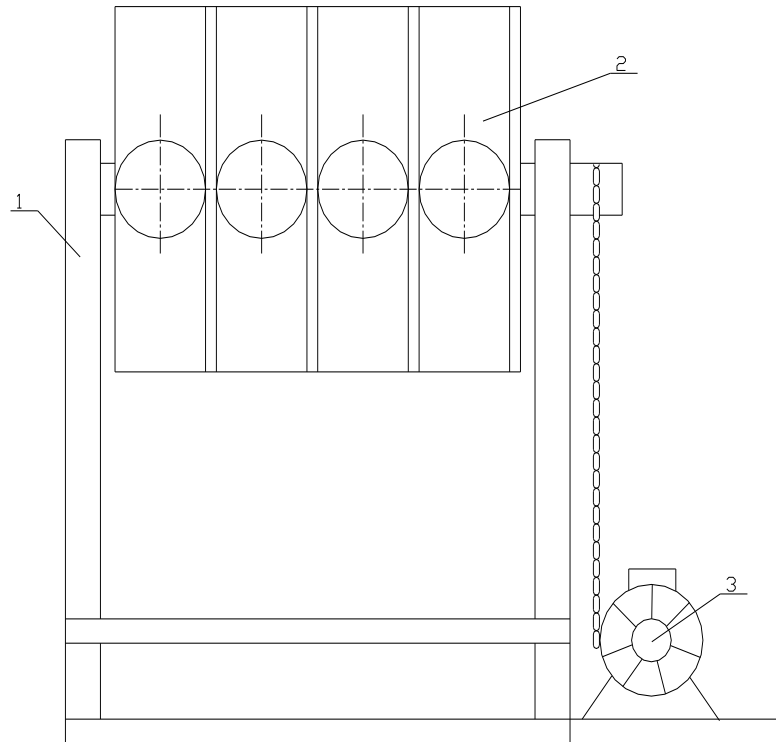


Рисунок 2.8 – Барабан для випробування коксу. 1 – рама; 2 – барабан; 3 –
привод

Вихід сухого валового коксу B_K^C (%) розраховують за формулою:

$$B_K^C = \frac{g_K^C \cdot 100}{\gamma_\gamma}, \quad (2.4)$$

де g_K^C – маса коксу, г;

γ_γ – маса сухого вугілля, г.

Показники міцності Π_{25} (%) і стирання I_{10} (%) визначають за формулами:

$$\Pi_{25}^C = \frac{g_{25}^C \cdot 100}{y_K}, \quad (2.5)$$

$$I_{10}^C = \frac{g_{10}^C \cdot 100}{y_K}, \quad (2.6)$$

де g_{25}^C – вихід коксу крупніше 25 мм після обробки у барабані, г;
 g_{10}^C – вихід коксу менш 10 мм після обробки у барабані, г;
 y_K – маса коксу до обробки у барабані, г.

Розбіжності між найбільшим і найменшим значеннями показників всіх 4 коксових наважок не повинно перевищувати по міцності $P_{25} \sim 5\%$ і за стиранням (I_{10}) $\sim 1\%$ відн.

За остаточний результат дослідів приймають середнє значення показників з усіх 4 визначень, якщо розбіжність між ними не перевищують зазначених вище.

Якщо хоча б одне з визначень не вкладається в межі допустимих розбіжностей, то дослід повторюють і за остаточний результат приймають середнє з усіх восьми визначень.

Остаточні результати округлюють до 0,1 %.

Дослідне коксування проводилося в умовах коксохімічного виробництва Дніпровського металургійного заводу. Існуючий пічний фонд підприємства був створений під час технічного переоснащення у 80-х роках ХХ століття. Коксові батареї № 4 і 5 були введені в експлуатацію в 1985 році, а батареї № 1 і 2 – в 1988 році. В даний час коксова батарея № 2 зупинена на гарячу консервацію (температура в контрольних вертикалях підтримується на рівні 1000 °С). В експлуатації знаходяться три коксові батареї – № 1, 4 і 5. Технічні характеристики коксових батарей наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Технічні характеристики коксових печей

Показники	Одиниці виміру	Чисельне значення
1	2	3
висота камери:		

Продовження таблиці 2.1

1	2	3
загальна	мм	4300
корисна	мм	4000
ширина камери:		
середня	мм	410
з машинної сторони	мм	385
з коксової сторони	мм	435
конусність	мм	50
довжина камери:		
загальна	мм	14000
корисна	мм	13160
корисний об'єм камери	м ³	21,6
система опалення	ПВР	
метод опалення	комбінований	
спосіб подачі опалювального газу та повітря	бічний	

Таблиця 2.2 ілюструє параметри процесу коксування для умов виробництва коксу на Дніпровському металургійному заводі (період і температури на контрольних вертикалях).

Таблиця 2.2 – Умови коксування вугільних сумішей

Суміш	Період коксування, год.	Температура в контрольних вертикалях, °C	
		машинна сторона	коксова сторона
1	2	3	4
1	23,46	1230	1265
2	19,69	1220	1260

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4
3	37,58	1150	1170
4	58,74	1100	1160
5	50,09	1100	1160
6	28,11	1160	1180
7	21,05	1200	1240
8	17,56	1200	1230
9	36,8	1150	1170
10	18,9	1240	1265
11	18,7	1240	1265
12	18,41	1250	1270
13	18,30	1250	1280
14	18,9	1240	1275
15	24,26	1200	1245
16	22,55	1230	1265

2.4 Приготування та оцінювання вуглеграфіту

Для приготування зразків вуглеграфіту використовували стандартні графітові заготовки, фото яких наведено на рисунку 2.9.

Полімерні кераміко-неорганічні композити для поглинання електромагнітного випромінювання отримували екструдуюванням попередньо підготовленої сировини в одношнековому лабораторному екструдері при 170–200 °С і частоті обертання шнека 30–100 обертів за хвилину.

Дослідження індексу текучості розплаву (MFI) полімерних кераміко-неорганічних композитів проводили на приладі IRT-M при 270 °С і навантаженні 2,16 кг.



а

б



в

г

Рисунок 2.9 – Фотографії лабораторних досліджень: а – графітові заготовки; б – валкова дробарка; в – циліндричний млин на пружних підвісках; г – механічний розсіювач

Температуру плавлення полімерних кераміко-неорганічних композитів визначали на латунному диску (діаметр ~ 50 мм, товщина ~ 19 мм, з боковим отвором для термометра діаметром 9 мм). Латунний диск з термометром поступово нагрівали газовим пальником. На нього поміщали полімерні зразки розміром 10×10 мм. Температурні інтервали нагрівання реєстрували візуально. Щільність полімерних кераміко-неорганічних композитів

визначали гідростатичним методом згідно ISO 1183–1. Гідростатичним методом вимірюють щільність зразка полімеру об'ємом не менше 1 см³. Зважену на повітрі пробу прикріплюють тонким дротом до коромисла аналітичних ваг, занурюють у склянку з дистильованою водою або спиртом, ставлять на спеціальну підставку, яка не торкається чашки ваг, і зважують.

Таблиця 2.3 – Показники якості вуглеграфіту

Індикатор	Символ, од. вимірювання	Значення
загальна вологість	$W_t^r, \%$	0,10
аналітична вологість	$W^a, \%$	0,10
зольність	$A^d, \%$	0,18
вміст вуглецю	$C^d, \%$	99,06
вміст водню	$H^d, \%$	0,76

Таблиця 2.4 – Результати ситового аналізу графіта

Клас, мм	Значення, %
<0,02	31,4–43,2
0,02–0,075	56,8–68,6

Для полімерних кераміко-неорганічних композитів для поглинання електромагнітного випромінювання використано наступні матеріали:

- поліамід марки дюретан 6 (Bayer, Німеччина);
- порошок карбиду кремнію SiC (розмір ~ 50–65 мкм);
- порошок оксиду хрому Cr₂O₃ (розмір ~ 2–5 мкм);
- порошок графіту (розмір ~ 20–25 мкм), одержуваний з коксохімічної сировини [86, 87].

2.5 Метод брикетування коксового дріб'язку та визначення міцності брикетів на роздавлювання

Технологічні характеристики брикетування коксового дріб'язку наступні:

- тиск пресування до 50 МПа;
- температура термообробки ~ 300 °С;
- час – 15 хв;
- форма брикету – шайба діаметром 40 мм і товщиною 20 мм.

На рисунку 2.10 представлено установку гідравлічного преса та брикет. Установка знаходиться у лабораторії вугільного відділу ДП «УХІН», м. Харків.



Рисунок 2.10 – Установка гідравлічного преса та брикет

Структурну міцність визначають за методом М.С. Грязнова. Пробу коксу з розміром зерен 3–6 мм поміщають разом із сталевими кулями у металевий циліндр. Цей циліндр приводиться в обертання електродвигуном з

частотою 25 обертів за хвилину. Після 40 хвилин вимірюють залишкову масу коксу на ситі з отворами 1 мм. Міцність пористого тіла i розраховують за формулою:

$$i = \frac{a_1}{a_0} \cdot 100, \quad (2.7)$$

де a_1 – залишок коксу на ситі, г;

a_0 – вихідне навішення коксу, г.

2.6 Висновки за розділом 2

В дисертаційному дослідженні використано комплексну методологію, що поєднує експериментальне визначення фізико-хімічних показників вугільної сировини та коксу із аналізом впливу різних органічних і неорганічних добавок на їх структуру, електричний опір і сорбційні властивості. Методика включає лабораторне визначення основних властивостей зразків (зольності, вологості, гранулометричного складу, електричного опору тощо), а також інтерпретацію отриманих даних для встановлення закономірностей і формування рекомендацій для технології виробництва коксу.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ НА ПИТОМИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР КОКСУ

Метою роботи було теоретичне та експериментальне обґрунтування взаємозв'язку між питомим електричним опором та впорядкованістю його структури.

3.1 Характеристика вугільної шихти та умови коксування

У таблиці 3.1 наведено склад вугільних сумішей, сформованих із використанням різних марок вугілля відповідно до ДСТУ 3472-2015, зокрема газового (Г), газового жирного пісного (ГЖП), газового бітумінозного (ГЖ), жирного (Ж), коксівного (К), пісного спікливого (ПС) та коксівного низької спікливості (КС) [82]. Таблиця 3.1 демонструє варіативність у підборі компонентів для сімнадцяти сумішей, де співвідношення окремих марок вугілля коливається від повної відсутності певного виду до його значного переважання. Наприклад, у перших сумішах спостерігається значний вміст газового бітумінозного та жирного вугілля, тоді як у наступних складах переважають коксівні марки, інколи з повною відсутністю інших груп. Така різноманітність у складі відображає цілеспрямований підбір сировини для досягнення оптимальних властивостей вугільної шихти під час коксування. Систематизація співвідношень у таблиці дозволяє порівняти різні варіанти сумішей і виявити закономірності впливу компонентного складу на подальші технологічні та фізико-хімічні характеристики отриманого коксу. Таким чином, таблиця 3.1 є вихідною базою для аналізу зв'язку між марочним складом вугілля та якісними показниками продукту коксування, що розглядаються у наступних підрозділах дослідження.

Таблиця 3.1 – Склад вугільних сумішей

Суміш	Компонент суміші (марка вугілля), %							
	Г1	Г2	ГЖП	ГЖ	Ж	К	ПС	КС
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	-	-	6	44	6	16	13	15
2	-	10	3	33	15	2	14	23
3	-	-	-	40	20	10	20	10
4	-	-	20	43	10	9	9	9
5	-	37	-	-	46	5	5	7
6	30	25	4	10	4	27	-	-
7	34	23	5	-	10	28	-	-
8	24	29	10	-	7	30	-	-
9	35	8	5	23	-	29	-	-
10	-	30	-	15	-	55	-	-
11	-	31	-	12	-	57	-	-
12	-	31	-	12	-	57	-	-
13	-	31	-	12	-	57	-	-
14	-	31	-	12	-	57	-	-
15	-	42	-	-	-	58	-	-
16	-	43	-	-	-	57	-	-
17	-	43	-	-	-	57	-	-

У таблиці 3.2 подано результати технічного, пластометричного та петрографічного аналізів сімнадцяти вугільних сумішей, які були сформовані на основі різних марок вугілля. Показники технічного аналізу включають загальну вологість (W_t^*), зольність на сухий стан (A_t^d), вміст сірки (S_t^d) та вихід летких речовин на сухий беззольний стан (V^{daf}), що дозволяє оцінити хімічний склад і придатність шихти до коксування. Додатково у таблиці 3.2 представлено товщину пластичного шару (Y , мм), яка є ключовим критерієм

для визначення коксівних властивостей сумішей, адже саме вона характеризує здатність вугілля утворювати необхідну пластичну масу під час нагрівання.

Таблиця 3.2 – Технічний, пластометричний та петрографічний аналізи вугільних сумішей

Суміш	Технічний аналіз, %				Товщина пластичного шару Y, мм	Петрографічні характеристики, %	
	W_t^r	A_t^d	S_t^d	V^{daf}		R_0 , %	V_t , %
1	9,9	7,5	0,51	29,7	14	1	71,6
2	8,6	8,7	0,96	30	17	1,01	74,9
3	9,9	7,8	0,8	29,8	16	1	73,2
4	9,1	9,7	0,56	31,9	18	0,95	73,7
5	10,4	9,5	1,84	32,4	20	0,95	79
6	10	11,3	1,59	35,1	12	0,86	77
7	10,4	12	1,54	35	13	0,91	86,8
8	7,8	12,1	1,47	34,1	15	0,85	81,7
9	8,2	11	1,82	35,8	14	0,83	84,6
10	8,7	8	1,34	32,3	15	0,95	81,7
11	8	7,3	1,32	32,7	18	0,98	80,2
12	8,8	7,8	1,17	32,8	16	1	87
13	8,7	7,3	1,23	31,3	15	1,02	85
14	8,6	7,4	1,24	32,9	16	0,97	86,1
15	9,1	8	1,34	32,9	14	1	82,4
16	8,2	8,4	1	30,7	14	1	82
17	8,7	7,7	1,19	32,6	14	1,02	87

Петрографічні параметри наведені через середній показник відбиття вітриніту (R_0 , %), що відображає ступінь метаморфізму вугілля, та вміст вітринітової складової (V_t , %), яка визначає структурні особливості шихти.

Аналіз даних показує значну варіативність між сумішами: наприклад, вологість змінюється в межах від 7,8 до 10,4 %, зольність ~ від 7,3 до 12,1 %, а вміст летких речовин сягає 35 %. Товщина пластичного шару коливається від 12 до 20 мм, що свідчить про різний потенціал формування коксу з потрібними властивостями. Показник відбиття вітриніту в більшості сумішей перебуває на рівні 0,85–1,02 %, а вітринітова складова сягає 70–87 %, що підтверджує відповідність шихт промисловим вимогам до коксування.

3.2 Показники якості отриманого коксу

У таблиці 3.3 наведено результати дослідження показників якості отриманого коксу, зокрема термохімічних характеристик (*CRI* та *CSR*) та питомого електричного опору (ρ).

Таблиця 3.3 – Характеристики коксу

Суміш	Термохімічні властивості, %		Питомий електричний опір, Ом·см
	<i>CRI</i>	<i>CSR</i>	ρ
1	2	3	4
1	34,3	49,5	0,045
2	41,7	34,4	0,066
3	39,6	41,6	0,059
4	41,9	37,0	0,066
5	46,1	30,9	0,068
6	51,5	23,8	0,068
7	54,9	20,2	0,087
8	53,9	22,2	0,093

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4
9	56	21	0,079
10	43,8	41,6	0,062
11	43,4	40,5	0,069
12	41,3	42,6	0,064
13	42,5	42,7	0,074
14	43	40,7	0,073
15	43,8	39,2	0,065
16	43,4	40,8	0,065
17	43,6	40,4	0,068

Значення *CRI* (індекс реакційної здатності коксу) коливаються в межах від 34,3 до 56 %, що свідчить про різний рівень схильності коксу до газифікації. Показники *CSR* (механічна міцність після реакцій) перебувають у діапазоні 20,2–49,5 %, що демонструє істотні відмінності у здатності коксу зберігати міцність після реакцій з CO₂. Високі значення *CSR* (близько 40–49 %) характерні для зразків 1, 10–14, тоді як мінімальні показники (20–23 %) зафіксовані у зразків 6–8, що свідчить про їхню слабку придатність для використання у доменних процесах. Питомий електричний опір варіює від 0,045 до 0,093 Ом см, причому найбільш низькі значення характерні для зразка 1, а найвищі – для зразків 7 та 8, що вказує на різний ступінь упорядкованості мікроструктури коксу. Співставлення даних дає змогу зробити висновок, що між *CRI* і *CSR* існує обернена залежність: чим вища реакційна здатність, тим нижча міцність після реакцій.

Коефіцієнти кореляції між показниками якості вугільної сировини (таблиці 3.1–3.4) та питомим електричним опором коксу наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Коефіцієнти кореляції

	R_0	V_t	V^{daf}	W_t^r	A_t^d	S_t^d	y	CRI	CSR	ρ
R_0	1									
V_t	-0,07426	1								
V^d	-0,61753	0,659324								
V^{daf}	-0,79845	0,546991	1							
W_{rt}	0,012508	-0,33014	-0,04795	1						
A_t^d	-0,87171	0,037004	0,688635	0,169807	1					
S_t^d	-0,59603	0,556968	0,77939	-0,0028	0,490139	1				
y	0,265145	-0,26499	-0,3461	-0,04235	-0,27341	-0,0909	1			
CRI	-0,85725	0,432163	0,883709	-0,06813	0,861412	0,789118	-0,32664	1		
CSR	0,867639	-0,18684	-0,77504	-0,07283	-0,94936	-0,67822	0,215319	-0,94637	1	
ρ	-0,60693	0,561369	0,696006	-0,28618	0,679095	0,623354	-0,11561	0,845227	-0,7864	1

Аналіз показує тісний взаємозв'язок між петрографічними параметрами (середній показник відбиття вітриніту – R_0 , вміст вітриніту – Vt), технічними характеристиками (вміст вологи – W_t^r , зольність – A_t^d , вміст сірки – S_t^d , вихід летких речовин – V^{daf} , товщина пластичного шару – Y) та ключовими показниками якості коксу (CRI – реакційна здатність, CSR – гаряча міцність після реакцій, ρ – питомий електричний опір). Зокрема, виявлено сильний негативний зв'язок між R_0 та CRI ($-0,857$), що підтверджує: зі зростанням ступеня метаморфізму вугілля кокс стає менш реакційним. Водночас CSR має високий позитивний кореляційний зв'язок з R_0 ($+0,868$) та негативний із CRI ($-0,946$), що відображає закономірність оберненої залежності цих показників. Значний позитивний вплив на реакційність коксу (CRI) справляють вміст летких речовин ($r = +0,884$) та сірки ($r = +0,789$), тоді як зольність (A_t^d) істотно знижує CSR ($r = -0,949$). Питомий електричний опір корелює позитивно з CRI ($r = +0,845$) та негативно з CSR ($r = -0,786$), що свідчить про вплив структурних характеристик коксу на його провідність.

На основі аналізу основних технологічних властивостей вугілля та характеристик коксу були побудовані наступні залежності (рисунки 3.1–3.6).

Встановлено, що збільшення на 1 % вмісту загальної сірки (S_t^d), виходу летких речовин (V^{daf}) і зольності (A_t^d) вугільної сировини призводить до закономірного збільшення питомого опору коксу на 0,0176 Ом·см, 0,0041 Ом·см і 0,0043 Ом·см відповідно.

Збільшення вмісту вітриніту (Vt) призводить до збільшення питомого опору на 0,0013 Ом·см на кожен відсоток Vt .

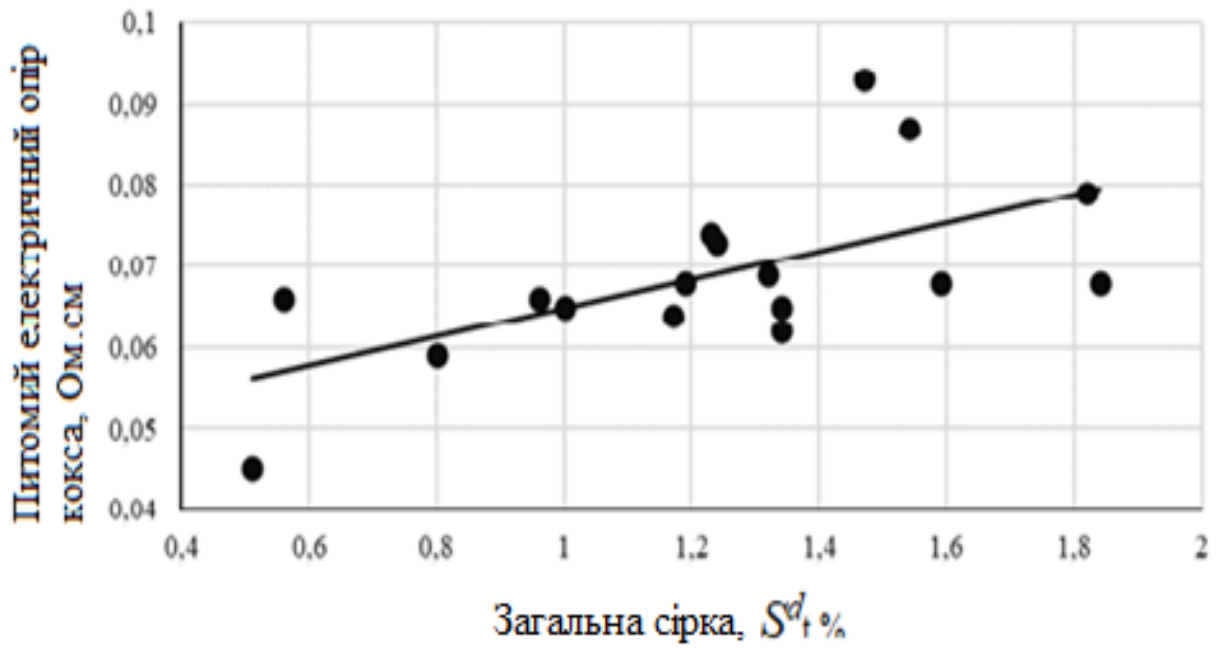


Рисунок 3.1 – Залежність питомого електричного опору коксу від загального вмісту сірки (S_t^d) в вугільній суміші

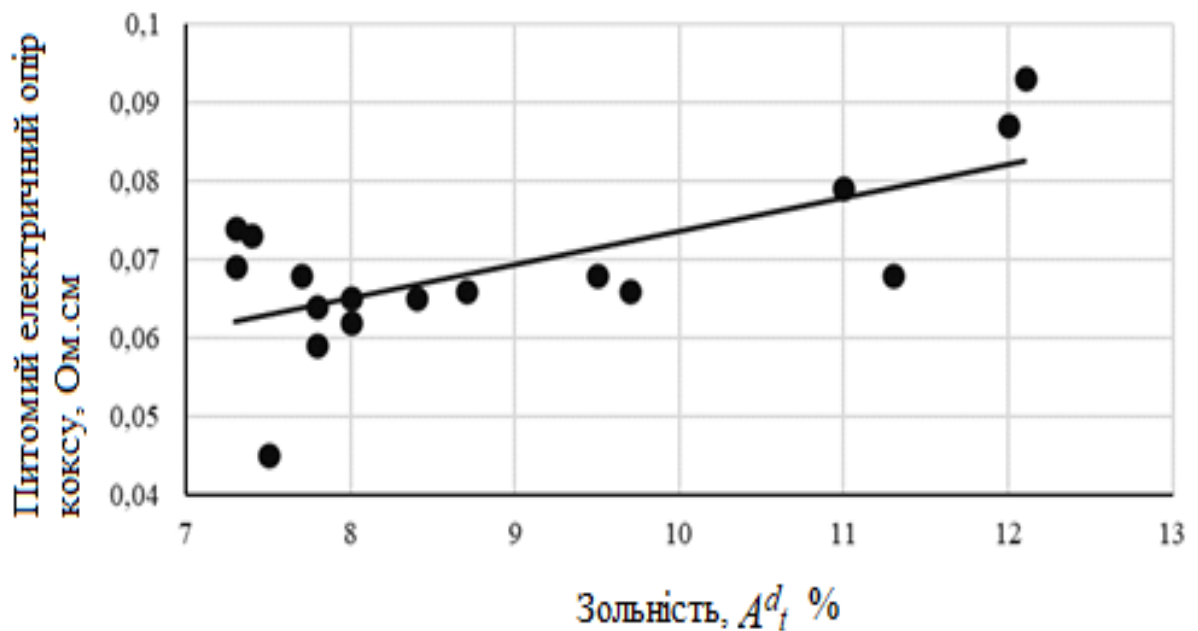


Рисунок 3.2 – Залежність питомого електричного опору коксу від зольності (A_t^d) вугільних сумішей

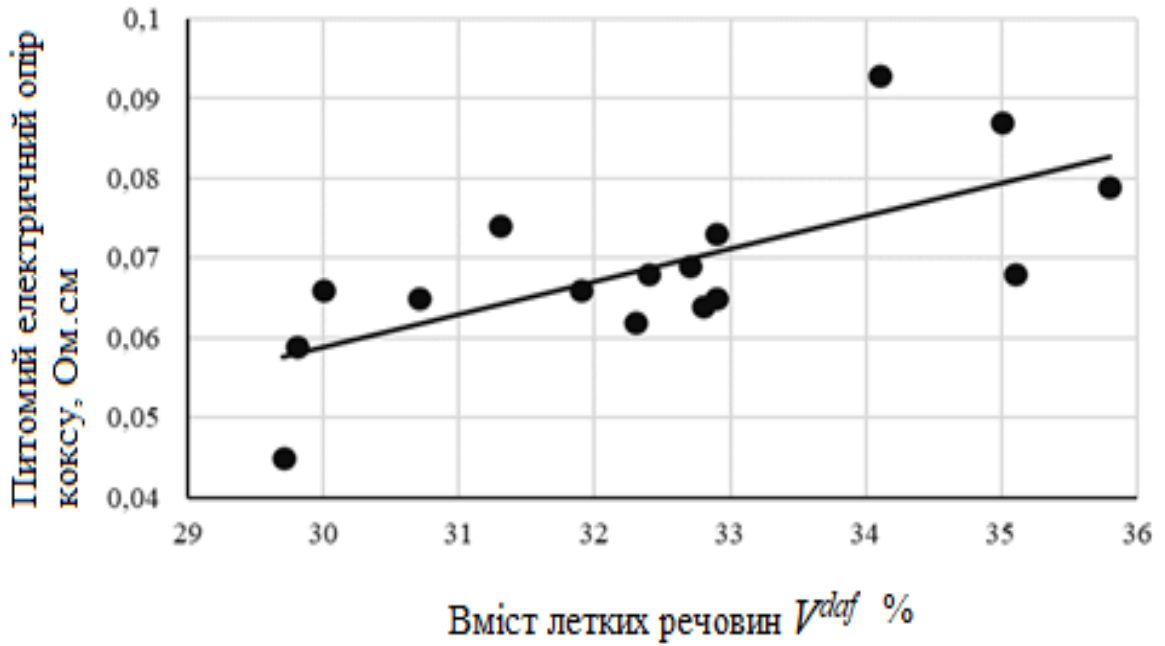


Рисунок 3.3 – Залежність питомого електричного опору коксу від вмісту летких речовин (V_{daf}) в вугільній суміші

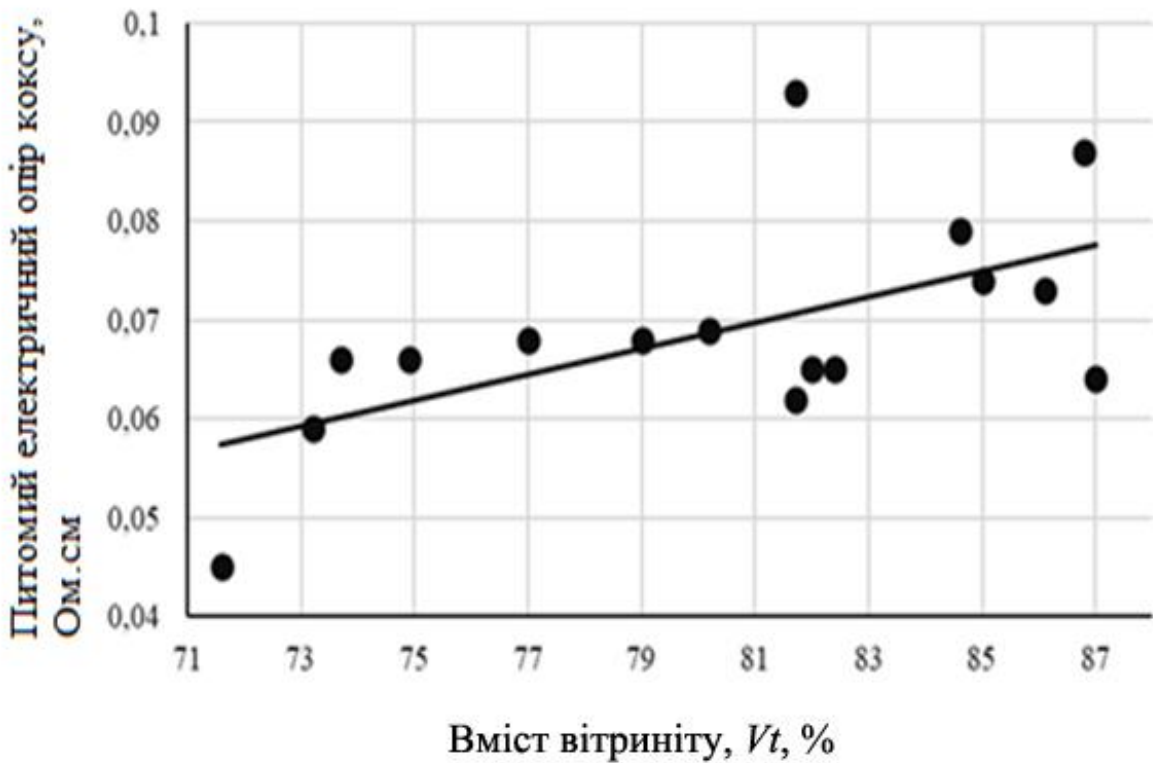


Рисунок 3.4 – Залежність питомого електричного опору коксу від вмісту вітриніту (V_t) у вугільних сумішах

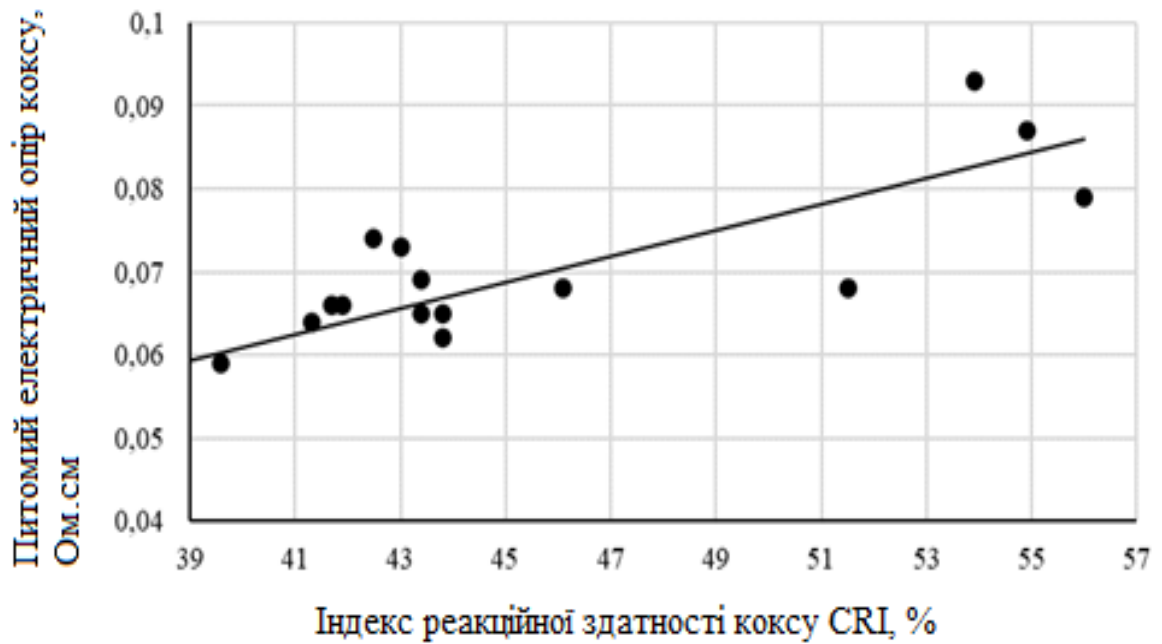


Рисунок 3.5 – Зв'язок між питомим електричним опором коксу та індексом реакційної здатності коксу

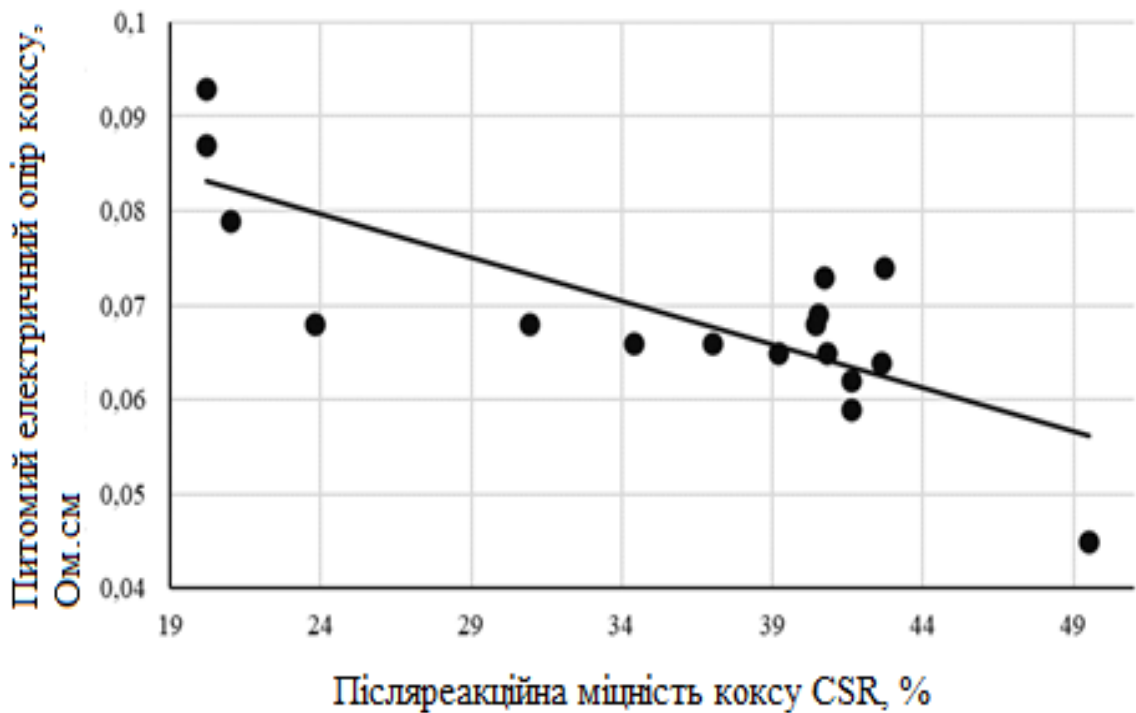


Рисунок 3.6 – Зв'язок між питомим електричним опором коксу та післяреакційною міцністю коксу

Підвищення ступеня готовності коксу і збільшення ступеня впорядкованості його структури призводить до зниження питомого опору

коксу. Так, збільшення міцності коксу після реакції (*CSR*) на 1 % призведе до зменшення питомого опору на 0,0019 Ом·см. А зменшення показника реакційної здатності коксу на 1 % – до зменшення опору на 0,0016 Ом·см.

Аналізуючи дані експериментальних вугільних сумішей, можна відзначити, що компонентний склад, а саме кількість вугілля газової групи, суттєво відрізнявся (рисунок 3.7).

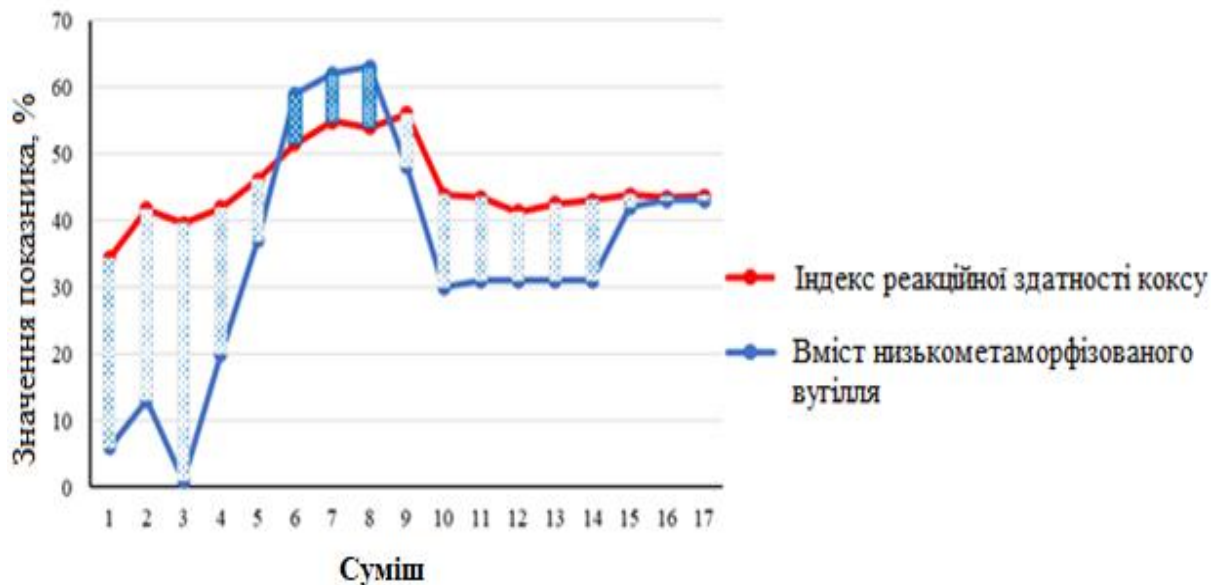


Рисунок 3.7 – Зміни вмісту низькометаморфізованого вугілля в шихті та індексу реакційної здатності коксу

Так, для зразків 6–9 спостерігається максимальний вміст вугілля Г1, Г2 та ГЖП, який коливався від 42 до 63 %. Одночасно зі збільшенням вмісту газового вугілля збільшувався показник реакційної здатності коксу, отриманого з цих партій, що можна спостерігати на графіках, наведених на рисунках 3.5–3.6. Для зразків з найбільшим вмістом низькометаморфізованого вугілля (6–9) спостерігаються найвищі значення питомого електричного опору.

Найкращі показники термохімічних властивостей коксу за міцністю після реакції з CO_2 (*CSR*) та індексом реакційної здатності коксу (*CRI*) були отримані при коксуванні 3 зразків вугільних шихт. При цьому

спостерігався оптимальний вміст (66 %) марок вугілля (ГЖ+Ж+К), що характеризуються оптимальними властивостями спікання та коксування. При коксуванні 6–9 варіантів дослідних шихт були отримані найгірші показники якості коксу ($CSR \sim 20,2\text{--}23,8 \%$, $\sim 53,9\text{--}56 \%$). Це пов'язано з погіршенням марочного складу вугільної шихти за рахунок зменшення частки бітумінозного вугілля і збільшення низькометаморфізованого (42–63 %), як наслідок – зниження показника відбиття вітриніту і зміщення інтервалу пластичності в бік більш низьких температур, що викликало ослаблення структури коксу і збільшення його питомого електроопору.

Таким чином, встановлено, що збільшення вмісту вугілля газової групи є домінуючим фактором, що впливає на властивості коксу, отже, підвищує реакційну здатність коксу і закономірно збільшує питомий опір отриманого коксу. Виходячи з вищесказаного, можна зробити висновок, що на структуру доменного коксу істотно впливає марочний склад вугільної шихти, спіклівість та коксівність її компонентів, що можна додатково оцінити за допомогою питомого електричного опору.

Для зразків 10–17 вугільної шихти, в якій вміст вугілля газової групи не перевищував 43 %, досліджено залежність питомого електричного опору від кінцевої температури процесу. Встановлено, що питомий опір коксу зменшується з підвищенням температури (рисунок 3.8).

Отримані математичні залежності та їх статистичні оцінки наведено в таблиці 3.5.

Графік на рисунку 3.8 демонструє чітку тенденцію зниження питомого опору зі зростанням температури коксування, що свідчить про підвищення ступеня структурного упорядкування та покращення електропровідності матеріалу. Це зумовлено інтенсифікацією процесів графітизації, зменшенням пористості та підвищенням щільності коксу. Найбільші значення опору ($\sim 0,051 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) спостерігаються при нижчих температурах (до $950 \text{ }^\circ\text{C}$), коли структура коксу ще не є стабільною. При підвищенні температури до $1100\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ питомий опір різко зменшується

($\sim 0,045 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), що підтверджує досягнення більш розвиненої кристалічної структури. Таким чином, рисунок 3.8 ілюструє ключовий вплив термічного режиму на електрофізичні властивості коксу, який необхідно враховувати під час оптимізації технології коксування.

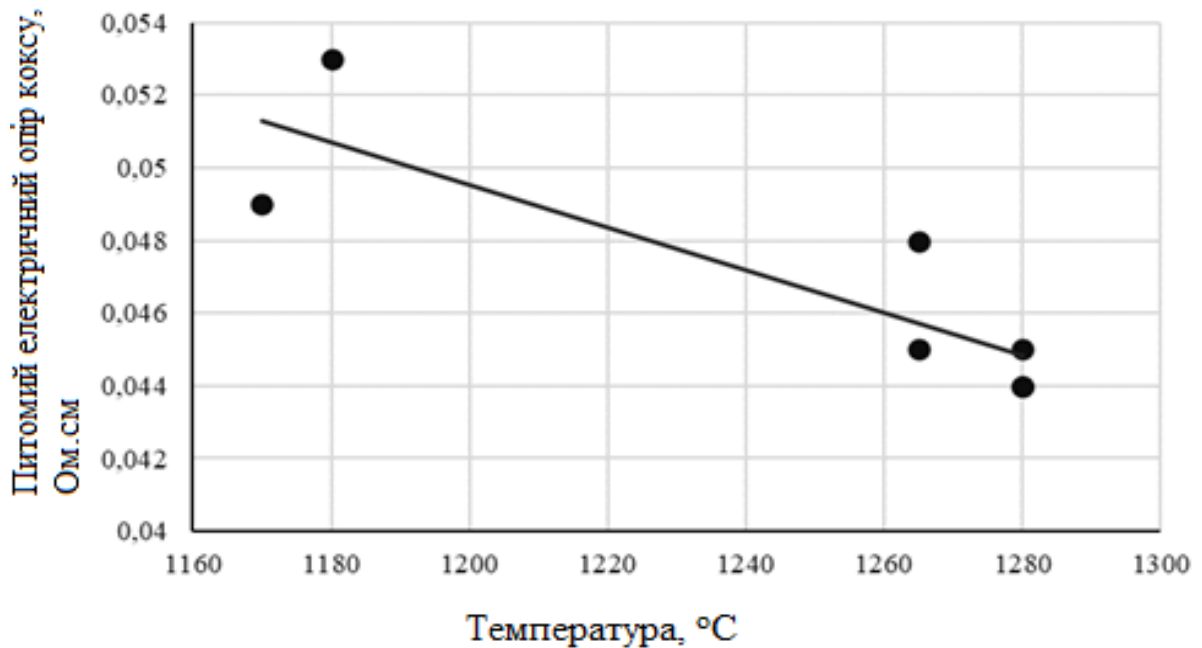


Рисунок 3.8 – Залежність питомого електричного опору коксу від кінцевої температури процесу коксування

Графік на рисунку 3.8 демонструє чітку тенденцію зниження питомого опору зі зростанням температури коксування, що свідчить про підвищення ступеня структурного упорядкування та покращення електропровідності матеріалу. Це зумовлено інтенсифікацією процесів графітизації, зменшенням пористості та підвищенням щільності коксу. Встановлено, що збільшення на 1 % вмісту загальної сірки (S_t^d), виходу летких речовин (V^{daf}) і зольності (A_t^d) вугільної сировини призводить до закономірного збільшення питомого опору коксу на $0,0176 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $0,0041 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ і $0,0043 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ відповідно.

Використовуючи методи математичної статистики для обробки даних, ми отримали рівняння регресії:

$$\rho = 0,076 \cdot R_0 + 0,002 \cdot V^{daf} + 0,004 \cdot A_t^d + 0,007 \cdot S_t^d - 0,1234,$$

$$r = 0,8. \quad (3.7)$$

Графік на рисунку 3.9 ілюструє фактичні та прогнозовані значення електричного опору. Для рівняння (3.7) стандартна похибка становить 0,00768 Ом·см.

$$\rho = 0,002 \cdot CSR + 0,0003 \cdot CRI - 0,033, \quad r = 0,85. \quad (3.8)$$

Графік на рисунку 3.10 ілюструє фактичні та прогнозовані значення електричного опору. Для рівняння (3.8) стандартна похибка становить 0,00605 Ом·см.

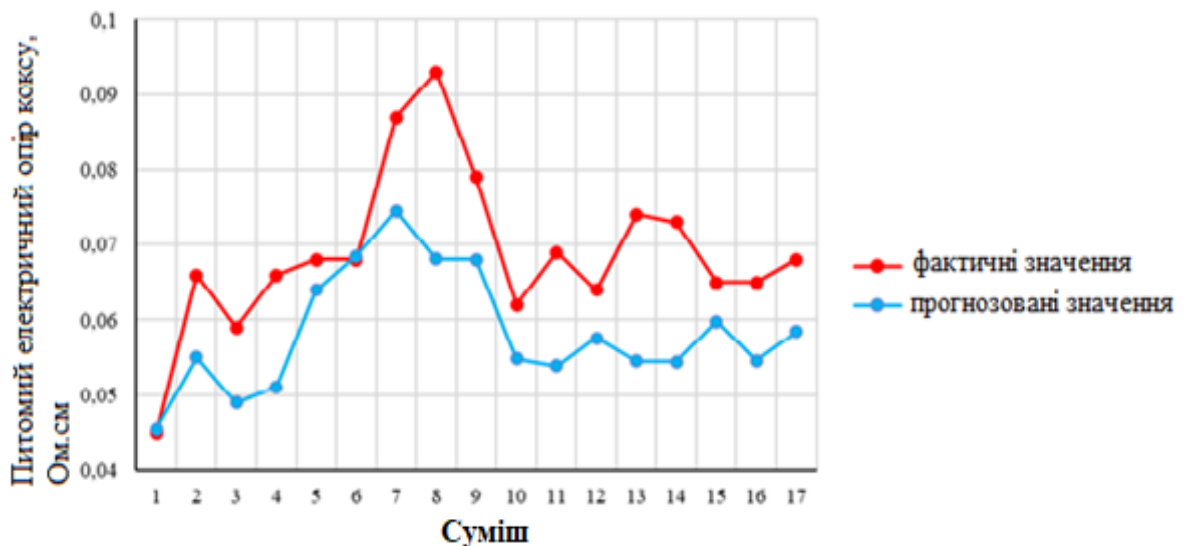


Рисунок 3.10 – Аналіз фактичних і прогнозованих значень для рівняння (3.8)

Такі низькі значення стандартної похибки свідчать про те, що отримані рівняння регресії точно описують зв'язок між факторами впливу

та високим питомим опором коксу. Таким чином, рівняння можна рекомендувати для оптимізації компонентного складу та якості вугільних партій, враховуючи їх значний вплив на питомий опір коксу та прогнозування питомого опору коксу.

3.3 Висновки за розділом 3

1. Для визначення впливу показників якості вугільної шихти на питомий електричний опір коксу складено 17 вугільних сумішей різного марочного та компонентного складів. Аналіз даних показує значну варіативність між сумішами: наприклад, вологість змінюється в межах від 7,8 до 10,4 %, зольність ~ від 7,3 до 12,1 %, а вміст летких речовин сягає 35 %. Товщина пластичного шару коливається від 12 до 20 мм, що свідчить про різний потенціал формування коксу з потрібними властивостями. Показник відбиття вітриніту в більшості сумішей перебуває на рівні 0,85–1,02 %, а вітринітова складова сягає 70–87 %, що підтверджує відповідність шихт промисловим вимогам до коксування.

2. Значення CRI отриманого коксу коливаються в межах від 34,3 до 56 %, що свідчить про різний рівень схильності коксу до газифікації. Показники CSR перебувають у діапазоні 20,2–49,5 %, що демонструє істотні відмінності у здатності коксу зберігати міцність після реакцій з CO_2 . Питомий електричний опір варіює від 0,045 до 0,093 Ом·см, що вказує на різний ступінь упорядкованості мікроструктури коксу.

3. Встановлено, що збільшення на 1 % вмісту загальної сірки (S_t^d), виходу летких речовин (V^{daf}) і зольності (A_t^d) вугільної сировини призводить до закономірного збільшення питомого опору коксу на 0,0176 Ом·см, 0,0041 Ом·см і 0,0043 Ом·см відповідно. Збільшення вмісту вітриніту (Vt) призводить до збільшення питомого опору на 0,0013 Ом·см на кожен відсоток Vt .

Вперше встановлено, що збільшення міцності коксу після реакції (*CSR*) на 1 % призведе до зменшення питомого опору на 0,0019 Ом·см. А зменшення показника реакційної здатності коксу (*CRI*) на 1 % – до зменшення опору на 0,0016 Ом·см.

4. Встановлено, що збільшення вмісту вугілля газової групи є домінуючим фактором, що впливає на властивості коксу, отже, підвищує реакційну здатність коксу і закономірно збільшує питомий опір отриманого коксу. Виходячи з вищесказаного, можна зробити висновок, що на структуру доменного коксу істотно впливає марочний склад вугільної шихти, спіклівість та коксівність її компонентів, що можна додатково оцінити за допомогою питомого електричного опору.

5. Встановлено чітку тенденцію зниження питомого опору зі зростанням температури коксування, що свідчить про підвищення ступеня структурного упорядкування та покращення електропровідності матеріалу. Найбільші значення опору (~0,051 Ом·см) спостерігаються при нижчих температурах (до 950 °С), коли структура коксу ще не є стабільною. При підвищенні температури до 1100–1200 °С питомий опір різко зменшується (~0,045 Ом·см), що підтверджує досягнення більш розвиненої кристалічної структури. Таким чином, доведено ключовий вплив термічного режиму на електрофізичні властивості коксу, який необхідно враховувати під час оптимізації технології коксування.

6. Розроблено математичні залежності, які дозволяють розраховувати значення питомого електричного опору коксу за показниками відбиття вітриніту, виходу летких речовин, зольності, вмісту загальної сірки вугільної шихти. Стандартна похибка становить 0,00768 Ом·см. Встановлено, що значення питомого електричного опору можна розраховувати за значеннями індексу реакційної здатності та міцності коксу після реакції з CO₂. Стандартна похибка становить 0,00605 Ом·см.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА ПИТОМИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПР ДОМЕННОГО КОКСУ

4.1 Вуглеводневі добавки коксохімічного виробництва

4.1.1 Отримання брикетів

В якості зв'язувальних добавок нами було обрано: смоли кам'яновугільну, кислу смолку сульфатного відділення (КСО), полімери бензольного відділення (ПБО), смоли та олії біохімустановки (СМБХУ). Крім зазначених продуктів було відібрано пробу з накопичувача відходів коксохімічного виробництва ПрАТ «ЄВРАЗ Южкокс».

У зв'язку з тим, що ресурси зв'язувальних, отриманих унаслідок перероблення нафти та її продуктів, практично відсутні в Україні, було ухвалено рішення випробувати як добавку термопласт марки ЗСВ. Термопласт ЗСВ являє собою водний розчин суміші натрієвих і поліалкеленоксидних похідних поліметиленафталін сульфокислот і похідних глікозидів. Він є сполучною добавкою під час виробництва металургійних брикетів різного призначення і має низку властивостей, які дають підставу вважати можливим його використання як добавки під час брикетування [88].

Для проведення роботи нами були проведені комплексні дослідження 7 проб вугільних концентратів. Найменування проб вугільних концентратів, їхня марочна приналежність, а також технологічні властивості та петрографічні характеристики наведені в таблицях 4.1 і 4.2.

Аналіз наведених у таблиці 4.1 даних показує, що представлені вугільні концентрати переважно неокислені, а показник окиснення Δt не перевищує величини $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (визначення проводили відповідно до ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення та

ступеня окиснення»). Винятком є вугілля G (показатель Δt составляет 10 °С).

Таблиця 4.1 – Технологічні властивості вугільних концентратів

Найменування проби	Марка	Технічний аналіз, %					Пластометричні показники, мм		Показник окиснення
		W^a	A^d	S_t^d	V^d	V^{daf}	X	Y	$\Delta t, ^\circ\text{C}$
A	ГЖ	1,7	6,9	0,44	35,0	37,6	30	15	1
B	ГЖ	2,4	8,0	0,41	35,3	38,3	34	14	3
C	ГЖ	1,6	8,1	0,57	33,8	36,8	33	17	3
D	Ж	1,3	6,9	0,74	32,6	35,0	1	32	2
E	К	0,9	7,6	0,53	21,6	23,1	18	12	6
F	ПС	1,9	8,2	0,56	18,7	20,3	33	9	10
G	КС	1,4	9,0	0,45	15,9	17,5	21	9	6

Таблиця 4.2 – Петрографічні характеристики вугільних концентратів

Найменування проби	Марка вугілля	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Середній довільний показник відбиття вітриніту, %	Стадії 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						
		V_i	S_v	I	L	ΣFC	R_0	Марки вугілля, що умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14						
A	ГЖ	87	0	11	2	11	0,76	ДГ+Г	ГЖП+ГЖ	Ж	К	ПС	П/А	77	23	0	0	0	0

Продовження таблиці 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
В	ГЖ	90	0	9	1	9	0,73	92	8	0	0	0	0
С	ГЖ	85	0	12	3	12	0,79	59	34	7	0	0	0
D	Ж	91	0	8	1	8	0,87	10	67	23	0	0	0
Е	К	59	1	37	3	38	1,23	0	6	13	81	0	0
F	ПС	59	0	41	0	41	1,23	2	5	23	70	0	0
G	КС	53	2	45	0	47	1,40	0	3	7	66	24	0

Зольність вивченого вугілля коливається в межах 6,9–9,0 %. Вміст сірки невисокий і змінюється в інтервалі значень 0,45–0,74 %. Вихід летких речовин і товщина пластичного шару відповідають зазначеній у посвідченні марочній приналежності.

Петрографічний склад вугілля помітно різниться. Так, вугілля А, В, D, С є петрографічно однорідними. Вміст мікрокомпонентів групи вітриніту в них становить 85–91 %, а вміст мацералів групи інертиніту 8–12 %. Водночас коксове вугілля Е, F, G має низький вміст вітриніту в межах 53–59 % і дуже високий вміст мацералів групи інертиніту ~ 38–47 %. Середній довільний показник відбиття вітриніту всього вугілля, крім вугілля F, відповідає нормованим значенням для відповідних марок вугілля.

У рефлектограмах вітриніту дослідженого вугілля, окрім вугілля марок F і G, присутні складові двох або трьох суміжних стадій метаморфізму, причому вміст однієї зі стадій, як правило, превалює і становить від 67 до 92 %, що свідчить про однорідність мацералів групи вітриніту. Водночас у вітриніті вугілля марок F і G в помітних кількостях містяться складові, які різко різняться за стадією метаморфізму, що свідчить про засмічення їх вугіллям інших марок. Підбиваючи підсумки

розгляду результатів дослідження технологічних властивостей і петрографічних характеристик дослідженого вугілля, можна констатувати, що сировинна база заводу містить низку петрографічно неоднорідного вугілля з підвищеним вмістом неспікаючихся мацералів групи інертиніту та окиснене вугілля F.

Для отримання брикетів із вугільної шихти з використанням коксохімічного зв'язувального як останнього використовувалися продукти, найменування яких і якісні характеристики наведено в таблиці 4.3

Зазначені в таблиці 4.3 добавки були проаналізовані за найбільш важливими фізико-хімічними показниками, що впливають на міцність вугільних брикетів і технологічні параметри процесу коксування, а саме: масова частка води, водорозчинних сполук (ВРС), сірки та іонів натрію, вихід летких речовин, кислотність, зольність, рН водного витягу, в'язкість умовна.

Більшість продуктів має значний вміст води (29,7–84,8 %). Кислотність характерна для КСУ і відходів з накопичувача (рН водної витяжки 1,57–2,02). Зольність продуктів невисока, максимальне значення її у смол і олій БХУ, відходів з накопичувача і термопласта (4,9–8,5 %).

За зазначених умов вдалося виміряти в'язкість лише для чотирьох продуктів: смоли кам'яновугільної, ПБО, смол і олій БХУ та термопласту. Кисла смола уловлювання за температури доквілля тверда, при нагріванні до температури 30 °С не розплавляється. Як показали дослідження, вона починає розм'якшуватися при температурі 45 °С і стає текучою при температурі 75 °С. Тому умовну в'язкість виміряти не було можливим. Відходи з накопичувача за температури 30 °С мали дуже високу в'язкість, тому результат не отримано.

Необхідно зазначити, що відходи з накопичувача не володіють постійними характеристиками якісних показників і при повторних відборах проб значення не відтворюються.

Таблиця 4.3 – Фізико-хімічні характеристики продуктів як зв'язувального для брикетування шихти

Показник, одиниця виміру	Смола к\у	ПБО	КСУ	Смоли та масла БХУ	Відходи з накопичувача	Термопласт
1	2	3	4	5	6	7
зовнішній вид	в'язка темна рідина з характерним запахом	в'язка темна рідина з характерним запахом	тверда маса чорного кольору	рухлива темна рідина з характерним запахом	в'язка темна рідина з характерним запахом	рідина коричневого кольору зі специфічним запахом, характерним для речовин рослинного походження
масова частка води, %	29,7	0,3	7,6	84,8	33,6	49,3
масова частка водорозчинних сполук (ВРС), %	-	-	13,0	1,5	38,8	96,2 (49,1 на водний стан)
кислотність (на сірчану кислоту), %	-		1,65	-	12,8	-
масова частка сірки*, %	0,54\0,77	0,66\-	5,01\5,44	0,85\5,7	0,76\1,15	не виявлено

Продовження таблиці 4.3

1	2	3	4	5	6	7
рН водної витяжки	8,01	4,46	2,02	8,00	1,57	5,56
зольність, %	1,15	0,3	0,25	8,4	4,9	8,5
Масова частка іонів натрію, %	–	–	–	–	0,7	0,65
масова частка іонів летких речовин, %	83,41	79,59	63,16	97,78	80,0	87,84
в'язкість умовна, с, C_{30}^{10}	5,9	5,9	при 30°C тверде **	1,08	при 30°C не текуче	2

* У чисельнику дробу вказано масову частку сірки, розраховану без урахування вмісту води, у знаменнику – на безводний стан продукту.

** КСУ починає розм'якшуватися за 45°C, стає м'якшою в проміжку температур 55–65°C, розріджується за 70–80°C.

З урахуванням результатів дослідження, як сполучний матеріал для отримання вугільних брикетів використовували по черзі 4 продукти: смола кам'яновугільна (КУС); відходи з накопичувача; суміш, що складається з, % за масою: КУС ~ 50; ПБО ~ 20; КСУ ~ 20; смол і масел БХУ ~ 10; термопласт.

Вміст добавки КУС у брикетованій частині шихти було прийнято на рівні 5 %, а трьох інших добавок ~ 8 %. Брикетуванню піддавали 20 % вугільної шихти.

Вугільну шихту або суміш окремих компонентів, що входять до шихти, подрібнювали до вмісту класу 3–0 мм, що дорівнює 80 %. Потім шихту або суміш окремих компонентів розстеляли на деку тонким шаром і наносили сполучну речовину методом розпилювання, після чого перетирали вугільний матеріал зі сполучною речовиною для рівномірного розподілу останньої в об'ємі проби.

Отриману обмаслену шихту або суміш вугілля піддавали брикетуванню на лабораторному пресі за тиску 20 МПа. Отримані брикети мали діаметр 50 мм, а висота їх становила 10 мм. Разове завантаження в прес-форму дорівнювало 20 г. Таким чином, щільність брикетів становила 1019 кг/м³.

При застосуванні методу брикетування було використано два різні підходи:

1 – брикетування 20 % загальної шихти, змішання отриманих брикетів з рештою шихти і коксування цієї суміші;

2 – брикетування 20 % малометаморфізованого вугілля і вугілля, що слабо спікається, високої стадії метаморфізму, що входять до складу загальної шихти, змішання брикетів з рештою компонентів шихти і коксування цієї суміші.

Порівняно невисока (20 %) кількість вугільного матеріалу, що йде на брикетування, зумовлена вельми обмеженою кількістю вуглеводневмісних відходів коксохімічного виробництва.

Для проведення досліджень було прийнято два склади вугільних шихт (таблиця 4.4), у яких використовували вугілля, що входить на постійній основі до сировинної бази заводу.

Шихти характеризуються підвищеним вмістом мацералів групи інертиніту, що не спікаються, який становить 25–27 %. У рефлектограмах вітриніту розглянутих шихт міститься підвищена кількість (48–50 %) малометаморфізованих складових ($R_0 < 0,9\%$), які за стадією метаморфізму відповідають вугіллю марок ДГ, Г, ГЖП і ГЖ. Вміст складових вітриніту, що за стадіями метаморфізму відповідають вугіллю марки Ж, вкрай малий і дорівнює 12 %. Вміст складових вітриніту, що відповідають вугіллю марки К, становить 34–35 %. У вітриніті зазначених шихт практично відсутні складові, які за стадією метаморфізму відповідають вугіллю марки ПС (3–6 %).

Таблиця 4.4 – Марочний склад дослідних вугільних шихт

Марка	Склад шихти, %	
	В-1	В-2
ГЖ+Ж	51	51
К+ПС	37	22
КС	12	27

Таблиця 4.5 – Технологічні властивості дослідних вугільних шихт

Варіант шихти	Технічний аналіз, %					Пластометричні показники, мм		Індекс основності, од.
	W^a	A^d	S_t^d	V^d	V^{daf}	X	Y	B_b
1	1,6	7,6	0,52	26,6	28,7	25	15	3,37
2	1,1	8,3	0,56	25,4	27,8	27	16	3,75

Таблиця 4.6 – Петрографічна характеристика дослідних вугільних

шихт

Варіант шихти	Петрографічний склад (без мінеральних домішок) %					Середній довільний показник відбиття вітриніту, %	Стадії 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	Марки вугілля, що умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту					
							ДГ +Г	ГЖП +ГЖ	Ж	К	ПС	П/ А						
V_t	S_v	I	L	ΣFC	R_o													
1	73	0	25	2	25	1,03	30	20	12	35	3	0						
2	72	1	26	2	27	1,10	24	24	12	34	6	0						

Таким чином, вищевикладене дає підставу вважати, що для отримання високоякісного металургійного коксу з дослідних шихт необхідні додаткові технологічні прийоми підготовки їх до коксування. У зв'язку з цим використання методу часткового брикетування шихт зі зв'язувальною речовиною, як показали проведені раніше дослідження, має сприяти поліпшенню міцності одержуваного коксу за подрібнюваністю і стираністю.

У таблиці 4.7 наведено дані про технологічні властивості брикетів із суміші вугільних шихт варіантів 1 і 2 з вуглеводневими добавками.

Зольність брикетів практично зберігається на рівні цього показника у вихідних шихт. Вміст сірки в брикетах у разі використання як вуглеводневої добавки суміші продуктів КУС, ПБО, КСО і СМБХУ і відходів з накопичувача помітно підвищується, порівняно з її вмістом у дослідних шихтах. У разі використання як добавки кам'яновугільної смоли

і термопласту величина вмісту сірки залишається такою ж, як і у вихідних шихтах.

Таблиця 4.7 – Технологічні властивості брикетів з суміші вугільних шихт і вуглеводневих домішок

Варіант шихти (вид зв'язуючого для брикетів)	Технічний аналіз, %				Пластометричні показники, мм	
	A^d	S_t^d	V^d	V^{daf}	X	Y
1 а (смола)	8,0	0,51	27,8	30,3	39	15
1 б (суміш)	7,7	0,75	29,4	31,9	25	15
1 с (накопичувач)	7,7	1,18	29,3	31,7	37	14
1d (термопласт)	8,0	0,48	30,7	33,4	36	14
2 а (смола)	8,5	0,56	27,6	30,3	31	16
2 б (суміш)	8,4	0,73	27,9	30,5	24	15
2 с (накопичувач)	8,3	1,21	28,3	30,7	28	14
2d (термопласт)	8,5	0,57	29,1	31,8	35	14

Товщина пластичного шару шихт мало змінюється під час додавання вуглеводневих добавок КУС і суміші КУС, ПБО, КСУ і СМБХУ. Водночас добавки відходів з накопичувача і термопласту знижують товщину пластичного шару дослідних шихт на незначну величину 1–2 мм.

З урахуванням наведених вище даних щодо властивостей шихти і брикетів з шихти з вуглеводневими добавками були розраховані показники технологічних властивостей суміші, що містить 80 % дослідних шихт і 20 % вугільних брикетів з цих шихт (таблиці 4.8). Аналізуючи отримані дані, можна відзначити, що показники технологічних властивостей частково брикетованих шихт мало змінилися порівняно з вихідними шихтами.

Можна відзначити при цьому, що в шихтах з брикетами дещо зріс вихід летких речовин на величину від 0,3 до 0,9 % залежно від використаної добавки. Крім того, у варіантах шихт із використанням як добавки відходів із накопичувача, вміст сірки зріс на 0,13 %.

Таблиця 4.8 – Технологічні властивості брикетів з суміші вугільних шихт і вуглеводневих домішок

Варіант шихти	Технічний аналіз, %				Товщина пластичного шару, мм
	A^d	S_t^d	V^d	V^{daf}	Y
1 а (смола)	7,7	0,52	26,8	29,0	15
1 б (суміш)	7,6	0,57	27,1	29,3	15
1 с (накопичувач)	7,6	0,65	27,1	29,3	15
1d (термопласт)	7,7	0,51	27,4	29,6	15
2 а (смола)	8,3	0,56	25,8	28,2	16
2 б (суміш)	8,3	0,60	25,9	28,2	16
2 с (накопичувач)	8,3	0,69	26,0	28,4	15
2d (термопласт)	8,3	0,56	26,1	28,5	15

У таблиці 4.9 наведено дані щодо міцності вугільних брикетів, яку визначали шляхом 4-х кратного скидання на металеву плиту з висоти 1,5 м. Міцність брикетів оцінювали у відсотках за відношенням брикетів, що залишилися після скидання, до їхньої вихідної кількості. З огляду на те, що одержувані брикети не будуть відвантажуватися іншим споживачам, тобто піддаватися перевантаженню, а будуть використовуватися безпосередньо в місці їх отримання у вуглепідготовчому цеху, визначали кількість цілих брикетів після кожного скидання з висоти 1,5 м.

Наведені в таблиці 4.9 дані вказують на те, що найміцніші брикети отримано за використання як зв'язувального відходів із накопичувача.

Таблиця 4.9 – Міцність вугільних брикетів на скидання, %

Кількість скидань з висоти 1,5 м	Варіант, %							
	1 а	1 b	1 с	1 d	2 а	2 b	2 с	2 d
-	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
1	92,5	85,2	98,8	83,1	98,0	88,6	99,4	91,8
2	70,9	20,0	97,9	53,2	78,4	45,6	98,8	50,3
3	35,9	21,7	93,2	33,3	42,2	25,4	90,9	31,6
4	12,2	11,0	62,3	18,9	20,9	12,1	80,0	11,4

На нашу думку, у відходах з накопичувача в переважній кількості присутня кисла смола цеху уловлювання, яка за 30 °С нетекуча. У зв'язку з цим, для введення відходів у шихту в рідкому вигляді їх необхідно нагріти до температури 70–80 °С, за якої починається активна полімеризація сполук, що входять до кислої смоли, що сприяє підвищенню міцності брикетів.

Прийнято вважати, що кількість цілих брикетів після 4-х кратного скидання з висоти 1,5 м має становити ≥ 90 %. У цьому випадку брикети можуть піддаватися транспортуванню і перевантаженню як товарний продукт.

Брикети варіантів 1с і 2с зберігають необхідну міцність після 3-х скидань. Брикети з іншими сполучними значно менш міцні, ніж зазначені вище. Всі вони зберігають необхідну або близьку до неї міцність тільки після одного скидання. Після другого скидання цілих брикетів залишається близько половини. Подальше скидання аж до 4 призводить практично до повного руйнування брикетів і перетворення їх на брикетну крихту, яка також має підвищену щільність порівняно з подрібненою шихтою.

Як уже зазначалося вище, було випробувано два способи брикетування. Перший спосіб був використаний для брикетування частини загальної шихти варіантів 1 і 2. Другий спосіб – це брикетування частини (20 %) малометаморфізованого вугілля високої стадії метаморфізму, що входить до складу загальної шихти варіанта 2.

Нижче наводяться результати брикетування окремих компонентів шихти варіанта № 2. Склад брикетованої та вміщувальної частини наведено в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10– Марочний склад брикетованої, вміщувальної і спільної шихт

Марка вугілля	Брикетована частина, %	Вміщувальна частина, %	Спільна шихта, %
ГЖ + Ж	10,0	41,0	51,0
К + ПС	5,0	17,0	22,0
КС	5,0	22,0	27,0
усього	20,0	80,0	100,0

У брикетованій суміші міститься 50 % мало метаморфізованого вугілля (марка ГЖ) і 50 % (по 25 % кожного) слабоспікаючого високо метаморфізованого вугілля марок КС і ПС (таблиця 4.10).

Технологічні властивості та петрографічні характеристики брикетованої та вміщувальної частин шихти, а також загальної шихти варіант 2, наведено в таблицях 4.11 і 4.12.

Диференціація загальної шихти на вміщувальну і брикетовану частини не призвела до різкої відмінності властивостей частин, що становлять загальну шихту. Такі технологічні властивості, як зольність, вміст сірки і вихід летких речовин обох частин дуже близькі. Водночас показник товщини пластичного шару брикетованої частини ($Y = 14$ мм)

помітно нижчий, ніж у вміщувальній частині ($Y = 17$ мм). Петрографічні характеристики у обох частин шихти практично не відрізняються.

Таблиця 4.11 – Технологічні властивості брикетованої, вміщувальної частин і спільної шихти

Суміш вугілля	Технічний аналіз, %				Пластометричні показники, мм	
	A^d	S_t^d	V^d	V^{daf}	X	Y
брикетована частина	8,4	0,46	25,9	28,3	31	14
вміщувальна частина	8,1	0,56	25,7	28,0	22	17
спільна шихта варіант 2	8,3	0,54	25,8	28,1	27	16

Петрографічні характеристики дослідних вугільних шихт (брикетована частина, вміщувальна частина, спільна шихта варіанта 2) наведено в таблиці 4.12.

Визначали зміну технологічних властивостей брикетів із компонентів шихти після додавання вуглеводневих добавок (таблиці 4.13).

Аналіз даних таблиці 4.13 показує, що зольність брикетів у разі додавання вуглеводневого зв'язувального дещо підвищується. Вміст сірки під час додавання суміші та матеріалу з накопичувача різко зростає порівняно з вихідним вмістом сірки в брикетованій частині. Так, у вихідній брикетованій частині вміст сірки становив 0,46 %, а після додавання суміші та матеріалу з накопичувача він підвищився до значень, що дорівнюють 0,73 і 1,17 %. Помітно зріс вихід летких речовин ~ від 29,8 до 31,9 % у ряді брикетів з добавкою смоли, суміші смоли, КУС, ПБА, СМБХУ, матеріалу з накопичувача і термопласту. У вихідній брикетованій частині вихід летких речовин склав 28,3 %.

Таблиця 4.12 – Петрографічні характеристики дослідних вугільних шихт

Суміш вугілля	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Середній довільний показник відбиття вітриніту, %	Стадії 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
							Марки вугілля, що умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту					
V_t	S_v	I	L	ΣFC	R_0	ДГ+Г	ГЖП +ГЖ	Ж	К	ПС	П/А	
Брикетована частина	70	1	27	2	28	1,05	30	19	11	34	6	0
Вміщувальна частина	72	1	26	1	27	1,07	22	25	12	35	6	0
Спільна шихта варіант 2	71	1	26	2	27	1,06	24	24	12	34	6	0

Таблиця 4.13 – Технологічні властивості брикетованої, вміщувальної частин і спільної шихти

Брикети з компонентів шихти, варіант 2 (вид зв'язуючого)	Технічний аналіз, %				Пластометричні показники, мм	
	A^d	S_t^d	V^d	V^{daf}	X	Y
2 e (смола)	9,1	0,48	27,1	29,8	32	17
2 f (суміш)	8,6	0,73	27,6	30,2	31	17
2 g (накопичувач)	8,7	1,17	27,9	30,5	34	14
2 h (термопласт)	9,1	0,59	29,7	31,9	35	14

При додаванні смоли і суміші, що містить 50 % смоли, помітно зростає товщина пластичного шару: з 14 мм у вихідної шихти до 17 мм. Добавка матеріалу з накопичувача і термопласта не змінює товщину пластичного шару суміші брикетованої частини і зазначених добавок порівняно з вихідним значенням цього показника.

Таким чином, вплив різних типів добавок неоднозначно позначається на технологічних властивостях брикетованої частини шихти. Однак, враховуючи малу кількість брикетованої частини шихти, вплив добавок на властивості шихти загалом буде в 5 разів меншим, ніж у брикетованій частині.

Розрахункові значення показників технологічних властивостей базової шихти і суміші 80 % вміщувальної шихти і 20 % брикетованої шихти зі зв'язуючими наведені в таблиці 4.14. Як і прогнозували, вплив різного виду добавок не позначився на зольності та вмісті сірки (окрім варіанту 2g) дослідних шихт. Відзначається стійка тенденція зростання виходу легких речовин з дослідних шихт. Якщо у варіантах 2e, 2f і 2g це збільшення незначне ($\Delta = 0,3-0,5\%$), то в шихті варіанта 2h воно становило значну величину, що дорівнює 1,2 %

Товщина пластичного шару у дослідних шихт варіантів 2g і 2h на 1 мм нижча, ніж у базової, а у шихт варіантів 2e і 2f величина «Y» зберігається на рівні базової.

Таблиця 4.14 – Технологічні властивості базової та дослідних шихт з 20 % брикетів

Варіант шихти	Технічний аналіз, %				Товщина пластичного шару, мм
	A^d	S_t^d	V^d	V^{daf}	Y
2 (базовий)	8,3	0,54	25,8	28,1	16
2 e (смола)	8,5	0,53	26,0	28,4	16
2 f (суміш)	8,4	0,58	26,1	28,5	16
2 g (накопичувач)	8,4	0,67	26,2	28,6	15
2 h (термопласт)	8,5	0,55	26,8	29,3	15

Таким чином, як і в разі використання технології брикетування частини загальної шихти, так і в разі брикетування окремих її компонентів, вплив використаних вуглеводневих добавок на технологічні властивості шихти загалом незначний. Вирішальний вплив на властивості коксу, одержуваного з частково брикетованих шихт, чинитиме поліпшення контакту вугільних зерен у брикетов і зростання насипної густини шихти загалом.

4.1.2 Визначення якості отриманого коксу

Дві базові шихти і 12 варіантів частково-брикетованих шихт, показники якості яких наведені в повідомленні 1 [89], були прококовані в

лабораторній 5-ти кілограмовій печі ДП «УХІН» з уловлюванням основних хімічних продуктів коксування [90].

Кількість брикетів у дослідних шихтах становила 20 %. Як зв'язувальне використовували кам'яновугільну смолу в кількості 5 % від маси брикетів, а також суміші смоли з кислотою смолкою цеху уловлювання, полімерами бензольного відділення і смолами та оліями біохімічної установки у співвідношенні 50 : 20 : 20 : 20 : 10 відповідно, відходи з накопичувача і термопласт у кількості 8 % від маси брикетів.

Частково брикетовані вугільні шихти мали забезпечити одержання металургійного коксу марки КДМ–2, що відповідає сучасним вимогам доменних печей, не обладнаних установками ПУТ, тому що вимоги до металургійного коксу КДМ–1, використовуваного на доменних печах з установками ПУТ, дуже високі і, передусім, за показниками реакційної здатності CRI і післяреакційної міцності CSR . Забезпечити такий кокс із дослідних шихт в умовах прийнятої сировинної бази (повідомлення 1) вкрай складно.

Вимоги технічних умов до основних показників якості коксу (КДМ–2), які мали забезпечити дослідні шихти, такі:

- зольність A^d , не більше 11,4 %;
- масова частка загальної сірки, S_t^d не більше 1,2 %;
- індекс реакційної здатності CRI , не більше 40 %;
- міцність залишку коксу після реакції CSR , не менше 43 %.

Показники міцності:

- M_{25} не менше 88,0 %;
- M_{10} не більше 7,6 %.

У таблиці 4.15 наведено результати коксування базових шихт (варіанти 1 і 2) і 8 варіантів частково брикетованих дослідних шихт, у яких брикетували частину загальної шихти.

Розгляд матеріалів таблиці 4.15 показує, що кокси з шихт варіантів 1, 1a, 1b, 1c і 1d мають невисоку зольність у межах 10,1–10,5 %, що значно

нижче вимог технічних умов до коксу марки КДМ–2. Вміст сірки в коксах із зазначених варіантів шихти низький ($S_t^d = 0,47–0,60 \%$), що також значно нижче нормованих значень. Низький вихід летких речовин з розглянутих коксів ($V^d = 0,6–1,1 \%$) свідчить про достатній ступінь «готовності» лабораторного коксу.

Таблиця 4.15 – Показники якості лабораторного кокса

Варіант	Технічний аналіз, %			Міцність кокса, %		Структурна міцність за Грязновим, %	Абразивна твердість за Гінзбургом, мг
	A^d	S_t^d	V^{daf}	M_{25}	I_{10}	CM	AT
1	10,4	0,48	1,1	90,9	7,9	83,6	60,7
1 a	10,1	0,47	0,6	91,3	6,9	90,0	69,0
1 b	10,3	0,53	0,9	90,7	7,5	87,0	65,7
1 c	10,2	0,60	0,6	90,3	7,7	87,0	66,4
1 d	10,5	0,47	0,7	91,4	7,2	87,0	66,0
2	10,8	0,50	0,9	90,5	8,2	83,5	58,7
2 a	11,1	0,51	0,8	91,2	7,2	85,1	59,8
2 b	11,0	0,50	0,6	91,0	7,5	84,2	59,6
2 c	11,0	0,60	0,9	90,8	7,6	84,0	59,4
2 d	11,2	0,53	0,6	91,2	7,3	85,9	60,7

Досвід використання 5–ти кілограмовій печі показав, що дані про барабанну міцність лабораторного коксу за показником подрібнюваності M_{25} вищі, ніж у показника M_{25} промислового коксу, отриманого з шихти того самого складу, на величину, що дорівнює 3,0 %. Показник I_{10}

лабораторного коксу за абсолютним значенням відповідає показнику M_{10} промислового коксу.

З урахуванням викладеного, кокс із базової шихти варіанта 1 під час промислового коксування матиме такі показники міцності: $M_{25} = 87,9$ і $M_{10} = 7,9$ %. За цими параметрами кокс із базової шихти дещо поступається нормативним значенням ($M_{25} \geq 88,0$ %, $M_{10} \leq 7,6$ %) для коксу марки КДМ–2. Застосування часткового (20 %) брикетування шихти варіант 1 з використанням різних вуглеводневих добавок як зв'язувального помітно покращує показники подрібнюваності та стираності коксу. Так, найбільше поліпшення величини M_{25} і M_{10} відзначено за використання як добавки кам'яновугільної смоли. Показник подрібнюваності M_{25} зріс на 0,4 % і склав величину, що дорівнює 88,3 %, а показник стираності M_{10} склав 6,9 %, що на 1,0 % абс. або 12,7 % відносних нижче, ніж у коксу з базової шихти.

Аналогічного результату щодо поліпшення характеристик міцності коксу досягнуто при використанні термопласту як зв'язувального. Показники міцності склали $M_{25} = 88,4$ % і $M_{10} = 7,2$ %.

Дещо гірші результати отримано за використання добавок, які є сумішшю 50 % смоли і 50 % відходів (КСУ, ПБО, СМБХУ), і відходами з накопичувача. Показник стираності дослідних коксів M_{10} склав величину, що дорівнює 7,5 і 7,7 % відповідно, що на 0,4 і 0,2 % нижче, ніж у коксу з базової шихти. Водночас показник подрібнюваності коксу з частково брикетованих шихт із цими добавками дещо знизився на 0,2 і 0,6 % порівняно з коксом із базової шихти.

Підсумовуючи розгляд зміни показників міцності під час використання методу часткового брикетування шихти варіанту 1 з різними зв'язувальними, можна відзначити, що цей метод дає змогу, головним чином, поліпшити показники стираності одержуваних коксів.

Показник подрібнюваності коксу з частково брикетованих шихт варіанту 1, як уже зазначалося вище, в окремих випадках покращується, а в

інших – дещо погіршується, проте це погіршення є невеликим і практично не знижує технологічну цінність коксу.

Показники структурної міцності за Грязновим з дослідних коксів помітно вищі, ніж у коксу з базової шихти, що має величину аналізованого показника, що дорівнює 83,6 %, у той час як у коксів з частково брикетованих шихт значення цього показника становило: 1a ~ 90,0; 1b, 1c, 1d ~ 87,0 %.

При використанні методу часткового брикетування шихти помітно підвищується абразивна твердість за Гінзбургом одержуваних коксів. Так, кокс із базової шихти має показник абразивної твердості 60,7 мг, а кокси з дослідних шихт варіантів 1a, 1b, 1c, 1d ~ 69,0; 65,7; 66,4; 66,0 мг відповідно.

Аналіз даних таблиці 4.16 показує, що дослідні кокси з частково брикетованої шихти мають пористість нижчу, ніж із базової шихти. Дійсно, кокс із базової шихти варіанта 1 має величину пористості, що дорівнює 47,2 %, а кокси з частково брикетованих шихт 45,1–45,9 %.

Реакційна здатність дослідних коксів, визначена за методикою, викладеною в ДСТУ 7664–2014, у разі додавання як зв'язувального смоли та суміші смол і відходів має тенденцію до зниження порівняно з коксом із базової шихти.

У разі використання як добавок відходів з накопичувача і термопласту реакційна здатність зростає. При цьому особливо помітне зростання цього показника в коксі з шихт із додаванням термопласта.

Такі самі залежності спостерігаються в дослідних коксах при визначенні реакційної здатності *CRI* і післяреакційної міцності *CSR*, за методикою ДСТУ 4703:2006. При цьому абсолютні значення показників *CRI* і *CSR* дослідних коксів варіантів 1a і 1b відповідають вимогам технічних умов ($CRI \leq 40 \%$, $CSR \geq 43 \%$), а в дослідних коксів варіантів 1c і 1d показник *CSR* гірший за нормоване значення.

Таким чином, результати коксування базової шихти варіанту 1 і чотирьох дослідних частково брикетованих шихт 1a, 1b, 1c, 1d показали, що за використання як зв'язувального кам'яновугільної смоли та термопласту відбувається істотне поліпшення показника стираності коксу M_{10} та меншою мірою показника подрібнюваності M_{25} .

Таблиця 4.16 – Показники якості лабораторного кокса

Варіант	ДСТУ ISO 9401:2005 (ISO 9401:1991)			Реакційна здатність кокса за ДСТУ 7664:2014 $\text{см}^3/\text{Г}\cdot\text{с}$	Питомий електричний опір, $\text{Ом}\cdot\text{см}$	ДСТУ 4703:2006 (ISO 18894:2006, MOD) «Кокс. Метод визначення реакційної здатності (CRI) і міцності залишку коксу після реакції (CSR)»	
	Дійсна щільність, ρ_t , $\text{г}/\text{см}^3$	Уявна щільність, ρ_a , $\text{г}/\text{см}^3$	Пористість, P , %	K_m , $\text{см}^3/\text{Г}\cdot\text{с}$	ρ , $\text{Ом}\cdot\text{см}$	CRI , %	CSR , %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,826	0,964	47,2	0,56	0,019	36,6	43,8
1 a	1,826	1,039	45,1	0,52	0,020	36,5	43,1
1 b	1,827	0,988	45,9	0,52	0,020	36,6	43,0
1 c	1,775	0,964	45,7	0,59	0,028	38,5	39,2

Продовження таблиці 4.16

1	2	3	4	5	6	7	8
1 d	1,764	0,965	45,3	0,68	0,029	40,0	38,6
2	1,876	0,976	48,0	0,45	0,027	37,4	39,4
2 a	1,802	1,000	44,5	0,38	0,028	37,5	39,2
2 b	1,790	1,027	42,6	0,39	0,028	37,3	39,0
2 c	1,774	1,001	43,6	0,56	0,033	38,6	36,6
2 d	1,810	1,000	44,8	0,62	0,035	40,0	35,2

Найменш ефективною виявилася добавка відходів з накопичувача, хоча і в цьому випадку показник стираності коксу дещо покращився порівняно з базовим. Показники реакційної здатності *CRI* і післяреакційної міцності *CSR* у коксів, отриманих з шихт з добавками смоли і суміші смоли та відходів, повністю задовольняють нормованим значенням для коксів КДМ–2. Водночас кокси, отримані з шихт із добавками відходів із накопичувача і термопласту, мають значення *CSR* нижчі за нормовані.

Результати застосування методу часткового брикетування зі зв'язувальним для базової шихти варіанту 2 показують, що закономірності, встановлені для частково брикетованої базової шихти варіанту 1, зберігаються. Водночас, рівень значень показників M_{25} і M_{10} з шихт варіанту 2 в окремих випадках дещо гірший, ніж у аналогічних коксів з шихт варіанту 1.

Показники структурної міцності за Грязновим і абразивної твердості за Гінзбургом у всіх подібних варіантах нижчі у коксів з шихт варіанту 2.

Помітних відмінностей у пористості між коксами з шихт варіантами 1 і 2 не спостерігається. Однак потрібно зазначити, що здебільшого показники пористості дослідних коксів з шихт варіанту 2 завжди на 0,5–2,3 % нижчі, ніж у аналогічних коксів з шихт варіанту 1.

Показники реакційної здатності CRI , що визначаються за ДСТУ 7664-2014, у коксів із шихт варіанту 2 також нижчі, ніж у коксів із шихт варіанту 1, очевидно за рахунок меншої пористості. Водночас показники міцності коксів після реакції з CO_2 (CSR) з шихт варіанту 2 не вкладаються в нормовані значення ($CSR \geq 40\%$). Незначне зниження виходу валового коксу при введенні добавок у шихти, на нашу думку, не призведе до зниження виходу металургійного коксу класу понад 25 мм.

Як уже зазначалося раніше [89], у третій серії дослідів було використано метод часткового брикетування окремих компонентів вугільної шихти варіанта 2. Результати визначення якості отриманих лабораторних коксів наведено в таблицях 4.19 і 4.20. Порівняння отриманих результатів з результатами коксування часткового брикетування частини спільної шихти (таблицях 4.17 і 4.18), показали наступне.

Таблиця 4.17 – Показники дійсної, уявної щільності, пористості та реакційної здатності дослідних коксів

Варіант	ДСТУ 7726:2015			Реакційна здатність кокса за ДСТУ 7664:2014	Питомий електричний опір
	Дійсна щільність, ρ_t , г/см ³	Уявна щільність, ρ_a , г/см ³	Пористість, P , %	K_m , см ³ /г·с	ρ , Ом·см
1	2	3	4	5	6
2	1,876	0,976	48,0	0,45	0,022
2 e	1,816	1,026	43,5	0,43	0,026

Продовження таблиці 4.17

1	2	3	4	5	6
2 f	1,795	1,018	43,3	0,44	0,028
2 g	1,779	1,013	43,1	0,52	0,029
2 h	1,833	0,989	46,1	0,59	0,025

Водночас показники структурної міцності коксу за Грязновим і абразивної твердості за Гінзбургом дещо кращі у коксів вар. 2 e, 2f, 2g і 2h, ніж у коксів вар. 2a, 2b, 2c і 2d. Хоча абсолютні значення різниці у величинах зазначених показників і невеликі, проте ця тенденція виражена доволі чітко.

Таблиця 4.18 – Показники якості лабораторного кокса

Варіант	Технічний аналіз, %			Вихід кокса, %	Міцність кокса, %		Структурна міцність за Грязновим, %	Абразивна твердість за Гінзбургом, мг
	A^d	S_t^d	V^{daf}	B_k	P_{25}	I_{10}	CM	AT
2	10,8	0,50	0,9	77,1	90,5	8,2	83,5	58,7
2 e	11,0	0,49	0,7	76,8	91,3	7,4	88,4	62,3
2 f	10,8	0,51	0,6	76,9	91,0	7,5	87,5	61,0
2 g	10,9	0,62	0,5	76,7	90,9	7,7	86,2	59,6
2 h	11,0	0,49	0,6	76,5	91,2	7,3	88,3	62,7

Дані технічного аналізу, як і слід було очікувати, виявилися практично ідентичними. Вихід сухого валового коксу також практично не змінився. Фактично повністю збігаються величини показників подрібнюваності P_{25} і стираності I_{10} . Водночас показники структурної міцності коксу за Грязновим і абразивної твердості за Гінзбургом дещо

кращі у коксів вар. 2 e, 2f, 2g і 2h, ніж у коксів вар. 2a, 2b, 2c і 2d. Хоча абсолютні значення різниці у величинах зазначених показників і невеликі, проте ця тенденція виражена доволі чітко.

Що стосується показників пористості коксів, то вона, як і в разі брикетування частини загальної шихти, помітно нижча, ніж у коксу з базової шихти. Реакційна здатність, що визначається за методикою ДСТУ 76664:2014, практично однакова як у коксів, отриманих з шихт вар. 2a, 2b, 2c, 2d, так і у коксів, отриманих із шихт вар. 2 e, 2f, 2g і 2h.

Реакційну здатність за ДСТУ 4703:2006 не визначали, оскільки мінеральна складова залишається тією самою, що й у разі брикетування частини спільної шихти.

В таблиці 4.19 наведені коефіцієнти парної кореляції між такими показниками коксу як дійсна та уявна щільність, пористість, реакційна здатність кокса за ДСТУ 7664:2015, а також питомий електричний опір.

Таблиця 4.19 – Коефіцієнти парної кореляції

	ρ_t , г/см ³	ρ_a , г/см ³	P , %	k_m , см ³ /Г·с	ρ , Ом·см
ρ_t , г/см ³	1				
ρ_a , г/см ³	-0,15	1			
P , %	0,74	-0,73	1		
k_m , см ³ /Г·с	-0,33	-0,48	0,20	1	
ρ , Ом·см	-0,53	0,10	-0,50	0,18	1

Отримані значення свідчать про наявність тісного зв'язку між структурними та електрофізичними властивостями матеріалу. Найвищий прямий кореляційний зв'язок виявлено між пористістю і дійсною щільністю ($r = 0,74$), що вказує на суттєвий вплив структури пор на щільність коксу. Водночас спостерігається обернена залежність між уявною щільністю та пористістю ($r = -0,73$), а також між дійсною

щільністю і питомим електричним опором ($r = -0,53$), що свідчить: зі збільшенням щільності електропровідність покращується. Реакційна здатність (k_m) має помірний негативний зв'язок з щільністю та пористістю, що відображає вплив мікроструктурних факторів на поведінку коксу під час реакцій із CO_2 .

4.2 Коксовий дріб'язок та горіх

У коксобрикетах для феросплавного та доменного виробництва має бути максимально можливий вміст вуглецю і найважливішим показником їх якості є питомий електроопір.

У разі використання коксу, коксової шихти зі зниженим електроопором відбувається зниження вилучення, наприклад, марганцю, кремнію. Уникнути цього можна, тільки збільшивши витрату електроенергії. Ці положення є визначальними при виборі складу шихти для виробництва коксобрикетів. Коксовий дріб'язок відповідає даним критеріям і може бути використовуваним в якості сировини у виробництві коксобрикетів. Розробка технології отримання коксобрикетів із класів 0–5 мм передбачає виділення класу 10–5 мм з коксового дріб'язку та присадку його до горіха кл. 10–25 мм. У зв'язку з цим визначено його питомий електроопір.

На рисунку 4.1 представлено графічну, а у таблиці 4.20 математичну залежність питомого електроопору (ρ) класів 5–10 мм із фракції 0–10 мм та 10–25 мм (коковий дріб'язок та горіх) від температури.

Криві показують, що зі зростанням температури питомий електроопір поступово знижується, що пояснюється покращенням структурної впорядкованості вуглецевої матриці та зменшенням міжшарової відстані між графітоподібними структурами. Для дрібнішої фракції (5–10 мм) спостерігається вищий рівень опору в усьому температурному діапазоні через більшу кількість міжчасткових контактів і

вищу пористість. Крупні частки (10–25 мм) мають нижчий опір, оскільки забезпечують кращу електричну провідність завдяки щільнішій структурі та меншій кількості дефектів. У діапазоні температур 600–1000 °С спостерігається найбільш інтенсивне зниження ρ , що збігається з активною фазою графітизації. Після 1000 °С зміни сповільнюються, що свідчить про досягнення стабільного стану структури коксу.

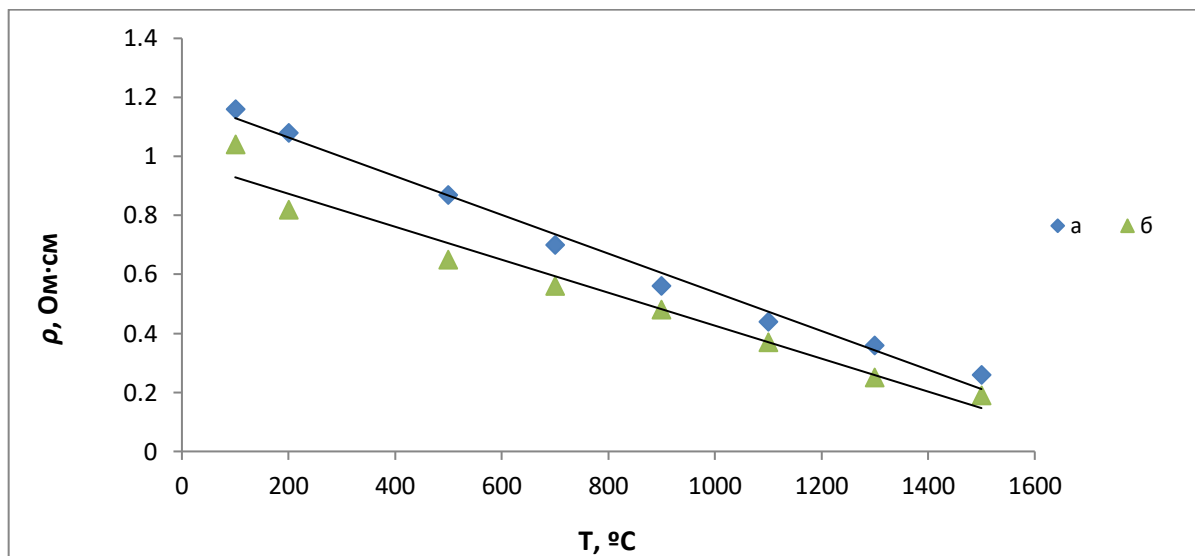


Рисунок 4.1 – Залежність питомого електроопору (ρ) від температури: а) – клас 5–10 мм; б) – клас 10–25 мм

Таблиця 4.20 – Математичні залежності питомого електроопору (ρ) класів 5–10 мм із фракції 0–10 мм та 10–25 мм від температури

	Залежності	R^2
(4.1)	$\rho_{5-10} = -0,0007 \cdot t + 1,1952$	98,93
(4.2)	$\rho_{10-25} = -0,0006 \cdot t + 0,985$	96,32

Представлені рівняння мають лінійний характер і відображають зниження електроопору зі збільшенням температури внаслідок покращення упорядкованості вуглецевої структури. Для дрібнішої фракції (5–10 мм) спостерігається більш крутий спад кривої, що пояснюється наявністю більшої кількості контактних опорів між частинками. Для

крупнішої фракції (10–25 мм) зміни ρ від температури відбуваються плавніше, що вказує на стабільнішу структуру матеріалу. Отримані рівняння дозволяють прогнозувати поведінку електропровідності коксу за різних термічних умов, що є важливим для оцінки ступеня графітизації та визначення оптимальних параметрів термообробки.

Таблиця 4.21 – Різниця питомого електроопору класів 5–10 мм та 10–25 мм

Температура, °С	Відношення $\rho_{5-10\text{мм}}/\rho_{10-25\text{мм}}$
100	1,10
200	1,30
500	1,30
700	1,30
900	1,20
1100	1,20
1300	1,44
1500	1,37

Вимірювання питомого електроопору проводили в межах 100–1500 °С. Як видно з наведених даних таблиці 4.21 питомий електроопір за кожної температури помітно вище (в 1,1–1,44 рази) в класі 5–10 мм ніж у горіху, що визначає бажаність його використання у феросплавному виробництві.

4.3 Нафтовий кокс

Вугільні концентрати (ЦЗФ «Павлоградська», ЦЗФ «Добропільська», марка «Г(Г1)»; ЦЗФ «Добропільська», марка «Г(Г2)»; ЦЗФ «Свято-

Варваринська», марка «К») були досліджені методами експрес-аналізу (W_t^r , A^d , S_t^d , V^{daf}), пластометричного (X , Y) та петрографічного (R_0 , петрографічний склад). Експериментальні результати наведено в таблицях 4.22 і 4.23.

Таблиця 4.22 – Технологічні властивості

Компонент	Марка	Технічний аналіз, %				Пластометричні показники, мм	
		W^a	A^d	S_t^d	V^{daf}	X	Y
ЦЗФ «Павлоградська»	ДГ	2,1	6,4	1,38	42,3	48	9
ЦЗФ «Добропільська»	Г (Г1)	1,3	4,6	1,11	39,3	44	16
ЦЗФ «Добропільська»	Г (Г2)	1,1	6,2	1,33	38,7	38	16
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	1,1	9,1	0,69	27,3	25	15
нафтовий кокс		0,6	0,5	4,08	13,2	не визначено	

У таблиці 4.23 представлено петрографічні характеристики вугілля.

Таблиця 4.23 – Петрографічні характеристики

Компонент	Марка	Петрографічний склад (без мінеральних добавок), %					Показник відбиття вітриніту, %
		V_t	S_v	I	L	$\sum FC$	R_0
ЦЗФ «Павлоградська»	ДГ	69	0	24	7	24	0,62
ЦЗФ «Добропільська»	Г (Г1)	63	0	26	11	26	0,78
ЦЗФ «Добропільська»	Г (Г2)	71	0	23	6	23	0,78
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	87	0	12	1	12	1,17
нафтовий кокс		не визначено					

Аналізуючи дані, можна зробити висновок, що досліджуване вугілля характеризується притаманними йому значеннями показників якості. Однак необхідно відзначити знижену зольність вугілля марки «Г (Г1)» (4,6 %), що може позитивно вплинути на зольність одержуваного з нього коксу.

Технологічні показники якості нафтового коксу наведено в таблиці 4.22. Елементний та гранулометричний склад наведено в таблицях 4.24 та 4.25.

Таблиця 4.24 – Елементний склад нафтового коксу

Елементний склад (сухий, беззольний стан), %				
C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}
89,87	4,11	1,02	4,08	0,92

Таблиця 4.25 – Гранулометричний склад нафтового коксу

Гранулометричний склад (мм), %						Середній діаметр частинки, мм
>13	6–13	3–6	1–3	0,5–1	<0,5	d_s
13,7	18,2	14,0	19,6	11,5	22,9	6,15

Слід зазначити, що нафтовий кокс має низьку зольність (0,5 %) і досить високий вміст загальної сірки (4,08 %). Значення вмісту летких речовин (13,2 %) і вуглецю (89,87 %) відповідають вугіллю марки «П».

Коефіцієнт розмолотності за Хардгроувом (HGI) досліджуваного нафтового коксу становить 94 одиниці, а індекс Рогу (RI), що характеризує його спікливу здатність ~ 14 одиниць. Значення HGI та RI також відповідають вугіллю марки «П». З огляду на вищесказане, можна

очікувати, що нафтовий кокс у вугільній шихті буде виконувати функцію опіснюючого компонента.

Результати гранулометричного складу нафтового коксу свідчать, що вміст класу 0–3 мм складає 54,1 %. Враховуючи значення його коефіцієнту розмолоздатності за Хардгровом (94 од.), можна зробити висновок, що в процесі його одночасного подрібнення з вугільними компонентами він буде ретельно подрібнюватися.

Було досліджено чотири варіанти вугільних сумішей (таблиці 4.26). Варіанти 1 і 2 є типовими для вугільних шихт українських коксохімічних заводів, які відрізняються вмістом вугілля марки «К» (52 і 58 %).

Таблиця 4.26 – Склад вугільних шихт

Компонент	Марка	Варіант, %			
		1	1+НК	2	2+НК
ЦЗФ «Павлоградська»	ДГ	6	6	6	6
ЦЗФ «Добропільська»	Г (Г1)	21	16	18	13
ЦЗФ «Добропільська»	Г (Г2)	21	21	18	18
ЦЗФ «Свято-Варваринська»	К	52	52	58	58
нафтовий кокс		0	5	0	5
суміш		100	100	100	100

У варіантах 1+НК та 2+НК замість вугілля марки «Г(Г1)» ЦЗФ «Добропільська» було введено 5 % нафтового коксу. Результати елементного, пластометричного та петрографічного аналізів наведені в таблицях 4.27 та 4.28.

Аналізуючи результати, наведені в таблицях 4.27 і 4.28, можна зробити висновок, що додавання нафтового коксу призводить до зниження зольності (на 0,2 %), виходу летких речовин (на 1,3 %), товщини пластичного шару (на 1 мм) і коефіцієнта відбиття вітриніту (на 0,04 %).

Таблиця 4.27 – Технологічні властивості вугільних сумішей

Варіант	Технічний аналіз, %				Пластометричні показники, мм	
	W^a	A^d	S_t^d	V^{daf}	X	Y
1	1,2	7,4	0,95	33,1	33	15
1+НК	1,2	7,2	1,10	31,8	31	14
2	1,2	7,6	0,92	32,4	32	15
2+НК	1,2	7,4	1,07	31,1	30	14

Таблиця 4.28 – Петрографічні характеристики вугільних сумішей

Варіант	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Показник відбиття вітриніту, %
	V_t	S_v	I	L	ΣFC	R_0
1	78	0	18	4	18	0,97
1+НК	78	0	18	4	18	0,93
2	79	0	17	4	17	1,00
2+НК	79	0	17	4	17	0,96

Після коксування визначали валовий вихід коксу, параметри технічного аналізу (A^d , S_t^d , V^{daf}), механічну міцність (M_{25} , M_{10}), структурну міцність (CM), абразивну твердість (AT) та питомий електричний опір (ρ) коксу. Результати дослідження якості коксу наведені в таблицях 4.29 і 4.30.

Аналізуючи результати визначення якості отриманого коксу, можна стверджувати, що додавання 5 % нафтового коксу до вугільної шихти призводить до:

- збільшення валового виходу коксу на 1,2–1,3%;
- зниження зольності коксу на 0,2–0,3%;

- збільшення загального вмісту сірки в коксі на 0,15–0,23%;
- погіршення як механічних, так і (M_{25} ~ на 0,1–0,6%; M_{10} ~ на 0,1–0,2%) і післяреакційної (CSR ~ на 0,6–1,0%) міцності, реакційної здатності коксу (CRI ~ на 0,2–0,3%), а також структурної міцності (CM ~ на 0,3–0,4%) і абразивної твердості (AT ~ на 0,7–1,0 мг).

Таблиця 4.29 – Показники якості отриманого коксу

Варіант	Технічний аналіз, %			Вихід коксу, %	Механічна міцність лабораторного коксу, %		Очікувана механічна міцність виробничого коксу, %	
	A^d	S_t^d	V^{daf}	B_K	Π_{25}	I_{10}	M_{25}	M_{10}
1	10,4	0,86	0,8	70,8	93,2	6,1	90,2	7,6
1+НК	10,2	1,01	0,7	72,0	92,6	6,3	89,6	7,8
2	10,6	0,77	0,8	71,1	93,4	5,8	90,4	7,3
2+НК	10,3	1,00	0,7	72,4	93,3	5,9	90,3	7,4

Таблиця 4.30 – Показники якості отриманого коксу

Варіант	Абразивна твердість за Гінзбургом, мг	Структурна міцність за Грязновим, %	Питомий електричний опір, Ом·см	Реакційна здатність і післяреакційна міцність, %	
	AT	CM		CRI	CSR
1	59,4	83,3	0,092	41,7	40,2
1+НК	58,7	82,9	0,094	41,9	39,2
2	59,8	86,3	0,082	41,2	40,0
2+НК	58,8	86,0	0,089	41,5	39,4

Результати, наведені в таблиці 4.30, свідчать, що питомий електричний опір ρ збільшується на 0,002–0,007 Ом·см з додаванням

нафтового коксу. Зростання опору може бути викликане збільшенням пористості коксу, отриманого із сумішей кам'яного вугілля та нафтового коксу.

Крім того, слід зазначити, що більш різке погіршення якості доменного коксу спостерігається при використанні вугільної шихти з меншим вмістом вугілля зі ЦЗФ «Свято–Варваринська». Це є наслідком позитивного впливу цього вугілля на якість доменного коксу, що виробляється за його участю.

Результати, отримані Барським [91] і Пиш'євим та ін. [92, 93], вказують на те, що показники якості вугілля і вугільних шихт мають вирішальний вплив на показники якості отриманого з них доменного коксу.

Наші результати узгоджуються з попередніми результатами Flores зі співавторами [94], де нафтовий кокс, як інертний матеріал, значно погіршує сипкість та спікливість шихти, але деяка взаємодія з вугіллям може відбуватися за рахунок виділення летких речовин з нафтового коксу, що згладжує цей негативний ефект. Крім того, не було виявлено значного впливу нафтового коксу на тип текстури коксу. Всі коксові матриці (зв'язуюча фаза) були утворені кільцевими компонентами текстури, частка яких зменшувалася зі збільшенням участі нафтового коксу. Крім того, було виявлено, що інертні речовини вугілля більш реактивні до CO_2 порівняно з нафтовим коксом, який споживається в першу чергу. Останнє, разом з негативним впливом нафтового коксу на структуру і зв'язність коксу, може мати вирішальне значення для досягнення вимог *CSR* для доменних печей.

4.4 Висновки за розділом 4

1. Вперше доведено, що введення органічних вуглеводневих добавок коксохімічного походження (кам'яновугільна смола, полімери бензольного відділення, кисла смолка сульфатного відділення, біохімічні смоли та олії)

призводить до підвищення питомого електричного опору отриманого коксу. Ця зміна властивостей тісно пов'язана з іншими важливими технологічними характеристиками коксу, такими як його міцність і реакційна здатність.

2. Досліджено вплив гранулометричного складу на електропровідність коксу. Встановлено, що фракція 5–10 мм характеризується більшим питомим опором (0,028–0,033 Ом·см) порівняно з фракцією 10–25 мм (0,020–0,024 Ом·см). Зростання питомого опору дрібної фракції пояснюється більш розвиненою поверхнею та підвищеною кількістю контактних опорів між частинками.

3. Показано, що підвищення температури нагрівання від 100 °С до 1500 °С призводить до поступового зниження питомого електричного опору для всіх гранулометричних класів. Для класу 10–25 мм ρ зменшується з 0,022 Ом·см до 0,009 Ом·см унаслідок зростання ступеня впорядкування вуглецевої матриці, зменшення міжшарової відстані і формування електропровідних графітових доменів.

4. Введення нафтового коксу в кількості 5 % до складу вугільної шихти викликає підвищення питомого електричного опору отриманого коксу з 0,082–0,092 Ом·см до 0,089–0,092 Ом·см. Це пов'язано з формуванням додаткової пористості та частковим порушенням спікливості шихти через різницю у структурі вуглецевих фаз.

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК ДО ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ НА ПИТОМИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР КОКСУ

5.1 Нанопорошки карбіду бору та карбіду кремнію

Добавки вводилися у виробничу шихту ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС». У таблиці 5.1 наведено склад і характеристики шихти, що використовувалася в експериментах.

Добавки, що вводяться в шихту, являють собою кристалічні нанопорошки карбіду бору і карбіду кремнію (Shandong Huayi Tech New Materials Co., Ltd., Китай). Їх зовнішній вигляд показаний на рисунках 5.1 і 5.2, а короткі характеристики наведено в таблиці 5.2.

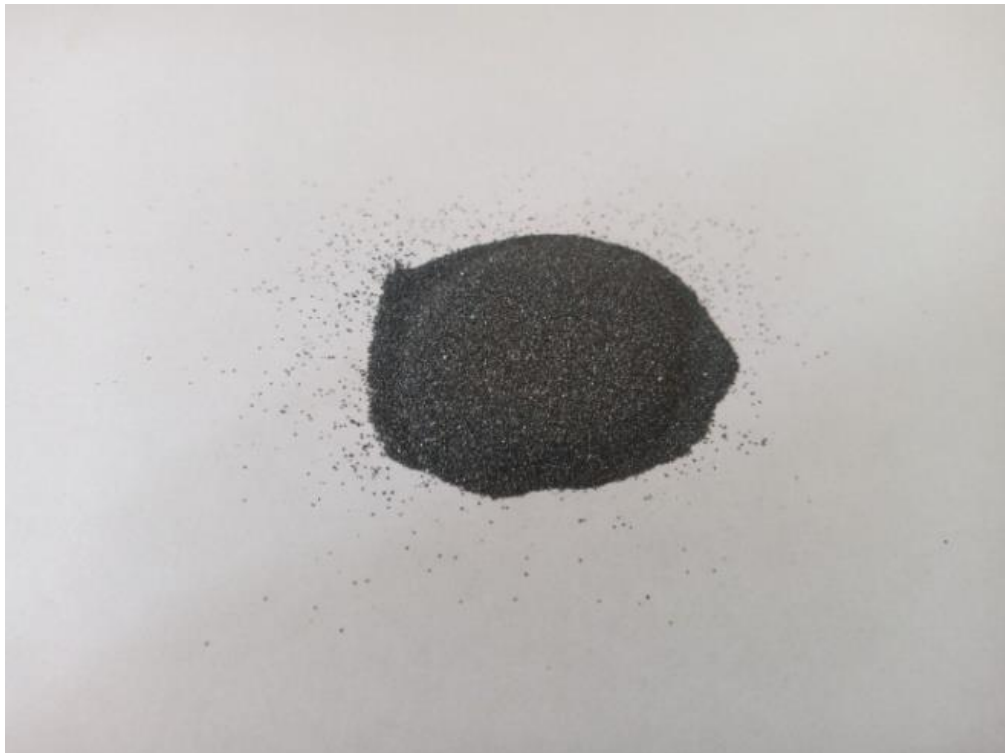


Рисунок 5.1 – Нанопорошок карбіду бору



Рисунок 5.2 – Нанопорошок карбіду кремнію

Таблиця 5.1 – Характеристика вугільних шихт

Марка	Вміст, %	R_0 , %	Технічний аналіз, %			Y , мм	Індекс основности, B_b
			A^d	V^{daf}	S_t^d		
Г	25,0	0,632	8,0	38,5	0,41	9,5	2,00
Г	5,0	0,783	6,4	37,3	1,30	13,5	3,09
ГЖ + Ж	7,0	0,781	8,9	37,2	0,59	25,0	2,53
Ж	12,0	0,777	8,0	37,0	0,64	22,5	3,46
Ж	6,0	0,970	9,5	31,9	1,30	21,5	3,56
Ж	10,0	0,949	7,4	33,0	1,08	22,5	2,80
К	18,0	1,154	8,7	28,0	0,65	13,5	2,21
КП	13,0	1,119	9,3	25,3	0,70	16,0	2,80
ПС	4,0	1,492	8,0	18,5	0,75	12,0	1,34
ВСЬОГО:	100	0,911	8,3	32,8	0,71	16,0	2,56

Таблиця 5.2 – Характеристики модифікуючих добавок

Зразок	Добавка	Вміст в зразку, мас. %	Розмір частинки, нм
1	стандартна шихта (без добавок)	–	–
2	B ₄ C	0,25	< 100
3	B ₄ C	0,50	< 100
4	SiC	0,25	< 100
5	SiC	0,50	< 100

Технічний аналіз коксу, отриманого при дослідному коксуванні, наведено в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Технічний аналіз коксу

Зразок	W_t^r , %	A^d , %	V^{daf} , %	S_t^d , %
1	0,72	11,6	0,95	0,68
2	0,57	11,9	0,89	0,69
3	0,46	12,4	0,81	0,67
4	0,75	11,8	0,92	0,67
5	0,52	12,2	0,94	0,65

З таблиці 5.3 видно, що введення добавок в шихту в кількості до 0,25 % мас. не впливає на зольність коксу. Зольність дещо зростає при введенні добавок 0,5 % мас.

У таблиці 5.4 наведено результати дослідження фізико-хімічних властивостей коксу, отриманого з вугільної шихти із введенням нанопорошків карбїду бору (B₄C) та карбїду кремнію (SiC).

Дослідження показало, що використання цих неорганічних добавок позитивно впливає на структурну, електрофізичну та механічну якість коксу. У зразку без добавок значення ρ становило 0,175 Ом·см, тоді як у зразках із введенням нанопорошків цей показник знизився до діапазону 0,147–0,156 Ом·см. Найнижчий питомий опір (0,147 Ом·см) спостерігався для зразка з 0,25 % SiC, що свідчить про утворення більш однорідної мікроструктури з покращеними електропровідними властивостями. Це пояснюється тим, що частинки SiC та V_4C сприяють формуванню щільнішої контактної мережі між вуглецевими зернами, зменшуючи внутрішній опір і підвищуючи термостійкість коксу.

Таблиця 5.4 – Фізико-хімічні властивості коксу

Зразок	Структурна міцність, SM , %	Питомий електричний опір, ρ Ом·см	Пористість, P , %	CRI , %	CSR , %
1	80,1	0,175	45,6	41,6	35,8
2	85,3	0,150	42,9	38,6	43,4
3	84,5	0,155	43,5	38,8	41,5
4	84,1	0,147	44,4	39,5	41,3
5	83,6	0,156	42,3	39,0	40,2

Крім того, під впливом добавок відзначено підвищення структурної міцності з 80,1 % до 85,3 %, що є показником більш стабільної і щільної структури матеріалу. Пористість при цьому зменшилася з 45,6 % до 42,3–44,4 %, що також позитивно впливає на механічну цілісність коксу. Водночас реакційна здатність (CRI) знизилася з 41,6 % до 38–39 %, що вказує на меншу схильність коксу до окиснення в умовах високих температур. Показник CSR (механічна міцність після реакції з CO_2) зріс до 43,4 % у зразку з 0,25 % V_4C , що свідчить про підвищену стійкість до

термохімічного руйнування. Отже, введення навіть невеликих кількостей нанодобавок B_4C та SiC не лише зменшує питомий електричний опір, а й покращує комплекс показників якості коксу – його щільність, міцність, стійкість до реакцій і довговічність у промислових умовах.

5.2 Полімерні керамо-неорганічні сполуки

Метою роботи є дослідження технологічних властивостей полімерних кераміко-неорганічних композитів щодо поглинання електромагнітного випромінювання.

У таблиці 5.5 наведено вплив ступеня наповнення полімерних кераміко-неорганічних композитів на основі системи поліамід 6- $SiC-Cr_2O_3$ – графіт на їх технологічні характеристики.

Таблиця 5.5 – Вплив ступеня наповнення полімерних кераміко-неорганічних композитів на їх технологічні характеристики

Композиція	Температура плавлення, °C	Щільність, г/см ³	Питомий електричний опір, ρ , Ом·см
1	2	3	4
поліамід 6 (90 %) + SiC (10 %)	220	1195	0
поліамід 6 (85 %) + SiC (10 %) + графіт (5 %)	221	1225	0
поліамід 6 (80 %) + SiC (10 %) + графіт (10 %)	222	1260	0
поліамід 6 (75 %) + SiC (10 %) + графіт (15 %)	223	1310	0
поліамід 6 (85 %) + SiC (10 %) + Cr_2O_3 (5 %)	221	1220	0

Продовження таблиці 5.5

1	2	3	4
поліамід 6 (80 %) + SiC (10 %) + Cr ₂ O ₃ (10 %)	221	1255	0
поліамід 6 (75 %) + SiC (10 %) + Cr ₂ O ₃ (15 %)	221	1305	0
поліамід 6 (80 %) + SiC (10 %) + Cr ₂ O ₃ (5 %) + графіт (5 %)	222	1260	0
поліамід 6 (70 %) + SiC (10 %) + Cr ₂ O ₃ (10 %) + графіт (10 %)	224	1340	0

Основними показниками, що аналізувалися, були температура плавлення, щільність і питомий електричний опір (ρ). З даних таблиці 5.5 видно, що введення до поліаміду 6 наповнювачів, зокрема карбиду кремнію, оксиду хрому та графіту, сприяє помітному покращенню структурно-фізичних властивостей матеріалу. Температура плавлення зростає з 220 °С для композиції поліамід 6 + 10 % SiC до 224 °С для системи, що додатково містить 10 % Cr₂O₃ і 10 % графіту, що свідчить про стабілізацію полімерної матриці. Щільність зразків також поступово підвищується ~ від 1195 до 1340 г/см³, що пояснюється ущільненням структури під впливом твердих неорганічних частинок. Важливо, що всі досліджені композити мають нульовий питомий електричний опір. Отримані результати свідчать, що правильне співвідношення наповнювачів дозволяє регулювати теплофізичні та механічні параметри композиту, забезпечуючи підвищену стабільність і придатність до роботи за високих температур.

5.3 Висновки за розділом 5

1. Встановлено, що введення до вугільної шихти нанопорошків карбиду бору (B_4C) та карбиду кремнію (SiC) у кількості до 0,5 % мас. істотно знижує питомий електричний опір коксу з 0,175 Ом·см до 0,147–0,156 Ом·см. Найефективнішим виявилось використання 0,25 % SiC , що сприяє формуванню щільнішої контактної мережі між вуглецевими зернами та покращенню електропровідності. Паралельно підвищується структурна міцність коксу (з 80,1 % до 85,3 %), зменшується пористість (з 45,6 % до ≈ 43 %), знижується реакційна здатність CRI до 38–39 %, а також зростає CSR до 43,4 %, що свідчить про підвищення термостійкості та стабільності матеріалу.

2. Дослідження полімерних керамо-неорганічних композитів системи поліамід 6– SiC – Cr_2O_3 –графіт показало, що введення неорганічних наповнювачів сприяє підвищенню температури плавлення з 220 °C до 224 °C та збільшенню щільності з 1195 до 1340 г/см³. Це свідчить про структурне ущільнення полімерної матриці та покращення її термостійкості. Важливо, що всі досліджені композити мають нульовий питомий електричний опір.

3. Отримані результати підтверджують ефективність наномодифікації та комбінування неорганічних компонентів для цілеспрямованого регулювання електрофізичних і механічних характеристик матеріалів. Це відкриває перспективи для створення високоелектропровідних або термостійких композиційних матеріалів нового покоління для коксохімічної та електротехнічної промисловості.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу, яка полягає у встановленні закономірностей формування питомого електричного опору доменного коксу під впливом петрографічних і технологічних показників вугільної шихти, органічних та неорганічних модифікаторів, а також режимних параметрів коксування.

Дисертаційна робота має такі основні наукові та практичні результати:

1. Встановлено, що збільшення на 1 % вмісту загальної сірки (S_t^d), виходу летких речовин (V^{daf}) і зольності (A_t^d) вугільної сировини призводить до збільшення питомого опору коксу на 0,0176 Ом·см, 0,0041 Ом·см і 0,0043 Ом·см відповідно. Збільшення на 1 % вмісту вітриніту (Vt) призводить до збільшення питомого опору на 0,0013 Ом·см.

2. Вперше доведено, що введення органічних вуглеводневих добавок коксохімічного походження (кам'яновугільна смола, полімери бензольного відділення, кисла смолка сульфатного відділення, біохімічні смоли та олії) призводить до підвищення питомого електричного опору отриманого коксу. Ця зміна властивостей тісно пов'язана з іншими важливими технологічними характеристиками коксу, такими як його міцність і реакційна здатність.

3. Введення нафтового коксу в кількості 5 % до складу вугільної шихти викликає підвищення питомого електричного опору отриманого коксу з 0,082–0,092 Ом·см до 0,089–0,092 Ом·см. Це пов'язано з формуванням додаткової пористості та частковим порушенням спікливості шихти через різницю у структурі вуглецевих фаз.

4. Встановлено, що введення до вугільної шихти нанопорошків карбиду бору (B_4C) та карбиду кремнію (SiC) у кількості до 0,5 % мас. істотно знижує питомий електричний опір коксу з 0,175 Ом·см до 0,147–

0,156 Ом·см. Найефективнішим виявилось використання 0,25 % SiC, що сприяє формуванню щільнішої контактної мережі між вуглецевими зернами та покращенню електропровідності.

5. Дослідження полімерних керамо-неорганічних композитів системи поліамід 6 – SiC – Cr₂O₃ – графіт показало, що введення неорганічних наповнювачів сприяє підвищенню температури плавлення з 220 °С до 224 °С та збільшенню щільності з 1195 до 1340 г/см³. Це свідчить про структурне ущільнення полімерної матриці та покращення її термостійкості. Важливо, що всі досліджені композити мають нульовий питомий електричний опір.

6. Вперше встановлено, що збільшення міцності коксу після реакції (CSR) на 1 % призведе до зменшення питомого опору на 0,0019 Ом·см. А зменшення показника реакційної здатності коксу (CRI) на 1 % – до зменшення опору на 0,0016 Ом·см.

7. Встановлено чітку тенденцію зниження питомого опору зі зростанням температури коксування, що свідчить про підвищення ступеня структурного упорядкування та покращення електропровідності матеріалу. Найбільші значення опору (~0,051 Ом·см) спостерігаються при нижчих температурах (до 950 °С), коли структура коксу ще не є стабільною. При підвищенні температури до 1100–1200 °С питомий опір різко зменшується (~0,045 Ом·см), що підтверджує досягнення більш розвиненої кристалічної структури. Таким чином, доведено ключовий вплив термічного режиму на електрофізичні властивості коксу, який необхідно враховувати під час оптимізації технології коксування.

Підвищення температури нагрівання від 100 °С до 1500 °С призводить до поступового зниження питомого електричного опору для всіх гранулометричних класів. Для класу 10–25 мм ρ зменшується з 0,022 Ом·см до 0,009 Ом·см унаслідок зростання ступеня впорядкування вуглецевої матриці, зменшення міжшарової відстані і формування електропровідних графітових доменів.

8. Досліджено вплив гранулометричного складу коксового дрібняку на електропровідність коксу. Встановлено, що фракція 5–10 мм характеризується більшим питомим опором (0,028–0,033 Ом·см) порівняно з фракцією 10–25 мм (0,020–0,024 Ом·см). Зростання питомого опору дрібної фракції пояснюється більш розвиненою поверхнею та підвищеною кількістю контактних опорів між частинками.

9. Розроблено математичні залежності, які дозволяють розраховувати значення питомого електричного опору коксу за показниками відбиття вітриніту, виходу летких речовин, зольності, вмісту загальної сірки вугільної шихти. Стандартна похибка становить 0,00768 Ом·см. Встановлено, що значення питомого електричного опору можна розраховувати за значеннями індексу реакційної здатності та міцності коксу після реакції з CO₂. Стандартна похибка становить 0,00605 Ом·см.

10. Основні теоретичні положення та результати експериментальних досліджень, викладені в дисертації, використовуються у виробничій діяльності в ДП «УХІН» та в навчальному процесі на кафедрі технологій переробки нафти, газу та твердого палива Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Lyalyuk V.P., Kassim D.A., Shmeltser E.O., Lyakhova I.A. Improving the technology of preparing coal for the production of blast-furnace coke under the conditions of multi-basin raw material base. Message 1. Optimizing the composition of coal batch by means of petrographic characteristics. (2019). *Petroleum and coal*, 61(1). P. 90–93.

2. Lyalyuk V.P., Kassim D.A., Shmeltser E.O., Lyakhova I.A. Improving the technology of preparing coal for the production of blast - Furnace coke under the conditions of multi-basin raw material base. Message 2. Optimizing the degree of crushing by means of petrographic characteristics of the batch components. (2019). *Petroleum and coal*, 61(1). P. 94–99.

3. Miroshnichenko D., Shmeltser K., Kormer M. Factors Affecting the Formation the Carbon Structure of Coke and the Method of Stabilizing Its Physical and Mechanical Properties. (2023). *C-Journal of Carbon*, 9(3). P. 66. DOI:10.3390/c9030066

4. Miroshnichenko I.V., Miroshnichenko D.V., Shulha I.V., Balaeva Y.S., Pereima V.V. Calorific value of Coke. 1. Prediction. (2019). *Coke Chemistry*, 62(4). PP. 143–149. DOI:10.3103/S1068364X19040057

5. Shmeltser E.O., Lyalyuk V.P., Sokolova V.P., Miroshnichenko D.V. The using of coal blends with an increased content of coals of the middle stage of meta-morphism for the production of the blast-furnace coke. Message 1. Preparation of coal blends. (2018). *Petroleum and coal*. № 60(4). PP. 605–611.

6. Shmeltser E.O., Lyalyuk V.P., Sokolova V.P., Miroshnichenko D.V. The using of coal blends with an increased content of coals of the middle stage of meta-morphism for the production of the blast-furnace coke. Message 2. Assessment of coke quality. (2019). *Petroleum and coal*, 61(1). PP. 52–57.

7. Zhang L., Wang G., Xue Q., Zuo H., She X., Wang, J. Effect of preheating on coking coal and metallurgical coke properties. (2021). *Fuel Processing Technology*. № 22. P. 106942. DOI:10.1016/j.fuproc.2021.106942

8. Lu L., Sahajwalla V., Harris D. Characteristics of chars prepared from various pulverized coals at different temperatures using drop-tube furnace. (2000). *Energy Fuels*, 14. PP. 869–876. DOI:10.1021/ef990236s
9. Saranchuk V.I., Oshovsky V.V., Lavrenko A.T., Koshkarev Y.M. Method for determining the value of electrical resistance of coal depending on temperature. (2013). *Scientific Journal of DonNTU. In: Chemistry and chemical technology*, 134. PP. 138–143.
10. Miroshnichenko D.V., Ulanovskij M.L. Reactivity of coke: Methods of measuring and influence factors. (2004). *Koks I Khimiya*, 5. PP. 21–31.
11. Dash P.S., Guha M., Chakraborty D., Banerjee P.K. Prediction of coke CSR from coal blend characteristics using various techniques: A comparative evaluation. (2012). *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 32. PP. 92–169. DOI:10.1080/19392699.2011.640301
12. Grigore M., Sakurovs R., French D., Sahajwalla V. Properties and CO₂ reactivity of the inert and reactive maceral derived components in cokes. (2012). *International Journal of Coal Geology*, 98. PP. 1–9. DOI:10.1016/j.coal.2012.04.004
13. Pusz S. Krzesińska M. Smędowski Ł. Majewska J. Pilawa B. Kwiecińska, B. Changes in a coke structure due to reaction with carbon dioxide. (2010). *International Journal of Coal Geology*, 81. PP. 92–287. DOI:10.1016/j.coal.2009.07.013
14. G.R. Surup, T. A. Pedersen, A. Chaldien, J. P. Beukes, M. Tangstad. Electrical Resistivity of Carbonaceous Bed Material at High Temperature. (2020). *Processes*, 8. 0933; DOI:10.3390/pr8080933
15. José Sánchez-González J., Stoeckli F., Centeno T. The role of the electric conductivity of carbons in the electrochemical capacitor performance. *Electroanalytical Chemistry*. 2011, 657. PP. 176–180. DOI:10.1016/j.jelechem.2011.03.025
16. Weber K., Quicker P. Properties of biochar. (2018). *Fuel*, 217. PP. 240–261. DOI:10.1016/j.fuel.2017.12.054

17. Antal M., Grønli M. The art, science, and technology of charcoal production. (2003). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 4. PP. 1619–1640. DOI:10.1021/ie0207919
18. Adinaveen T., Vijaya J.J., Kennedy L. Comparative Study of Electrical Conductivity on Activated Carbons Prepared from Various Cellulose Materials. (2014). *Arabian Journal for Science and Engineering*, 41. PP. 55–65. DOI:10.1007/s13369-014-1516-6
19. Eidem P., Tangstad M. Bakken J. Measurement of material resistivity and contact resistance of metallurgical coke. *In Proceedings of the International Ferro-Alloys Congress XI*, New Delhi, India, 2007. PP. 561–571.
20. Buryak V., Vasil'chenko G., Chirka T., Konstantinov S. Specific electrical resistance of carbon materials. (2013). *Refractories and Industrial Ceramics*, 54. PP. 215–219. DOI:10.1007/s11148-013-9577-8
21. Majidi B., Rouget G., Fafard M., Ziegler D., Alamdari H.. Discrete Element Method Investigation of Bulk Density and Electrical Resistivity of Calcined Coke Mixes (2017). *Metals*. 2017. № 7. P. 154. DOI:10.3390/met7050154
22. Sakurovs R., Koval L., Grigor M., Sokolova A., de Campo L. and Rehm K. Nanostructure of cokes. *International Journal Coal Geology*. 2018, 188. PP. 112–120. DOI:10.1016/j.coal.2018.02.006
23. Sakurovs R., Grigor M., Sokolova A. and Mata Ya. Effect of high temperature on nanopores in coke. *Fuel*. 2023, 334 (2), P. 126821. DOI:10.1016/j.fuel.2022.126821
24. Suarez-Ruiz I. and Crelling J.C. Coal-Derived Carbon Materials. In *Applied Coal Petrology. The Role of Petrology in Coal Utilization*. Burlington. 2008. PP. 193–225. DOI:10.1016/B978-0-08-045051-3.X0001-2
25. Zhu Hb., Zhan Wl., He Zj. et al. Ying-chang Yu, Qing-hai Pang & Jun-hong Zhang Pore structure evolution during the coke graphitization process

in a blast furnace. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2020, 27. PP. 1226–1233. DOI:10.1007/s12613-019-1927-1

26. Flores B.D., Flores I.V., Guerrero A., Orellana D.R., Pohlmann J.G., Diez M.A., Borrego A.G., Osório E., Vilela A.C.F. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. *Fuel Processing Technology*. 2017. № 155. PP. 97–105. DOI:10.1016/j.fuproc.2016.04.012

27. Zhang H., Bai J., Li W., Cheng F. Comprehensive evaluation of inherent mineral composition and carbon structure parameters on CO₂ reactivity of metallurgical coke. *Fuel*. 2019. 235 (1). PP. 647–657. DOI:10.1016/j.fuel.2018.07.131

28. Malaquias B., Flores V. I., Bagatini M. Effect of high petroleum coke additions on metallurgical coke quality and optical texture. *REM - International Engineering Journal*. 2020, 73 (2). DOI:10.1590/0370-44672019730097

29. Larionov K., Mishakov I., Slyusarskiy K., Vedyagin A.A. Intensification of bituminous coal and lignite oxidation by copper-based activating additives. *International Journal of Coal Science and Technology*. 2021. 8. PP. 141–153. DOI:10.1007/s40789-020-00350-z

30. Shmeltser E.O., Lyalyuk V.P., Sokolova V.P., Miroshnichenko D.V. The using of coal blends with an increased content of coals of the middle stage of metamorphism for the production of the blast-furnace coke. Message 1. Preparation of coal blends. *Petroleum and Coal*. 2018. 60(4). PP. 605–611.

31. Gunka V., Shved M., Prysiashnyi Y., Pyshyev S., Miroshnichenko D. Prysiashnyi Y. et al. Lignite oxidative desulphurization: notice 3—process technological aspects and application of products. *International Journal of Coal Science and Technology*. 2019, 6. PP. 63–73. DOI:10.1007/s40789-018-0228-z

32. Shved M., Pyshyev S., Prysiashnyi Y. Effect of oxidant relative flow rate on obtaining raw material for pulverized coal production from high-sulfuric row grade coal. *Chemistry and Chemical Technology*. 2017, 11 (2). PP. 236–241. DOI:10.23939/chcht11.02.236

33. Zelenskii O.I. Modern trends in the use of nonmetallurgical additives in the coke production. *J. Coal Chemistry*. 2023, 3. PP. 21–28

34. Nag D., Karmakar Sh., Burgula L., Dash J., Dash P.S., Ghorai S. Use of organic polymers for improvement of coking potential of poorcoking coal. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2020. 40 (7). PP. 427–437. DOI:10.1080/19392699.2019.1686365

35. Zelenskii O., Vasil'ev Y., Sytnik A., Desna N., Spirina E., Grigorov A. Metallurgical cokemaking with the improved physicochemical parameters at avdeevka coke plant. *Chemistry Journal of Moldova*. 2018. 13(2). PP. 32–37. DOI:10.19261/cjm.2018.516

36. Wu Q., Sun C., Zhu Z.-Z., Wang Y.-D., Zhang C.-Y. Effects of Boron Carbide on Coking Behavior and Chemical Structure of High Volatile Coking Coal during Carbonization. *Materials*. 2021. 14, P. 302. DOI:10.3390/ma14020302

37. Kumar A., Kaur M., Kumar R., Sengupta P.R., Raman V., Bhatia G. Effect of incorporating nano silicon carbide on the properties of green coke based monolithic carbon. *Indian Journal of Engineering and Materials Science*. 2010. 17. PP. 353–357.

38. Jayakumari S., Tangstad M. Transformation of β -SiC from Charcoal, Coal, and Petroleum Coke to α -SiC at Higher Temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2020, 51. PP. 2673–2688. DOI:10.1007/s11663-020-01970-1

39. Tomas P., Manoj B. Dielectric performance of graphene nanostructures prepared from naturally sourced material. *Materials Today: Proceedings*. 2021, 43 (6). PP. 3424–3427. DOI:10.1016/j.matpr.2020.09.075

40. Miroshnichenko D., Saienko L., Demidov D., Pyshyev S. Predicting the yield of coke and its byproducts on the basis of ultimate and petrographic analysis. *Petroleum and Coal*. 2018, 60(3). PP. 402–415

41. Yu WC, Zhang GQ, Liu YH, Xu L, Yan DX, Huang HD, Tang JH, Xu JZ, Li ZM. Selective electromagnetic interference shielding performance and superior mechanical strength of conductive polymer composites with oriented segregated conductive networks. *Chemical Engineering Journal*. 2019. 373. PP. 556–564.

42. Rusly S.N.A., Matori K.A., Ismail I., Abbas Z., Awang Z., Zulkimi M.M.M., Idris F.M., Zaid M.H.M., Zulfikri N.D. Microwave absorption properties of single- and double-layer coatings based on strontium hexaferrite and graphite nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. 29. PP. 14031–14045.

43. Bannikov LP, Miroshnichenko DV. Adjustment and Interpretation of Coefficients for Coal Tar Viscosity/Temperature Equations. *Petroleum and Coal*, 2023; 65 (1): PP. 173–182.

44. Bilets D., Miroshnichenko D., Karnozhitskiy P. Gasification of coke-plant wastes. *Petroleum and Coal*. 2020; 63(3). PP. 1121–1130.

45. Bilets D., Miroshnichenko D., Ryshchenko I., Rudniev V. Determination of material balance gasification of heavy coal tars with lignite and walnut shell. *Petroleum and Coal*. 2020. 63 (1). PP. 85–90.

46. Wanasinghe D., Aslani F. A review on recent advancement of electromagnetic interference shielding novel metallic materials and processes. *Composites Part B: Engineering*. 2019; 176. P. 107207.

47. Rusly S.N.A., Ismail I., Matori K.A., Abbas Z., Shaari A.H., Awang Z., Ibrahim I.R., Idris F.M., Mohd Zaid M.H., Mahmood M.K.A., Hasan I.H. Influence of different BFO filler content on microwave absorption performances in BiFeO₃/epoxy resin composite. *Ceramics International*. 2020; 4. PP. 737–746.

48. Stancu V., Galatanu A., Enculescu M., Onea M., Popescu B., Palade P., Aradoaie M., Ciobanu R., Pintilie L. Influences of Dispersions' Shapes and Processing in Magnetic Field on Thermal Conductibility of PDMS-Fe₃O₄ Composites. *Materials*. 2021; 14(13). P. 3696.

49. Zhao B., Wang S., Zhao C., Li R., Hamidinejad S.M., Kazemi Y., Park C.B. Synergism between carbon materials and Ni chains in flexible poly(vinylidene fluoride) composite films with high heat dissipation to improve electromagnetic shielding properties. *Carbon*. 2018, 127. PP. 469–478.

50. Menga F., Wanga H., Huanga F., Guoa Y., Wanga Z., Huib D., Zhou Z. Graphene-based microwave absorbing composites: *A review and prospective*. *Composites Part B*, 2018, 137. PP. 260–277.

51. Bibi M., Abbas S.M., Ahmad N., Muhammad B., Iqbal Z., Rana U.A., Khane S.U. Microwaves absorbing characteristics of metal ferrite/multiwall carbon nanotubes nanocomposites in X-band. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 114. PP. 139–48.

52. Wang F., Wang X., Zhu J.F., Yang H.B., Kong X.G., Liu X. Lightweight NiFe₂O₄ with controllable 3D network structure and enhanced microwave absorbing properties. *Scientific Reports*. 2016, 6. P. 37892.

53. Lv R., Kang F., Gu J., Gui X., Wei J., Wang K., Wu D. Carbon nanotubes filled with ferromagnetic alloy nanowires: lightweight and wide-band microwave absorber. *Applied Physics Letters*. 2008; 93. P. 223105.

54. Liu Q.H., Xu X.H., Xia W.H., Che R.C., Chen C., Cao Q., He J. Dependency of magnetic microwave absorption on surface architecture of Co₂₀Ni₈₀ hierarchical structures studied by electron holography. *Nanoscale*. 2015, 7. 1736–43.15.

55. Lv H.L., Jia G.B., Wang M., Shang C.M., Zhang H.Q., Du Y.W. Hexagonal-cone like of Fe₅₀Co₅₀ with broad frequency microwave absorption: effect of ultrasonic irradiation time. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, 615: 1037–42.

56. Tong X.C. *Advanced materials and design for electromagnetic interference shielding*: CRC Press, Boca Raton: Engineering & Technology. 2008.

57. Lisachuk G., Kryvobok R., Voloshchuk V., Lapuzina O., Zakharov A. Study of Technological Features of Celsian Ceramics Creation. *Proceedings of*

the 2021 IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties" (NAP 2021), 2021. PP. 1–4.

58. Lisachuk G., Kryvobok R., Lapuzina O., Maystat M., Kryvobok N., Voloshchuk V, Gusarova I. To the problem of the creation of high-temperature radio-absorbing composite ceramic materials. *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018)*, 2018; 1: 01SPN41.

59. Shah A., Wang Y.H., Huang H., Zhang L., Wang D.X., Zhou L., Duan Y.P., Dong X.L., Zhang Z.D. Microwave absorption and flexural properties of Fe nanoparticle/carbon fiber/ epoxy resin composite plates. *Composite Structures*, 2015, 131: 1132–41.

60. Al-Ghamdi A.A., Al-Hartomy O.A., A-Solamy F.R., Dishovsky N., Malinova P., Atanasova P., At-anasovde N. Conductive carbon black/magnetite hybrid fillers in microwave absorbing composites based on natural rubber. *Composites Part B: Engineering*. 2016; 96: 231–41.

61. Hu J.T., Zhao T.K., Peng X.R., Yang W.B., Ji X.L., Li T.H. Growth of coiled amorphous carbon nanotube array forest and its electromagnetic wave absorbing properties. *Composites Part B: Engineering*. 2018; 134: 91–7.

62. Makarova T.L., Geydt P., Zakharchuk I., Lahderanta E., Komlev A.A., Zyrianova A.A., Kanygin M.A., Sedelnikova O.V., Suslyayev V.I., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Correlation between manufacturing processes and anisotropic magnetic and electromagnetic properties of carbon nanotube/polystyrene composites. *Composites Part B: Engineering*. 2016; 91: 505–12.

63. Zhu G., Cui X., Zhang Y., Chen S., Dong M., Liu H., Shao Q., Ding T/, Wu S/, Guo Z. Poly (vinyl butyral)/graphene oxide/poly (methylhydrosiloxane) nanocomposite coating for improved aluminum alloy anticorrosion. *Polymer*. 2019; 172. PP. 415–422.

64. Lai H., Li W., Xu L., Wang X., Jiao H., Fan Z., Lei Z., Yuan Y. Scalable fabrication of highly crosslinked conductive nanofibrous films and

their applications in energy storage and electro-magnetic interference shielding. *Chemical Engineering Journal*. 2020; 400:125322.

65. Liang C., Hamidinejad M., Ma L., Wang Z., Park C.B. Lightweight and flexible graphene/SiC-nanowires/ poly (vinylidene fluoride) composites for electromagnetic interference shielding and thermal management. *Carbon*. 2020; 156. PP. 58–66.

66. Lebedev V., Kryvobok R., Cherkashina A., Bliznyuk A., Lisachuk G., Tykhomyrova T.. Design and Research Polymer Composites For Absorption Of Electromagnetic Radiation. *Proceedings of the 2022 IEEE 3rd KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek)*. 2022. PP. 1–4.

67. Lebediev V.V., Kryvobok R.V., Cherkashyna H.M., Blyzniuk O.V., Lisachuk H.V., Voloshchuk V.V. Rozrobka ta oderzhannia polimernykh kompozytiv dlia pohlynannia elektromahnitnoho vyprominiuvannia. *Vcheni zapysky Tavriiskoho natsionalnoho universytetu imeni V. I. Vernadskoho*”. Seriya “Tekhnichni nauky”. 2022; 5 (33(72)). PP. 261–265.

68. Montiano M.G., Diaz-Faes E., Barriocanal C., Alvarez R. Influence of biomass on metallurgical coke quality. *Fuel*. 2014, 116. PP. 175–182.

69. Rejda M., Bogda R., Wojtaszek M. Use of alternative raw materials in Coke-Making: New insights in the Use of Lignites for Blast Furnace Coke Production. *Energies*. 2020, 13 (11), 2832.

70. Bazaluk O., Kieush L., Koveria A., Schenk J., Pfeiffer A., Zheng H., Lozynskyi V. Metallurgical Coke Production with Biomass Additives: Study of Biocoke Properties for Blast furnace and Submerged Arc Furnace Purposes. *Materials*. 2022, 15 (3), 1147.

71. Ильяшов М.А., Золотарев И.В., Тамко В.А [и др.] Возможности использования жидких углеродсодержащих попутных продуктов коксования в качестве связующего при брикетировании угольной шихты. *Углекимический журнал*. 2012. № 5–6. С. 71–79.

72. ISO 17246:2010 Вугілля. Технічний аналіз.

73. ISO 18283:2022 Вугілля та кокс. Ручний відбір проб.

74. ISO 17247:2020 Вугілля та кокс – Елементний аналіз.
75. ISO 334:2020 Вугілля та кокс – Визначення загального вмісту сірки.
76. ISO 1170:2020 Вугілля та кокс – Пересчет результатов анализа на различные состояния топлива.
77. ISO 7404-3:2009 Методи петрографічного аналізу вугілля – Частина 3: Метод визначення групового складу мацералів.
78. ISO 7404-5:2009 Методи петрографічного аналізу вугілля – Частина 5: Метод мікроскопічного визначення коефіцієнта відбиття вітриніту.
79. ISO 18894:2018 Кокс – визначення індексу реакційної здатності коксу (CRI) та міцності коксу після реакції (CSR).
80. ISO 1953:2015 Кам'яне вугілля – Аналіз крупності за допомогою просіювання.
81. ISO 5074:2015 Кам'яне вугілля – визначення індексу подрібнюваності за Хардгроувом.
82. ДСТУ 7722:2015 Вугілля кам'яне. Метод визначення пластометричних показників.
83. ДСТУ 9045:2020 Паливо тверде. Метод визначення хімічного складу золи.
84. ДСТУ 8831:2019 Кокс. Метод визначення питомого електричного опору кам'яновугільного коксового порошку.
85. Miroshnichenko D.V., Saienko N., Popov Y., Demidov D., Nikolaichuk Y.V. Preparation of oxidized coal. *Petroleum and Coal*. 2018, 60 (1). PP. 113–119.
86. Bannikov L.P., Miroshnichenko D.V., Nesterenko S.V., Balaeva Y.S., Fatenko S.V. Influence of small coal particles in coking batch on coal-tar quality. *Coke and Chemistry*. 2019; 62 (3). PP. 95–102.
87. Danilov A.B., Verdibozhenko G.S., Drozdник I.D., Miroshnichenko D.V., Kaftan Y.S., Golovko M.B. Predicting the yield of coke-

plant products on the basis of petrographic analysis. *Coke and Chemistry*. 2012; 55 (11). PP. 419–422.

88. Khaidukov V. P, Antsiferov A. A. Production and use of ferruginous lime. *Steel*. 2011, №10. PP. 834–837

89. Федоров Н.Н., Катрушенко В.А. Комплексна оцінка властивостей вуглецевмісних протипригарних добавок для піщано-бентонітових формувальних сумішей. Литвометалургія. *Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні»*. Київ, НТУУ «КПІ», 2013. С. 110–111.

90. Мірошніченко Д.В., Шульга І.В., Білець Д.Ю., Сінкевіч І.В. Методи контролю якості твердих вуглецевих матеріалів. Посібник. Харків-Тернопіль: НТУ «ХПІ». Видавництво «Крок». 2022. 212 с.

91. Barsky V., Vlasov G., Rudnitsky A. Composition and structure of coal organic mass. 3. dynamics of coal chemical structure during metamorphism. *Chemistry and Chemical Technology*. 2011,5 (3).

92. Pyshyev S., Zbykovskyy Y., Shvets I., Miroshnichenko D., Kravchenko, S.; Stelmachenko S., Demchuk Y., Vytrykush N. Modeling of Coke Distribution in a Dry Quenching Zon. *ACS Omega*. 2023, 8, 22. PP. 19464–19473. DOI:10.1021/acsomega.3c00747

93. Pyshyev S., Prysiaznyi Y., Miroshnichenko D., Bilushchak H., Pyshyeva R. Desulphurization and Usage of Medium-Metamorphized Black Coal. 1. Determination of the Optimal Conditions for Oxidative Desulphurization. *Chemistry and Chemical Technology*. 2014, 8 (2). DOI:10.23939/chcht08.02.225

94. Flores B. D., Flores I. V., Guerrero A., Orellana D. R., Pohlmann J. G., Díez M. A., Borrego A. G., Osório E., Vilela A. C. F. On the reduction behavior, structural and mechanical features of iron ore-carbon briquettes. *Fuel Processing Technology*. 2017, 155. PP. 238–245. DOI:10.1016/j.fuproc.2016.07.004

Наукове видання

СОЛОВЙОВ Євген Леонідович
МІРОШНИЧЕНКО Денис Вікторович

**ФОРМУВАННЯ ПИТОМОГО ЕЛЕКТРООПОРУ ДОМЕННОГО
КОКСУ ПІД ВПЛИВОМ СИРОВИННИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ
ЧИННИКІВ ЙОГО ВИРОБНИЦТВА**

Відповідальний за випуск Соловйов Є.Л.

В авторській редакції

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

Електронне видання