



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **116026** (13) **C2**  
(51) МПК (2017.01)  
**G01N 3/56** (2006.01)  
**G01N 25/20** (2006.01)  
**C10B 57/00**

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

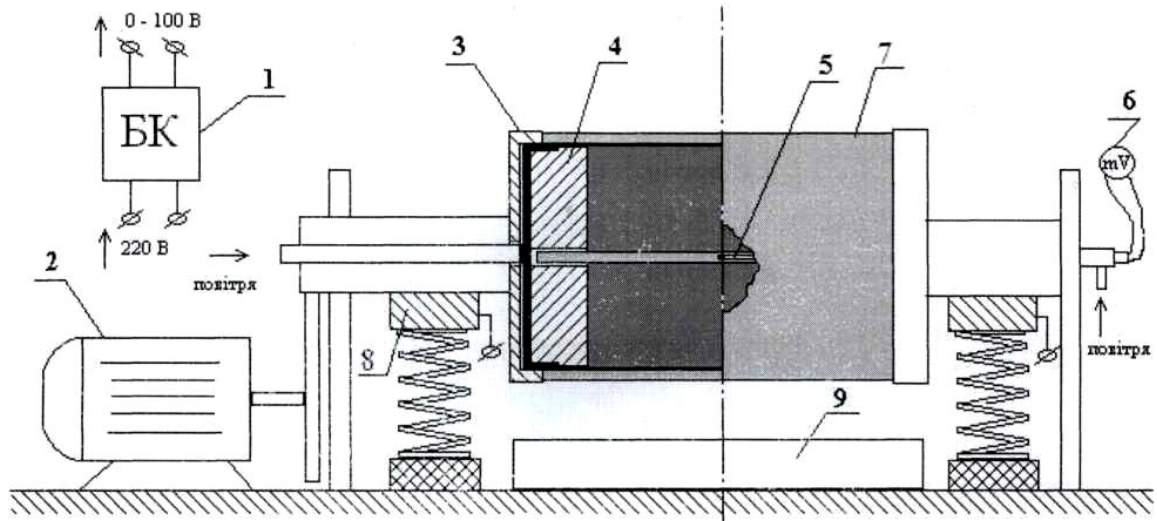
<p>(21) Номер заявки: <b>а 2016 01225</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>12.02.2016</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>25.01.2018</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: <b>10.03.2017, Бюл.№ 5</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.01.2018, Бюл.№ 2</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Трегубов Дмитро Георгійович (UA), Тарахно Олена Віталіївна (UA), Жернокльов Костянтин Владиславович (UA), Оржиховський Денис Сергійович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ,</b> вул. Чернишевського, 94, м. Харків, 61023 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Некоторые аспекты методики определения реакционной способности и термомеханических свойств кокса/ Д.В. Мирошниченко, Д.Г. Трегубов и др. // УглеХимический журнал. – 2004.- №1-2. С.28-33 Застосування методу термічного випробування матеріалів у обертовій камері/ Д.Г.Трегубов // Проблемы пожарной безопасности: сборник научных трудов. - 2013.–Выпуск 34. – С.161-166 UA 82249 U, 25.07.2013 UA 7764 A, 26.12.1995 UA 98931 U, 12.05.2015 SU 1157062 A, 23.05.1985 SU 63769 A1, 30.06.1944 JPS 59120691 A, 12.07.1984 CN 103512820 A, 15.01.2014 CN 104297282 A, 21.01.2015</p>
---	--

**UA 116026 C2**

**(54) СПОСІБ ТЕРМОМЕХАНОХІМІЧНОЇ ОЦІНКИ ЯКОСТІ КОКСУ**

**(57) Реферат:**

Винахід належить до способів термомеханохімічної оцінки якості коксу. Спосіб термомеханохімічної оцінки якості коксу полягає у тому, що кокси фракції 6-10 мм випробують у повітряному середовищі в умовах електроконтактного нагріву шляхом витримування в ізотермічних умовах протягом 40 хв. в барабані, який обертається зі швидкістю обертання 30 об.·хв.<sup>-1</sup>, та визначають якість коксу. Згідно з винаходом, випробування проводять за температури 670 °С у термоізолюваному термостійкому барабані. При цьому методом компенсації електричної потужності реєструють теплоту хімічної реакції, визначають середню масу проби коксу, за якими визначають показник якості коксу - реакційну здатність коксу. Винахід забезпечує підвищення чутливості та об'єктивності термомеханохімічної оцінки якості коксу.



Фіг.

Винахід належить до способів визначення реакційної здатності шляхом калориметрії та дослідження опору стиранню твердих карбонізованих матеріалів і може бути використаний для оцінки якості коксів.

За методикою [1] проводять випробування коксу на міцність для фракції більше за 20 мм і масою наважки 50 кг (вихідна маса коксу для утворення даної проби - 200 кг). Після 100 обертів зі швидкістю 25 об.·хв.<sup>-1</sup> в умовах навколишнього середовища визначають утворення фракцій більше за 25 мм та менше за 10 мм. Але ці показники більшою мірою характеризують здатність коксу протистояти руйнуванню при транспортуванні, ніж моделюють умови у доменній печі; також за цим методом не визначають реакційну здатність коксу.

Окремо реакційну здатність коксу визначають у трубчатій печі для проби фракції 1-3 мм масою 7-10 грамів за температури 1000 °С в атмосфері CO<sub>2</sub> за ступенем перетворення газу-агенту [2]. Але за цим методом не визначають міцності коксу; у досліді спостерігається нерівномірний нагрів та неізотермічні умови; для високореакційних коксів за умовами випробування спостерігається великий угар, що знижує достовірність отриманих результатів.

Найбільш відомий метод, закріплений як міжнародний стандарт [3, 4], відповідно до якого послідовним випробуванням - хімічним, термічним та механічним - підлягає наважка коксу фракції 19-22 мм масою 200 г. Індекс реакційної здатності кускового коксу CRI визначають за ступенем його угару після витримування в печі за температури 1100 °С в атмосфері CO<sub>2</sub> протягом 2 годин. Залишок коксу після реакції з CO<sub>2</sub> випробують у барабані за швидкості обертання 20 об.·хв.<sup>-1</sup> протягом 30 хв. і визначають міцність коксу після реакції CSR та показник стираності розсівом коксу на ситах 10 та 0,5 мм. Недоліком такого аналізу є те, що методика створює відокремлений вплив на кокс окислювальних умов, температури та механічних навантажень, тому не повністю моделюються умови, в яких знаходиться кокс у доменному процесі; підготовка проб коксу за принципом однакових мас призводить до випробування різної кількості частинок коксу, відмінності у реакційній поверхні і поверхні стирання.

Використання для визначення якості коксу спектрометрії ЯМР-1H запропоновано у методі [5], за яким досліджують роздрібнену порошкоподібну пробу. Пробу очищують від феромагнітних часток та розташовують в ампулу релаксометра, визначають відсоток водню біля ароматичного та алкільного карбону. За співвідношенням отриманих показників визначають міцність металургійного коксу. Недоліками даного методу є те, що він потребує складної підготовки проби та високотехнологічного устаткування для проведення аналізу, стан та властивості речовини, яка вимірюється, відрізняються від відповідних параметрів кускового коксу, що впливає на результат аналізу; реакційна здатність не реєструється.

Прототипом і найбільш близьким технічним рішенням до винаходу, що заявляється, є електротермічний метод [6, 7], за яким кокси фракції 6-10 мм із масою проби 200 г або 380 см<sup>3</sup> (до 70 % об'єму барабана) випробують в умовах електроконтактного нагріву шляхом витримування в ізотермічних умовах за температури 590-640 °С (в різних дослідях) протягом 45 хв. зі швидкістю обертання перфорованого барабана 30 об.·хв.<sup>-1</sup> та за умови подачі повітря з витратою 20-25 л·хв.<sup>-1</sup>. За результатами протікання окислювально-відновних реакцій та механічних навантажень в умовах досліді визначають термомеханічну міцність (за зменшенням маси проби), реакційну здатність (за ступенем газифікації маси проби) та інтенсивність стирання коксу (за утворенням фракції "-1" мм). Але цей метод визначає вказані показники з похибкою, оскільки: виніс дрібних часток коксу потоком повітря змінює отримуваний значення; висів коксу у досліді зменшує випробувану масу; показник "ступінь газифікації" (угар) лише опосередковано враховує реакційну здатність коксу, не враховує виніс коксу та неповноту протікання реакцій.

В основу винаходу поставлено задачу спрощення процесу оцінки реакційної здатності з використанням способу компенсації електричної потужності, підвищення чутливості та об'єктивності аналізу термомеханохімічної оцінки якості.

Поставлена задача вирішується тим, що термомеханічне випробування проводиться в одну стадію в умовах ізотермічної витримки зернистої проби коксу в обертовому барабані у повітряному середовищі за температури 670 °С та за результатами досліді визначають робочу теплоту хімічної реакції методом компенсації електричної потужності, реєструють зміну об'єму та маси наважки в досліді, а також утворення фракції "-1" мм за відсутності висіву в процесі досліді.

На кресл. наведена схема приладу для оцінки якості коксу, де: 1 - блок електроживлення; 2 - електродвигун для обертання реактора; 3 - реактор барабанного типу; 4 - графітові електроди реактора; 5 - термopара; 6 - мілівольтметр для вимірювання температури; 6 - термоізолюваний термостійкий магнетитовий корпус барабана; 8 - графітовий контакт ковзання; 9 - піддон для проби.

Спосіб, що пропонується, реалізується наступним чином.

Головною частиною приладу термомеханічного випробування (креслення) є реактор - термостійкий барабан 3, який обертається зі швидкістю 30 об.хв.<sup>-1</sup>, чим забезпечується рівномірність нагріву робочого об'єму, рівномірність контакту часток вимірюваного матеріалу з повітрям, рівномірність електроконтактного режиму нагріву, наявність достатнього шляху осипання. Електроживлення від блока 1 подається на нерухомі графітові електроди 4 через трубчатий шинопровід, який водночас застосовується для подачі повітря в реактор.

Подрібнений матеріал фракції 6-10 мм і з об'ємом проби 380 см<sup>3</sup> завантажується у реакційну камеру 3, кресл., виконану як термостійкий неструмопровідний барабан 3 об'ємом 500 см<sup>3</sup> без щілин для висіву. Нагрів робочого об'єму за рахунок дисипації електричної енергії підвищує чутливість способу вимірювання. Нагрів здійснюється з постійною швидкістю, починаючи з температури навколишнього середовища. Вихід на температурний режим вимірювання 670 °С здійснюється зі швидкістю нагріву 5 °С·с<sup>-1</sup>, що забезпечується управлінням потужністю електроживлення. Температурний режим досліду 670 °С забезпечує інтенсивніші протікання реакції й стирання коксу, ніж в аналогу, та підтримується протягом 40 хв. Мала інтенсивність подачі повітря - 6 л·хв<sup>-1</sup>, що близько до стехіометричного співвідношення, зменшує втрати тепла, збільшує час контакту часток коксу з повітрям, зменшує виніс дрібних часток карбону з потоком. Відсутність висіву з барабана збільшує кількість виходу фракції "-1" мм та показник стирання, а також дозволяє приймати дрібним фракціям участь у реакції з повітрям.

Головною відмінністю такого аналізу є те, що головним параметром вимірювання є кількість спожитої електроенергії, за яким визначається компенсована кількість енергії тепловиділенням реакції коксу з киснем повітря. Тепловиділення реакції пропорційно реакційній здатності коксу, а тому точніше відображає цей параметр.

Проба готується за принципом рівних об'ємів у кількості 380 см<sup>3</sup>, як 76 % від об'єму барабана для забезпечення однакових: кількості часток та контактів між ними при терті, шляху стирання при пересипанні, площі реакційної поверхні. Неповне завантаження та наявність обертання реакційної камери необхідні для поновлення перехідних електричних контактів між частками коксу, підтримання стаціонарного температурного режиму та створення умов для ефективного пересипання та стирання. Не можна регламентувати, як в аналогу, об'єм проби менше ніж 76 % від об'єму барабана, оскільки для високореакційних коксів значне зменшення об'єму проби призведе до неадекватного вимірювання температури, оскільки термопара розташована по осі барабана.

Визначення реакційної здатності, термомеханічної міцності та інтенсивності стирання коксу проводиться наступним чином.

Оцінку реакційної здатності коксу проводять за порівнянням робочої теплоти хімічної реакції в умовах досліду. Головним вимірюваним показником способу оцінки якості коксу, що заявляється, є кількість компенсованої електричної енергії тепловиділенням у досліді за порівнянням з еталонним дослідом. Отримане значення тепловиділення перераховують на одиницю середньої маси проби і отримують параметр еквівалентний реакційній здатності коксу - кількість енергії, що виділяється з 1 кг проби за температури досліду:

де  $Q_{xp}$  - реакційна здатність коксу (робоча теплота хімічної реакції), кДж·кг<sup>-1</sup>;

$q$  - тепловиділення у досліді, кДж;

$m_{сер}$  - середня маса проби у досліді, кг.

На відміну від прототипу це дозволяє фіксувати не масу коксу, що прореагувала з невідомим ступенем конверсії, а повноту протікання реакції.

Термомеханічну міцність, як і за прототипом, визначають по відношенню маси фракції "+1" мм до вихідної маси коксу. Інтенсивність стирання визначають як відношення маси фракції "-1" мм до вихідної маси коксу.

Додатковим показником міцності коксу є відносний об'єм проби після досліду: чим більший кінцевий об'єм проби за інших однакових показників якості, тим більша термомеханічна міцність коксового каркаса, тим більша фільтруюча здатність коксу у доменному процесі.

Додатковим показником реакційної здатності є час нагріву до температури 670 °С проби за постійної потужності електроживлення процесу нагріву проби: чим цей час менший, тим більша реакційна здатність коксу.

Абсолютну якість лабораторних коксів визначають за наведеною вище методикою. Відносну якість лабораторних коксів вимірюють за температури 580 °С, що водночас дозволяє для

відповідної шихти спрогнозувати параметри якості промислового коксу за абсолютним значенням.

Застосування запропонованого "Способу термомеханохімічної оцінки якості коксу" дозволяє комплексно оцінити термомеханохімічну якість коксу в одну стадію шляхом визначення за новим принципом показника реакційної здатності коксу з високою чутливістю вимірювання, що підтримується введенням додаткових показників: зменшення об'єму проби в досліді та час нагріву проби та стандартних (термомеханічна міцність та інтенсивність стирання). Спосіб також дозволяє визначити робочу теплотворну здатність коксу в умовах досліду, спростити процес аналізу реакційної здатності коксу.

Джерела інформації:

1. Кокс з розміром кусків 20 мм та більше. Визначення механічної міцності: ДСТУ 2206-93: 1993.- [Від 1994-07-01]. -К.: Держстандарт України, 1994. - 12 с.

2. Кокс каменноугольный. Метод определения реакционной способности: ГОСТ 10089-89: 1989. - [Від 30.08.1989]. -М.: ГК СССР по ст., 1990. - 14 с.

3. Vebo K. Improvement of CSR estimation modelin coke quality control system/ Vebo K., Капо Н., Chikata T., Kashiwara Y.// Proc. 4-th Europ. Coke and Ironmaking Congr. - Paris: 2000. - v.2. - Sess. 22. - P. 1-8.

4. Кокс. Метод визначення індексу реакційної здатності коксу (CRI) і міцності залишку коксу після реакції (CSR) (ISO 18894:2006, MOD): ДСТУ 4703:2006. -К.: Держстандарт України, 2006. - 12 с.

5. Пат. 2368891 Россия, МПК GO IN 24/08. К методике определения реакционной способности коксов/ Гюльмалиев А.М., Калабин Г.А., Карунова Е.В. и др. - заяв. и патентообл.: Гюльмалиев А.М. и др... - u2013 01866; заяв. № 2008114407/28, 16.04.2008; опубл. 27.09.2009.

6. А.с. 1651546 СССР, кл. МКИ C10B 57/00. Способ определения прочности кокса и устройство для его осуществления/ Слободской С.А., Скляр М.Г.; заявитель УХИН, 18.09.91; опубл. 20.12.91, Бюл. № 19.

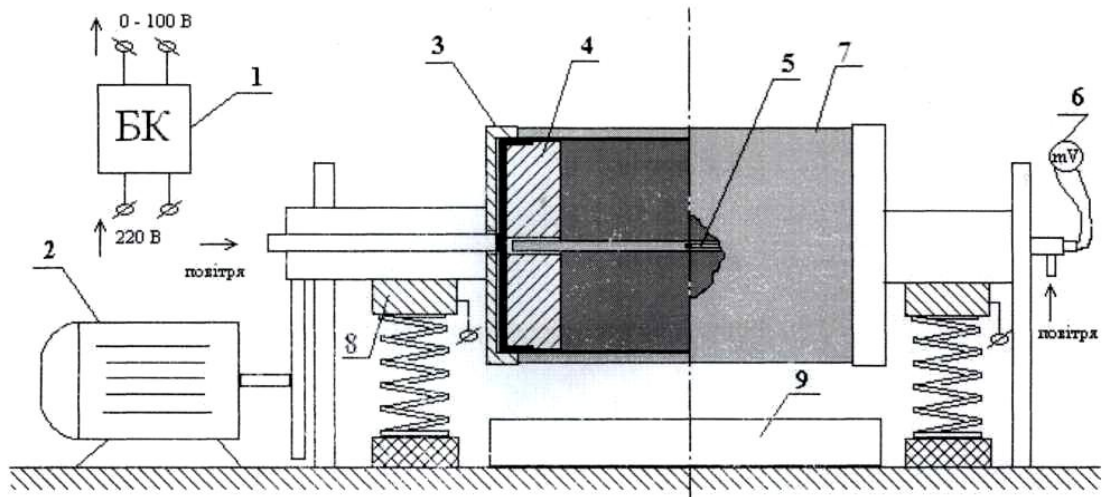
7. Мирошниченко Д.В. Термомеханохимическая оценка качества кокса/ Д.В. Мирошниченко, М.Л. Улановский, Д.Г. Трегубов// Кокс и химия. -М.: Металургиздат, 2004. - № 11. - С. 14-19.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб термомеханохімічної оцінки якості коксу, який полягає у тому, що кокси фракції 6-10 мм випробують у повітряному середовищі в умовах електроконтактного нагріву шляхом витримання в ізотермічних умовах протягом 40 хв. в барабані, який обертається зі швидкістю обертання 30 об.хв.<sup>-1</sup>, та визначають якість коксу, який **відрізняється** тим, що випробування проводять за температури 670 °С у термоізолюваному термостійкому барабані та методом компенсації електричної потужності реєструють теплоту хімічної реакції, а також визначають середню масу проби коксу, за якими визначають показник якості коксу - реакційну здатність коксу.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що інтенсивність подачі повітря в барабан становить 6 л·хв.<sup>-1</sup>, а пробу відбирають за об'ємом, що становить 76 % від об'єму барабана.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як додатковий показник реакційної здатності використовують час нагріву проби коксу до температури займання за постійної потужності нагріву, а як показник міцності коксу використовують відносний об'єм проби після досліду.



---

Комп'ютерна верстка В. Мацело

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601