

Ташполотов Ы.

Разработка технологии коксования углей Узгенского бассейна

Аннотация

Применение каменного угля Узгенского бассейна в качестве технологического сырья (кокса) для металлургической и химической отрасли и получения на их основе резино-технических материалов и изделий является перспективным направлением и актуальной задачей в современных условиях Кыргызской Республики.

В отчетном периоде исследованы процессы коксования каменного угля Маймакского участка Узгенского бассейна и определены их физико-механические и химические свойства, изучена обогащения каменного угля, а также для получения кокса создана малогабаритная опытная коксовая установка. Полученный кокс передан для испытания в качестве технологического топлива в ОсОО Даут (Рембыттехника г Ош).

Исследовано также возможность использования кокса в качестве заменителя активного наполнителя (сажи) при получении резино-технических изделий и материалов.

Практическая ценность работы.

Разработанные технологии получения кокса из углей Узгенского каменноугольного бассейна являются основой получения кокса с заданными технологическими параметрами. Совокупность результатов теоретических и экспериментальных исследований и разработанные и совершенствованные методы коксования углей дают возможность оптимизации технологического процесса коксования угля.

При этом одним из крупных потребителей кокса являются литейное производство. Среди других потребителей кокса в черной металлургии являются производство огнеупоров, графитовых углеродов и извести. При выплавке цинка и меди, в производстве свинца и др. в качестве восстановителя также применяют в основном доменный кокс. Перечисленные направления использования кокса свидетельствуют о важности разработки технологии получения кокса на основе углей юга Кыргызстана и значительной роли кокса для развития отдельных отраслей промышленности.

Введение

В последние годы в Кыргызской Республике и за рубежом ведутся интенсивные исследования в области эффективных методов комплексной переработки углей с целью получения различных химических продуктов, твердых и синтетических жидких топлив. В ближайшей перспективе основная потребность в сырье для технологических целей будет покрываться за счет угля, так как запасы природного газа и нефти ограничены. Ограниченные запасы нефти и природного газа вызвали необходимость создания технических средств и устройств для получения газа, синтетических и твердых (кокс) топлив из твердых горючих ископаемых.

В соответствии с Правительственной энергетической программой Кыргызской Республики до 2005 года Постановление Правительства КР №353 от 16.07 2001 г. развития угольной промышленности возможности добычи угля составляет в 2005 году 1635,0 тыс. тонн. Однако, такие объемы не смогут покрыть всю потребность Республики в угле, поэтому будет необходимо импортировать 1650,0 тыс. тонн угля в 2005 году. Общие геологические запасы углей в КР по оценке 1968 года определяются в 33 млрд. т., из них учтенные составляют 3900 млн. тонн и прогнозные 2900 млрд. т. [1,2]. Таким образом, Кыргызстан принадлежит к числу стран, запасы угля в которых могут, обеспечит углепотребление на многие столетия.

Уголь можно перерабатывать в зависимости от желания в жидкое, газообразное и твердое топливо гидрогенизацией, газификацией, коксованием и полукоксованием. С экономической точки зрения *превращение каменных углей в кокс весьма целесообразно*, так как относительная ценность килограмма углерода в коксе в 1,5 раза выше, чем в угле. Отметим также, что относительная ценность химических продуктов коксования намного превышает ценность угля. Учитывая сказанное, обоснованно можно заключить, что ***коксование – один из эффективнейших способов переработки ископаемых каменных углей***[2,4-7].

Между тем, в странах с развитой коксохимической промышленностью, интенсивно продолжались исследования, как по совершенствованию существующего процесса коксования, так и по созданию новой техники и технологии коксового производства. В последнее десятилетие на передовые позиции вышли Германия, Япония, США, Англия, Россия и Украина. Появилось большое количество новых разработок по подготовке углей к коксованию, новым конструкциям коксовых агрегатов большой единичной мощности, процессам подготовки кокса к доменной плавке, автоматизации и механизации производственных процессов, созданию новых непрерывных, экологически чистых технологий техники производства кокса.

Необходимость развития научных основ коксования с целью совершенствования и технического перевооружения коксового производства диктуется повышенными требованиями потребителей к коксу.

По прогнозам Международного института черной металлургии (г. Брюссель) доменный процесс в ближайшие десятилетия остается основной технологией получения чугуна, причем систематически ведутся работы по его интенсификации и повышению экономичности путем применения повышенной температуры дутья, восстановительных газов, пылеугольного топлива и др. В связи с этим значительно возрастает роль кокса, особенно по прочности и крупности, для обеспечения необходимых условий ведения технологического процесса. Поэтому перед учеными и коксохимической промышленностью поставлена весьма трудная и сложная задача, от решения которой в большой мере зависит дальнейший прогресс в черной металлургии - разработать и осуществить рациональную систему развития техники и технологии производства, обеспечивающую получение высококачественного кокса в достаточном количестве.

Решение этой задачи в условиях рыночных экономических отношений в Кыргызской Республике осложняется неблагоприятным развитием сырьевой угольной базы и значительным отставанием обновления физически и морально устаревшего оборудования в угольной отрасли. При этом, как известно, сырьевая база по группам хорошо коксующихся и определяющих спекаемость углей при существующей технологии, не отвечает требованиям.

Среди многих проблем, стоящих перед человечеством в начале нового тысячелетия, важное место занимает проблемы энергетические и экологические. И те и другие имеют прямое отношение к технологии угля. Уголь, запасы которого существенно превышают запасы других видов органического топлива, в наступающем XXI столетии будет играть важную роль с одной стороны как энергетическое сырье, с другой стороны как химическое сырье, являющееся практически неисчерпаемым источником и для органического синтеза, и для извлечения из него различных минеральных компонентов.

В тоже время природный уголь - один из самых грязных видов топлива, так как неизбежно содержит большое количество потенциально опасных для окружающей среды соединений. Поэтому неквалифицированное использование угля, как в энергетике, так и в химической промышленности, может приводить к существенному загрязнению окружающей среды.

Перечисленные причины вызывают в настоящее время во всем мире повышенный интерес к технологии переработки угля, к научным и инженерным основам создания экологически чистых угольных технологий.

Пиролиз углей - это один из основных процессов в технологии их переработки и, в частности, получение продуктов полукоксования и коксования. Имеющие данные по пиролизу углей [2,4-7] показывают, что наряду с общими закономерностями пиролиза различных типов угля существует высокий уровень специфичности процесса, который определяется природой угля, стадией его метаморфизма, условиями и длительностью хранения, влажностью и рядом других факторов.

Известно, что неизотермический пиролиз угля включает три основные стадии:

- Десорбцию влаги и газов;
- Сублимацию труднолетучих компонентов угля;
- Образование летучих продуктов за счет термического разложения конденсированных компонентов угля, а также взаимодействие органической и минеральной составляющих углей.

Анализ литературы [2,4-7] по пиролизу углей показывает дефицит исследований кинетических закономерностей пиролиза углей.

Исследование активационных параметров процесса пиролиза углей и их учет совместно с данными по образующимся продуктам позволяет создание корректных моделей пиролиза углей. Таким образом, разработка технологии термической переработки угля для получения кокса на основе газовых и других слабоспекающихся и неспекающихся углей, установление оптимальных режимов процесса коксования, обеспечивающего получение качественного кокса (полукокса) *является важнейшей задачей*. Для управления этими процессами необходимо полностью знать все детали механизма коксования. Поэтому задача исследования сводится к теоретическому и экспериментальному изучению физико-технической и химико-технологической основы микроскопических реакций процесса коксования в целом.

Исследование процесса и создание новых методов коксования, таким образом, вызвано необходимостью получения высококачественного кокса из дешевых и недефицитных углей. В зависимости от применяемой технологической схемы, полученный кокс существенно отличается по прочности, термической устойчивости, пористости и реакционной способности. Этими свойствами определяется область его применения. Известные данные [4-7], показывают, что свойства кокса зависят не только от состава и строения углей, но в еще большей мере от условий их термической переработки. Термические превращения и свойства угольной массы зависят также от степени дисперсности углей.

Общеизвестно также, что ухудшение качества углей приводит к дополнительным затратам и большим потерям в сфере их использования. Вместе с тем их добыча сопровождается ухудшением главных качественных признаков угля: зольности, влажности и гранулометрического состава.

Наличие золы в технологическом топливе требует большого расхода кокса на производство, например чугуна и отрицательно влияет на производительность доменных печей, снижает КПД топливо использующих агрегатов и вызывает преждевременный износ некоторых узлов оборудования.

Практикой показано, что для коксования могут применяться угли почти с любым количеством минеральных примесей, если в процессе обогащения зольность их может быть доведена до кондиционного уровня.

Снижение зольности углей способствует улучшению петрографического состава углей и их коксуемости. Исследования углей различных месторождений юга Кыргызстана о петрографическом составе и структурно-химических преобразованиях органической массы в процессе коксования [1-

2] показали, что по мере снижения зольности улучшаются коксующесть и физико-механические свойства кокса, что, по-видимому, связано с процессом конденсации за счет валентных связей, освобождающихся при дегидрировании, отщеплении боковых групп и разрушении части гетероциклов. Этот процесс сопровождается интенсивным выделением водорода, увеличением скорости усадки материала и выделением тепла.

Большое влияние на качество кокса оказывают условия подготовки угольной шихты (гранулометрический состав, насыпная плотность, влажность и др.), поэтому правильный выбор этих условий возможен лишь на основе данных теории процесса коксования.

Главные закономерности полупромышленного коксования обусловлены возникновением в коксующей массе нестационарного температурного поля и подвижных пластических слоев [3]. Поэтому, технический и технологический прогресс в области коксования углей, может быть, достигнут лишь на основе глубоко разработанной теории термической их обработки обобщающий опыт научных и практических исследований.

В этой связи изыскание возможностей увеличения объемов производства, повышения качества сортового топлива с неуклонным расширением сырьевой базы коксования путем совершенствования существующей технологии и создания новых высокоинтенсивных методов термической переработки углей остается *актуальной задачей*.

Сырьевая база. Южный Кыргызстан располагает большими запасами каменных углей необходимых для организации производства кокса в промышленных масштабах. Наиболее доступным месторождением для этих целей является Узгенский каменноугольный бассейн располагающиеся разведанными запасами каменного угля в объеме 1,3 млрд. тонн [1]. При этом Узгенский бассейн на современной стадии изученности следует рассматривать, как один из крупнейших в Центральной Азии сырьевых источников коксующихся углей, которые могут найти широкое применение в перспективе в народном хозяйстве Кыргызской Республики для получения наряду с коксом ценных химических веществ, в том числе моторного топлива и горючих газов.

Узгенский бассейн объединяет ряд месторождений каменного угля, которые размещены в области стыка Ферганского и Алайского хребтов Тянь-Шаня. Административно данный угольный бассейн относится к Узгенскому и Сузакскому районам Ошской и Джалалабадской области. Площадь бассейна составляет порядка 3000 км², при протяженности угленосных отложений с севера-запада на юго-восток по ширине 45 км.

По геолого-тектоническим признакам в Узгенском бассейне можно выделить три угленосные районы: Кок-Кия – Яссинский, Кок-Янгакский, Алдиярский.

Кок-Кия – Яссинский угленосный район, находится в восточной части Ферганского хребта и является самым крупным в бассейне.

Кок-Янгакский угленосный район в административном отношении принадлежит Сузакскому району.

Альдьярский угленосный район находится в горах Альдыяр, на правом берегу реки Куршаб (общая площадь 40 км²).

Глава I.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

В производстве синтетических жидких и газообразных топлив из твердых горючих ископаемых используется ряд методов высокотемпературной переработки последних без доступа воздуха (пиролиз)[2-7] или в присутствии окислителей (газификация)[2,5]. Эти варианты позволяют получать жидкие фракции (смолы) и газовые смеси, путем разделения и очистки которых можно получить товарные продукты либо использовать их в качестве сырья для синтеза моторных топлив и органических продуктов. В настоящей главе рассматриваются теоретические основы и технологическое оформление указанных процессов[2-7].

1.1. Коксование твердых топлив

Коксованием называется метод термической переработки преимущественно каменных углей, заключающийся в их нагревании без доступа воздуха до 1000—1100°С, в результате чего топливо разлагается с образованием летучих продуктов и твердого остатка — кокса[2-5].

Целевым продуктом этого процесса является кокс, используемый главным образом в металлургической промышленности. По этой причине установки по производству кокса (коксовые батареи) часто включают в состав металлургических заводов, а для обогрева коксовых печей применяют низкокалорийный доменный газ, получаемый в качестве побочного продукта в доменном процессе. Расход кокса достигает 0,8 т на 1 т чугуна. В этом процессе кокс выполняет функцию топлива и одновременно является источником оксида углерода, который восстанавливает железо из руды. Наряду с этим кокс можно использовать в качестве генераторного топлива для.

Кокс характеризуется следующими основными показателями: истинная плотность 1800—1950 кг/м³, насыпная плотность 400—500 кг/м³, пористость 49—53%, выход летучих (на горючую массу) 0,7—1,2%, содержание углерода не менее 96,5%, влажность не более 5%, зольность 10—11%, содержание серы 1—2%, теплота сгорания 32 000 кДж/кг.

Наряду с коксом, выход которого составляет 70—80%, образуются летучие продукты. При их охлаждении и разделении получают надсмольную аммиачную воду (или сульфат аммония), смолу, обогащенную ароматическими углеводородами, и высококалорийный топливный газ.

В качестве примера ниже приведём материальный баланс коксования (в %) одного из видов углей. Количество сухой угольной шихты (приход) 100,0[4,5].

№ п/п	Наименование продуктов (выход)	Содержание, в %
1	кокс сухой	78,0
2	бензол	1,0
3	аммиак	0,3
4	коксовый газ сухой	16,0
5	пирогенетическая влага	1,2
Итого:		100,0

Большие масштабы металлургической промышленности и соответствующие мощности по выработке кокса, обуславливают получение значительных количеств побочных продуктов коксования, исчисляемых сотнями тысяч тонн в год. Вследствие этого приблизительно до середины XXв. коксохимия была основным поставщиком сырья для крупнотоннажного тяжелого и тонкого органического синтеза. В настоящее время коксохимия в этом отношении заметно уступает нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, но, тем не менее, вклад коксохимических продуктов в сырьевую базу производства пластмасс, химических волокон, синтетических каучуков, красителей и других продуктов достаточно велик.

Следует подчеркнуть, что полукоксование и коксование — практически единственные процессы, позволяющие получать такое остродефицитное сырье, как крезолы, ксиленолы, резорцин и пирокатехин, производство которых на основе нефти пока не организовано в промышленных масштабах.

1.2. Теоретические основы процесса коксования

При нагревании без доступа воздуха любые твердые топлива претерпевают примерно одни и те же изменения. Для молодых топлив с низкой степенью углефикации (торф, бурые угли) наибольшие превращения протекают при температурах ниже 550—600°С, поэтому они подвергаются только полукоксованию. Каменный уголь направляют на высокотемпературную переработку — коксование. Из-за более низкого содержания кислорода в каменных углях количества продуктов, выделяющиеся из них на начальной стадии процесса, меньше, чем из торфа или бурого угля. Кроме того, отличительной особенностью многих каменных углей является переход их органической массы в пластическое состояние при 350—450°С[4-6].

Коксование обычно осуществляют с внешним подводом тепла, поэтому все описываемые ниже процессы, начинаясь у стенок коксовой камеры, постепенно захватывают и зоны у ее центра. При нагревании угля до 200°C вначале происходит испарение влаги и удаление растворенных в угле газов, состоящих в основном из метана и азота. За счет отщепления гидроксильных и карбоксильных групп в газовой фазе появляется некоторое количество оксида и диоксида углерода, а также пары пирогенетической воды. При последующем нагревании до 300°C разложение угольного вещества несколько интенсифицируется (о чем свидетельствует образование небольших количеств водорода и метана), однако существенной потери массы еще не наблюдается.

Температурный диапазон 350—450°C характеризуется изменением агрегатного состояния угля: из сыпучего он переходит в пластическое (тестоподобное) за счет того, что начинается выделение смолы. В результате термической деструкции органической массы спекающихся углей вначале образуется жидкая пленка на поверхности угольных частичек, которые как бы оплавляются. Затем происходит размягчение зерен, появляется пластический слой, толщина которого определяется свойствами угля и равна 15—30 мм. Пластическая масса представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из газообразной, жидкой и твердой фаз. Вначале она имеет высокую вязкость и достаточно хорошую газопроницаемость. По мере повышения температуры возрастает количество жидкой фазы, уменьшается вязкость пластической массы, а свободные промежутки между твердыми частицами сокращаются, в результате чего увеличивается сопротивление эвакуации газообразных продуктов. Вследствие этого возникает внутреннее давление, приводящее к вспучиванию среды.

При дальнейшем повышении температуры до 500—550°C происходит резкое уменьшение массы угля и бурное выделение газа и смолы. При этом одновременно протекают вторичные реакции термического разложения компонентов смолы, за счет которых конечные продукты обогащаются наиболее термически стабильными соединениями (водородом, метаном, ароматическими углеводородами). В результате реакций полимеризации и поликонденсации продуктов разложения происходит накопление твердой фазы в пластической массе, вновь возрастают ее вязкость и газопроницаемость, и начинает формироваться жесткая структура полукокса. Постепенно жидкая фаза исчезает, а твердый остаток представляет собой полукокс.

При последующем увеличении температуры до 900—1000°C протекают термохимические превращения в твердой фазе, соответствующие переходу полукоксострой структуры в коксовую. Твердый остаток уплотняется, увеличивается его прочность и уменьшается объем — происходит усадка. Благодаря этому «коксовый пирог» отделяется от стенок камеры, что облегчает его выгрузку.

Вследствие небольшой теплопроводности угольной шихты [от 0,75 до 0,8 Дж/(м·ч·К) или $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К)] температура в центре камеры заметно

ниже, чем у стенок[3,4]. Она выравнивается лишь через 13—14 ч. В соответствии с динамикой прогрева шихты в ней протекают описанные выше процессы. К концу коксования оба пластических слоя, перемещающиеся от стенок, соединяются в центре камеры, образуя шов, по которому «коксовый пирог» при выгрузке из печи распадается на две примерно равные части.

Большинство реакций вторичного превращения паров смолы происходит в подсводовом пространстве, над поверхностью раскаленного кокса. Оптимальные условия образования ценных побочных продуктов, получаемых при коксовании: температура 700—720°C, время пребывания паров смолы в подсводовом пространстве ~40 с.

К числу основных факторов, влияющих на выходы продуктов коксования, относятся свойства перерабатываемого угля. Однако, независимо от места добычи угля между содержанием в нем летучих и выходом продуктов коксования прослеживаются практически одни и те же зависимости. Что касается состава получаемого газа, то, увеличение количества летучих в угле приводит к нарастанию в газе концентраций метана, оксида углерода и олефинов, тогда как содержание водорода и азота снижается, а объемная доля диоксида углерода проходит через максимум, равный ~2% (об.) при выходе летучих из угля ~28%.

Сырьём для коксования служат специальные сорта каменных углей, способные спекаться. Однако ввиду дефицитности таких углей перед коксованием обычно составляют смесь углей разных сортов (шихту). Шихта, состоит из смеси углей различных марок в следующих примерных соотношениях: 20% газовые, 40% жирные, 20% коксовые и 20% отощенно-спекающиеся[3,4]. Основным свойством, определяющим пригодность шихты для коксования, является её способность образовывать при нагреве пластический слой достаточной толщины, вязкости и с требуемым ходом термического разложения. Поэтому учитываются следующие свойства отдельных технологических марок. Газовые угли характеризуются сравнительно небольшой толщиной пластического слоя, высоким выходом летучих и повышенной усадкой. Кокс из газовых углей обладает высокой реакционной способностью. Присутствие в шихте таких углей усиливает усадку «коксового пирога» и облегчает выдачу его из печи, а также увеличивает выход газа и химических продуктов коксования. *При повышенном содержании газовых углей выход кокса уменьшается. Жирные угли являются главным компонентом шихты. Они обеспечивают ей хорошую спекаемость и придают коксу прочность. Однако при их повышенном содержании кокс получается трещиноватый и мелкокусковой. В процессе приготовления шихты для коксования угли подвергают обогащению для снижения их зольности до 5—7%, многократному дроблению и рассеиванию. В итоге получают однородную смесь, на 90—95% состоящую из частиц размером менее 3 мм*

Еще одним фактором, влияющим на выходы и состав продуктов коксования, является температура. По мере увеличения конечной температуры коксования возрастает объем получаемого прямого газа, а его

плотность и теплота сгорания уменьшаются. Это объясняется изменением состава газа, который обогащается водородом за счет уменьшения доли метана и более тяжелых углеводородов. Небольшое повышение концентрации оксида углерода недостаточно для компенсации уменьшения калорийности газа вследствие сокращения содержания метана и этилена. Тем не менее теплота сгорания коксового газа, полученного при любой из указанных температур, весьма велика, и он может быть использован как эффективное газообразное топливо.

Количество образующейся смолы при повышении конечной температуры кокса до 1085°C достигает максимума (37,8 кг/т), а затем начинает уменьшаться за счет вторичных процессов разложения ее компонентов. Это отражается на плотности смолы, которая непрерывно возрастает, и фракционном составе. Последний характеризуется уменьшением количества легких фракций (за исключением ароматизированной фракции 230—270°C) и повышением доли пека. В смоле увеличивается содержание нафталина при некотором сокращении количества его гомологов, а также фенолов.

Выход бензола и его гомологов (так называемого сырого бензола), извлекаемых из коксового газа, достигает максимума (~10,57 кг на 1 т угля) при температуре 1132°C, а содержание в газе сырого нафталина непрерывно возрастает от 0,2 до 0,5 г/м³. Количество аммиака, сероводорода и пирогенетической воды (конденсат) изменяется в небольших пределах при различных температурах коксования.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что газообразные и жидкие продукты, получаемые при коксовании, содержат большое число ценных компонентов, представляющих значительный интерес для осуществления на их основе многочисленных синтезов полимерных соединений, лакокрасочных материалов, химических средств защиты растений, лекарственных препаратов и т. д.

1.3.Аппаратурно-технологическое оформление процесса коксования

В настоящее время существует несколько разновидностей коксовых печей, различающихся некоторыми деталями в системе обогрева, хотя принцип работы и основные узлы остаются без изменений на протяжении многих десятилетий[3-5,7]. В печах любой конструкции коксование угольной шихты ведут в узкой камере из огнеупорного кирпича. Необходимое тепло подводят через боковые стенки камеры за счет сжигания газообразного топлива. Ввиду крайне низкой теплопроводности огнеупорных материалов и самой шихты процесс коксования требует длительного времени (12—14 ч) .

Камера коксовой печи имеет следующие размеры: высота 5—6 м, длина 15—16 м, ширина 420—450 мм с коксовой (Коксовой называют ту сторону печи, откуда выводят кокс, на противоположной стороне находится специальная машина (коксовыталькиватель), которая с помощью штанги

выталкивает кокс из камеры) стороны и 370—400 мм с машинной. Камера выполняется расширяющейся от машинной стороны к коксовой для облегчения выдачи «коксового пирога».

Основными элементами коксовой печи являются: камеры коксования, обогревательные простенки, расположенные по обе стороны каждой камеры и разделенные вертикальными перегородками на отопительные каналы (вертикалы), в которых происходит горение топливного газа; система каналов, обеспечивающих подачу воздуха и топливного газа в горелки; регенераторы для нагревания воздуха и топливного газа. В качестве топлива чаще всего используется обратный коксовый газ (выводимый из системы очистки и разделения и содержащий в основном водород и метан). Этот газ подают в коллектор (корнюр), а из него распределяют по горелкам каждого вертикала. В последнее время для отопления коксовых печей применяют также низкокалорийный доменный газ. В этом случае его, как и воздух, предварительно подогревают в регенераторах.

В своде каждой коксовой камеры имеются отверстия для загрузки шихты и вывода летучих продуктов коксования. По обе стороны коксовой камеры располагаются обогревательные простенки шириной 700—760 мм, разделенные перегородками на вертикалы, представляющие собой узкие колодцы. Число вертикалов в каждой простенке велико — около 30, чтобы обеспечить равномерный обогрев коксовой камеры. В каждом вертикале имеется регулируемая горелка, в которую подают отопительный газ и воздух. Последний предварительно подогревается, проходя через регенераторы, соединенные каналами (косыми ходами) с каждым вертикалом. Регенераторы заполнены огнеупорной фасонной насадкой, аккумулирующей тепло дымовых газов, а затем отдающей его нагреваемому воздуху. С помощью перекидных каналов, соединенных с горизонтальными каналами, обогревательные простенки попарно связаны друг с другом.

В вертикалах одного простенка происходит сгорание топливного газа. Образующиеся дымовые газы нагревают боковые стенки соседних коксовых камер, затем газы через горизонтальные и перекидные каналы попадают в вертикалы второго простенка, где тоже нагревают боковые стенки коксовых камер, а потом по косым ходам направляются в регенераторы, нагревают насадку и через газоходы выводятся в дымовую трубу. Для равномерного обогрева коксовых камер через каждые 20—30 мин проводится кантовка — изменение направления подачи отопительного газа, воздуха и отбора дымовых газов.

Современные коксовые печи объединяют в батареи по 50—60 камер; две-три батареи образуют блок коксовых печей, обслуживаемый одним комплектом машин и механизмов. Эти машины могут перемещаться вдоль батареи, обслуживая каждую коксовую камеру.

Машины и механизмы, обслуживающие коксовую батарею, выполняют следующие операции. Углезагрузочный вагон, перемещающийся с помощью электродвигателей по рельсам, уложенным над сводом коксовой батареи, имеет три бункера для шихты. По мере необходимости бункера заполняют

шихтой (из угольной башни). При загрузке очередной коксовой камеры углезагрузочный вагон располагается над нею. С помощью специальных устройств открываются загрузочные люки камеры, находящиеся под каждым бункером, и шихта пересыпается в коксовую камеру. Углезагрузочный вагон оборудован также механизмами для очистки от отложений графита стояков, по которым из камеры отводится прямой коксовый газ. Очистка осуществляется при помощи специального ерша, подвешенного на цепи.

Коксовыталкиватель перемещается по рельсам, уложенным с машинной стороны коксовой батареи. Этот агрегат имеет механизм для открывания и закрывания дверей с машинной стороны и передвижную штангу, которая вводится в коксовую камеру и выталкивает готовый кокс наружу. Одновременно с выталкиванием кокса удаляются графитовые отложения с поверхности свода камеры сжатым воздухом, подаваемым в сопла, укрепленные на штанге коксовыталкивателя. Кроме того, на коксовыталкивателе имеется устройство—штанга прямоугольного сечения, предназначенная для разравнивания шихты после загрузки ее в коксовую камеру.

На коксовой стороне батареи находится двересъемная машина, предназначенная для открывания и закрывания дверей коксовых камер. Эта машина оборудована направляющей, по которой выгружаемый из печи кокс передается в коксотушильный вагон. Последний выполнен из жаропрочной стали и служит для транспортирования раскаленного кокса в тушильную башню, где его охлаждают путем орошения водой («мокрое тушение»). Охлажденный кокс опрокидывают на специальную рампу, откуда его направляют на сортировку и подают потребителям.

В комплект механизмов, обслуживающих коксовую батарею, входит также кантовочная лебедка, предназначенная для переключения подачи отопительного газа и воздуха в обогревательные простенки.

1.4. Улавливание продуктов коксования

Выводимый из коксовых печей прямой коксовый газ, состав которого приведен в табл.1.1., содержит большое количество ценных продуктов, подлежащих извлечению и последующей переработке. В частности, в 1 м³ прямого коксового газа присутствуют (в г)[2,4,5]:

Таблица 1.1.

Водяные пары (влага шихты и пирогенетическая вода)	250—450
Пары смолы	80—150
Ароматические углеводороды	30—40
Аммиак	8—13
Нафталин	До 10
Сероводород	6—40
Цианид водорода	0,5—2,5
Пиридиновые основания	0,4—0,6

Кроме перечисленных соединений в газе содержится небольшое количество сероуглерода, органических соединений серы, фенолов и некоторых других веществ.

Количества указанных продуктов сравнительно невелики, однако вследствие очень крупных масштабов коксохимических производств только в СССР на основе соединений, извлекаемых из коксового газа, вырабатывался более 200 видов продукции общим объемом около 6 млн. т в год для нужд химической промышленности, цветной металлургии, сельского хозяйства, строительной индустрии, железнодорожного транспорта и других отраслей народного хозяйства. Таким образом, коксохимия является важным источником сырья, и дальнейшее углубление переработки химических продуктов коксования представляет важную народнохозяйственную задачу.

Выходящий из коксовых печей газ при 650—750°C подвергают первичному охлаждению, осуществляемому в две ступени.

Вначале он охлаждается до 85—90°C путем впрыскивания воды на входе в газосборник, в котором собирается газ из всех печей коксовой батареи. В газосборнике охлаждение потока происходит за счет частичного испарения подаваемой воды, по-этому применяют воду, подогретую до 70—75°C, так как при использовании холодной воды ее испарение протекает менее интенсивно. В результате охлаждения газа конденсируется примерно половина содержащейся в нем смолы, причем в первую очередь высококипящие фракции. При этом из газа одновременно выделяются фусы — смесь угольной и коксовой пыли со смолой — в виде пастообразной массы.

Неиспарившаяся часть охлаждающей воды, впрыскиваемой в газосборник, абсорбирует из газа некоторое количество аммиака, сероводорода, диоксида углерода, цианида водорода с образованием солей аммония. Жидкую фазу (смола, фусы, вода) отделяют от газа в сепараторе и направляют в отстойник, откуда воду возвращают в газосборник (на первую ступень охлаждения коксового газа). Фусы выводят скребковым транспортером и направляют в углеподготовительный цех, где их используют как добавки к шихте, идущей на коксование. Смолу подают в конечный холодильник для извлечения нафталина.

Газ, имеющий температуру 80—90°C, направляют на вторую ступень первичного охлаждения в трубчатые теплообменники (или холодильники смешения), где его температура понижается до 25—35°C. В этих аппаратах происходит конденсация основного количества паров воды и смолы. В смоле растворяется некоторая часть содержащегося в газе нафталина, а в водном конденсате — аммиак, сероводород, диоксид углерода, цианид водорода, фенолы и некоторые другие соединения. В газе, отводимом из холодильников второй ступени охлаждения, содержится (в г/м³):

Водяные пары	26—30	Аммиак	7—11
Пары смолы	2—5	Нафталин	2—3
Ароматические углеводороды	32—36	Сероводород	16—26
Пиридиновые основания	0,4—0,6		

При сравнении этих данных с содержанием примесей в прямом коксовом газе на выходе из печей видно, что в результате первичного охлаждения наиболее резко уменьшается количество водяных паров и смолы. Остающаяся смола находится в виде тумана. Чтобы избежать ее выделения в последующей аппаратуре, окончательную очистку газа от смолы осуществляют в электрофилтрах (обычно трубчатых), позволяющих обеспечить степень извлечения 98—99% при остаточном содержании смолы в газе 40—50 мг/м³.

Очищенный от смолы газ сжимается нагнетателем до избыточного давления 20—30 кПа, необходимого для транспортирования его через последующую аппаратуру. Следует отметить, что оборудование, находящееся до нагнетателя (по ходу газового потока), работает при небольшом разрежении (4—5 кПа), что обеспечивает полный отсос газа из коксовых печей.

Далее газ подогревают паром до 50—60°C и направляют на извлечение аммиака, осуществляемое путем взаимодействия его с серной кислотой (получаемый при этом сульфат аммония является удобрением). На эту же стадию подают аммиак, отгоняемый из воды, образующейся при первичном охлаждении коксового газа. Серная кислота одновременно связывает содержащиеся в газе пиридиновые основания в сульфат пиридина, из которого затем в отдельной установке выделяют пиридиновые основания.

Следующим этапом обработки коксового газа является его конечное охлаждение до 25-30°C с одновременным извлечением нафталина. Для этой цели используют холодильники смешения (насадочные скрубберы) с водяным орошением. При охлаждении газа происходят конденсация содержащихся в нем водяных паров и вымывание кристаллов нафталина, которые накапливаются в нижней части холодильника. Сюда же подают смолу, отделяемую на стадии первичного охлаждения газа; смола растворяет нафталин. После отстаивания смолу направляют на переработку, а газ — на извлечение бензолных углеводородов. Этот процесс осуществляют абсорбционно-десорбционным методом; в качестве поглотителя используют каменноугольное или соляровое масло.

Далее газ очищают от цианида водорода, обрабатывая его раствором полисульфида натрия (или аммония), в результате образуются соответствующие тиоцианиды. Последним этапом является извлечение сернистых соединений с получением свободной серы или серной кислоты. Очищенный коксовый газ, далее используется как топливо, а также в качестве сырья для синтеза аммиака.

Глава II.

Разработка теоретических основ технологии получения кокса на основе углей Узгенского угленосного бассейна

2.1. Кинетика термического разложения органических веществ

Рассмотрим кинетику термического разложения органических топлив угля. Для описания данного процесса в [2] использованы методы химической кинетики. При этом для изменения масс реагентов в ходе деструкции угля получено дифференциальное уравнение Аббея второго рода.

Известно, что процесс термической деструкции протекает при непрерывном изменении физико-химических свойств исходного продукта. Изменение свойств перерабатываемого угля должно коррелироваться с количественными и качественными выходами продуктов пиролиза.

Рассматриваемый процесс описываем на основе метода теории вероятностей, поскольку термическое разложение угля является вероятностным процессом.

Вероятность термического разложения угля за время t_1 обозначим $w t_1$. Тогда вероятность того, что за это время разложение не произойдет, равна $1 - w t_1$. Здесь w - постоянная, характеризующая разложение угля в процессе термической обработки.

Определяем вероятность $w(t)$, за промежуток времени t в течение которого разложение угля не произойдет. Для этого весь интервал времени t разобьем на малые промежутки с длительностями t_1, t_2, \dots, t_n . Тогда вероятность того, что за интервал времени t_i разложение угля не произойдет, равна $1 - w t_i$.

В этом случае вероятность $w(t)$ за t_1, t_2, \dots, t_n равна

$$w(t) = (1 - w t_1) \cdot (1 - w t_2) \cdot \dots \cdot (1 - w t_n) \quad (2.1)$$

Логарифмируя обе части равенства (3.1), получим:

$$\ln w(t) = \ln(1 - w t_1) + \ln(1 - w t_2) + \dots + \ln(1 - w t_n).$$

Так как величина $w t_i$ меньше единицы, правую часть уравнения разложим в ряд и ограничимся первым членом разложения:

$$\ln w(t) = -w t_1 - w t_2 - \dots - w t_n = -w t,$$

$$\text{Откуда } w(t) = e^{-w t} \quad (2.2)$$

Таким образом, отношение неразложившихся за время t частиц угля к первоначальному количеству угля выражается формулой (2.2) и подчиняется экспоненциальному закону. Левую часть уравнения (2.2) обозначим через b ,

$$\text{т.е. } b = e^{-w t} \quad (2.3)$$

Тогда вероятность разложения частиц угля a за время t равна

$$a = 1 - e^{-w t} \quad (2.4)$$

Если общее количество частиц угля n , вероятность того, что из них разлагаются m частиц, а $k = n - m$ не разлагаются, согласно соответствующему члену разложения по биному Ньютона $(a + b)^n$, выражается формулой:

$$w(m; k) = \frac{n!}{m! k!} a^m \cdot b^k \quad (2.5)$$

Предположим, что вероятность числа разложения за интервал времени t – конечное число. Это число обозначим через b , т.е. $b = an$.

$$\text{Рассмотрим сначала множитель } \frac{n! a^m}{k!} = \frac{n! a^m}{(n-m)!}.$$

Для больших n множитель $\frac{n! a^m}{(n-m)!}$ с учетом $an = b$ при фиксированном m

имеет вид:

$$\frac{n! a^m}{(n-m)!} \approx b^m$$

Если величина $b^k = b^{(n-m)} = (1-a)^{n-m}$ то, при условии $a \ll 1$, $b \rightarrow 1$,

$$\text{выполняется равенство: } b^{(n-m)} = (1-a)^{n-m} = \frac{(1-a)^n}{(1-a)^m} \approx (1-a)^m,$$

так как $na = b$, то $(1-a)^n = \left(1 - \frac{b}{n}\right)^n = \left[\left(1 - \frac{b}{n}\right)^{\frac{n}{b}}\right]^{-b} \approx e^{-b}$,

здесь величина $\left(1 - \frac{b}{n}\right)^{\frac{n}{b}}$ при $n \rightarrow \infty$ стремится к e .

Таким образом, окончательно из уравнения (3.5) при $n \rightarrow \infty$ получим

$$w(m; k) = w(m) = \frac{b^m}{m!} e^{-b}, \quad (2.6)$$

здесь b – математическое ожидание числа разложившихся частиц угля в интервал времени t :

$b = \int_0^t I(t) dt$, где $I(t)$ – интенсивность потока разложившихся частиц угля.

Из (2.6) видно, что поток разложившихся атомов в интервале времени $(0, t)$, распределен по закону Пуассона, т.е. закон распределения потока частиц угля представляет показательный закон распределения. Тогда плотность распределения выражается формулой

$$f(t) = ue^{-ut} \quad (2.7)$$

Отсюда вытекает, что если имеется простейший поток частиц угля с интенсивностью I , то интервал времени $T(0, t)$ между двумя соседними разложениями имеет показательное распределение с параметром I .

Наиболее интересный пример потоков с ограниченным последствием представляет потоки Эрланга.

Потоком Эрланга k -го порядка называется поток событий, когда сохраняется каждая k -я точка в потоке, а все промежуточные выбрасываются. Например, если в простейшем потоке сохраняется каждая вторая точка, то образуется поток Эрланга первого порядка.

Плотность распределения в соответствии с законом Эрланга k -го порядка имеет вид:

$$f_k(t) = \frac{I(I t)^k}{(k)!} e^{-I t} \quad (2.8)$$

Рассмотрим процесс разложения частиц угля при термической обработке при помощи законов распределения Эрланга (2.8).

Если при термической обработке угля каждая вторая частица улетучивается под действием температуры, то плотность их распределения описывается законом Эрланга второго порядка:

$$f_2(t) = I^2 t e^{-I t} \quad (2.9)$$

Тогда динамика роста разложившихся частиц угля можно записать в виде:

$$F_1(t) = \int_0^t f_1(t) dt \quad (2.10)$$

Если каждая вторая частица улетучивается, то из (2.10) получим:

$$\int_0^T f_1(t) dt = 0.5 \quad (2.11)$$

Вычислим интеграл (2.11), тогда имеем:

$$\int_0^T f_1(t) dt = I^2 \int_0^T t e^{-I t} dt = 1 - (I T + 1) e^{-I T} = 0.5 \quad (2.12)$$

Для определения параметра $I T$ получим

$$I T + 1 = 0.5 e^{I T} \quad (2.13)$$

Итак, общее количество разложившихся частиц угля в любой момент времени между $t=0$ и $t=T$ равно

$$N_1(t) = m_1 \int_0^t f_1(t) dt = m_1 I^2 \cdot \int_0^t t e^{-I t} dt = m_1 [1 - (I t + 1) e^{-I t}] \quad (2.14)$$

где m_1 – суммарная масса разложившихся частиц угля; T – время пиролиза (коксования).

Таким образом, будем иметь следующую формулу для распределения разложившихся частиц угля:

$$n_1 = m_1 I^2 t e^{-I t} \quad (2.15)$$

Из (2.8 и 2.15) видно, что количество разложившихся частиц угля имеет экспоненциальную зависимость, и поэтому эти уравнения представляют собой плотности вероятности пуассоновского процесса.

Такое распределение дает информацию о фрактальной размерности элементов разложившихся систем[9,10].

2.2. Применение теории синергетики в разработке научных основ комплексной переработки угля

Развитие и совершенствование комплексной переработки угля, разработок новых технологий, позволяющих использовать их в различных отраслях народного хозяйства, должны проводиться на основе достижений

фундаментальной и прикладной наук. Поэтому изучение свойств веществ угля, применение которых может быть эффективно использовано в теплоэнергетике и в других отраслях промышленности, представляет собой важную задачу фундаментальной науки[4-8]. Поскольку знание таких свойств открывает совершенно неожиданные перспективы, то возникает необходимость исследования возможностей синтеза и получения новых веществ из угля. Известно, что применение довольно широкого спектра таких веществ (например, углерод) в теплоэнергетике сегодня представляется перспективным. Казалось бы, мы все знаем об углероде. Однако, как стало известным, даже фазовая диаграмма углерода до сих пор не уточнена. Нет полной ясности о характере плавления углерода, и даже величина температуры плавления окончательно не выявлена.

Если такие фазы углерода, как графит и алмаз, хорошо изучены, то недавно синтезированные новые структуры углерода (фуллерены и карбин) изучены недостаточно. Наряду с этим путем соответствующей обработки углерода, возможно достижение такой структурной особенности, при которой образуются так называемые нанотрубки, которые применяются в качестве материала, для эффективной сорбции водорода. Это может обеспечить решение проблемы хранения водорода при использовании его в водород-воздушных топливных элементах.

Говоря об использовании угля, запасы которого в Кыргызской Республике исключительно велики, следует обратить особое внимание на наблюдаемое за последние 10–20 лет практически полное прекращение фундаментальных исследований и новых технологических разработок по эффективному использованию угля в теплоэнергетике и в других отраслях промышленности в нашей стране[1,2]. Особенно работа по эффективному экологически чистому сжиганию угля, энергетическому его использованию, переработке угля для получения синтетического жидкого и газообразного топлива, его обогащению вплоть до брикетирования, решение сопутствующих экологических проблем и его широкого практического применения с целью получения различных материалов и веществ, необходимые для республики, до сих пор теоретически не обоснованы.

В этом направлении в последние годы за рубежом ведутся интенсивные исследования в области эффективных методов комплексной переработки углей с целью получения различных химических продуктов, твердых и синтетических топлив и т.д. В связи с тем, что запасы природного газа и нефти ограничены, в ближайшей перспективе основная потребность в сырье для технологических целей будет покрываться за счет угля. В свою очередь ограниченные запасы нефти и природного газа вызывают необходимость создания технических средств и устройств для получения газа, синтетических и твердых топлив(кокс) и других из твердых горючих ископаемых.

Уголь можно перерабатывать в жидкое, газообразное и твердое топливо гидрогенизацией, газификацией, коксованием и полукоксованием[2-8]. С экономической точки зрения превращение каменных углей в кокс весьма

целесообразно, так как относительная ценность килограмма углерода в коксе в 1,5 раза выше, чем в угле. Отметим также, что относительная ценность химических продуктов коксования намного превышает ценность угля. Учитывая сказанное, можно заключить, что *коксование* – один из эффективнейших способов переработки ископаемых каменных углей с целью получения энергетического топлива[2-8].

Анализ литературы по пиролизу углей с целью получения кокса показывает дефицит исследований кинетических закономерностей пиролиза углей[2,4-8]. *Пиролиз углей* – это один из основных процессов в технологии их переработки и, в частности, получение продуктов полукоксования и коксования. Имеющиеся данные по пиролизу углей показывают, что наряду с общими закономерностями пиролиза различных типов угля существует высокий уровень специфичности процесса, который определяется природой угля, стадией его метаморфизма, условиями и длительностью хранения, влажностью и рядом других факторов. Исследование активационных параметров процесса пиролиза углей и их учет совместно с данными по образующимся продуктам содействуют созданию корректных моделей пиролиза углей.

Таким образом, важнейшей задачей технологии термической переработки угля для получения кокса на основе газовых и других слабоспекающихся и неспекающихся углей является установление оптимальных режимов процесса коксования, обеспечивающих получение качественного кокса (полукокса) из дешевых и недефицитных углей[2,4-8]. Для управления этими процессами необходимо знать все детали механизма коксования. Поэтому задача исследования в целом сводится к теоретическому и экспериментальному изучению физико-технической и химико-технологической основ микроскопических реакций процесса коксования углей.

В зависимости от применяемой технологической схемы полученный кокс существенно отличается по прочности, термической устойчивости, пористости и реакционной способности.

Известные литературные данные показывают, что свойства кокса зависят не только от состава и строения углей, но в еще большей мере от условий их термической переработки. Для описания данного процесса А.С.Джаманбаевым и др. использованы методы химической кинетики[2]. При этом ими для описания изменений масс реагентов в ходе деструкции угля получено дифференциальное уравнение Абеля второго порядка. Ниже рассмотрим процесс термического разложения угля на основе теории синергетики[9], поскольку процесс термической деструкции угля протекает при непрерывном изменении физико-химических свойств угля, и система является открытой, а процесс разложения нелинейной.

2.2.1. Исследование термического разложения веществ на основе теории синергетики.

Изучение термического разложения веществ (угля) представляет как

самостоятельный научный интерес, так и большое практическое значение. Процессы термического разложения открытой потоковой неравновесной системы можно описать с помощью понятий «вход» и «выход». Тогда процесс пиролиза различных веществ может быть успешно исследован на основе общей теории синергетики[9]. Процесс пиролиза веществ состоит из следующих трех процессов:

- подача энергии (тепла) – вход (подвод тепла);
- разложение веществ под действием температурного поля (потока);
- унос разложившихся веществ (элементов) и тепла – выход (отвод).

Тогда эффективность разложения любой системы можно выразить в виде:

$$h = \frac{\text{выход}}{\text{вход}} . \quad (2.16)$$

Пусть вход потоковой системы характеризуется потоком I_e и обобщенной силой X_e , а выход потоком I_i и обобщенной силой X_i . Общую связь между термодинамическими потоками и силами для необратимых процессов можно записать в виде уравнения Онзагера:

$$I_k = L_{ki} X_i , \quad (2.17)$$

где L_{ki} – феноменологические коэффициенты, или коэффициенты Онзагера.

Здесь коэффициенты L_{ki} характеризуют взаимосвязь процесса k с процессом i . В термодинамике неравновесных процессов для феноменологических коэффициентов выводится соотношение взаимности Онзагера, которое утверждает, что матрица коэффициентов $\{L_{ki}\}$ в выражении (2.17) является симметричной, т.е. перекрестные коэффициенты равны между собой:

$$L_{ki} = L_{ik} .$$

Это означает, что имеется некоторая симметрия во взаимодействии различных процессов: возрастание потока I_k обусловленное увеличением на единицу силы X_i , равно возрастанию потока I_i , обусловленному увеличением на единицу X_k .

На практике обычно используются не просто коэффициенты L_{ik} , а некоторые пропорциональные им величины, так, например, коэффициент теплопроводности $I = \frac{L_{qq}}{T^2}$ и др.

Тогда эффективность разложения системы примет вид:

$$h = \frac{\text{выход}}{\text{вход}} = - \frac{I_i X_i}{I_e X_e} , \quad (2.18)$$

где I_e – тепловой поток на входе, I_i – тепловой поток на выходе системы, знак «-» в этом соотношении показывает существенное знаковое отличие входящих и выходящих потоков: $I_i X_i > 0$, и $-I_e X_e > 0$.

Применительно к процессам с неравномерным температурным полем потоки связаны между собой следующим образом:

$$I_i = L_{ii} X_i + L_{ie} X_e \quad (2.19)$$

$$I_e = L_{ei} X_i + L_{ee} X_e \quad (2.20)$$

Подставляя в (2.18) соотношения (2.19) и (2.20) получим для двухпотоковой системы:

$$h = -\frac{L_{ii}X_i^2 + L_{ie}X_eX_i}{L_{ei}X_iX_e + L_{ee}X_e^2} \quad (2.21)$$

Умножим числитель и знаменатель в (2.21) на $\frac{1}{\sqrt{L_{ii}L_{ee}X_iX_e}}$. Тогда выражение

$$(2.21) \text{ примет вид: } h = -\frac{ax+b}{\frac{1}{ax}+b}, \quad (2.22)$$

где $b = \pm \frac{L_{ie}}{\sqrt{L_{ii}L_{ee}}}$ и $a = \pm \sqrt{\frac{L_{ii}}{L_{ee}}}$ – управляющие параметры; $x = \frac{X_i}{X_e}$ – параметр порядка. Значения ax и b лежат в пределах:

$$-1 \leq ax \leq 1, \quad -1 \leq b \leq 1, \quad \text{тогда } 0 \leq h \leq 1.$$

То есть коэффициент эффективности теплового разложения веществ для разной степени взаимодействия тепловых потоков, кроме $b = \pm 1$, принимает максимальное значение только для фиксированного значения ax .

Из условия экстремума функции $\frac{dh}{d(ax)} = 0$ следует, что максимальное

значение h_{\max} при заданном значении ax равно:

$$ax/h_{\max} = \frac{\sqrt{1-b^2}-1}{b} \quad (2.23)$$

С другой стороны для любой физической эволюционирующей неравновесной открытой системы скорость изменения энтропии: $P = \frac{dS}{dt}$.

Для такой открытой термодинамической системы функция P может быть представлена в виде суммы

$$P = P^e + P^i,$$

$$\text{где } P^e = \frac{d_e S}{dt} \quad \text{и} \quad P^i = \frac{d_i S}{dt}, \quad \text{тогда } P = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}. \quad (2.24)$$

первая из которых определяет скорость изменения производства энтропии, обусловленную изменением термодинамических сил, а вторая обусловлена изменением потоков.

Тогда для рассматриваемой неравновесной системы с подводом и отводом тепла скорость изменения производства энтропии можно записать:

$$P^e = I_e X_e = L_{ee} X_e^2 + L_{ei} X_i X_e, \quad (2.25)$$

$$P^i = I_i X_i = L_{ie} X_i X_e + L_{ii} X_i^2. \quad (2.26)$$

Согласно теории дифференциальных уравнений, если некоторая положительная функция $F(y)$ обладает свойством

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial y_i} \cdot \frac{dy_i}{dt}, \quad (2.27)$$

то $F(y_i)$ называется энергетической (потенциальной) функцией.

Тогда введя соответствующие обозначения:

$$\frac{\partial F}{\partial y_i} = X_i ; \quad \frac{dy_i}{dt} = I_i$$

из уравнения (1.12) получим

$$\frac{dF}{dt} = -X_i I_i \quad (2.28)$$

Для открытой системы, аналогичным образом имеем

$$\frac{dF}{dt} = -I_e X_e - I_i X_i , \quad (2.29)$$

Здесь первый член в правой части характеризует обмен системы с внешней средой (p^e), а второй – производство энтропии внутри системы (p^i).

Особенность уравнения (2.29) состоит в том, что оно позволяет связать в одном дифференциальном уравнении энергетическую (потенциальную) функцию F , внешние и внутренние потоки и силы, налагая определенные требования на знаки этих параметров.

Подставив в уравнение (2.29), (2.19) и (2.20) для потоков получим:

$$\frac{dF}{dt} = -L_{ee} X_e^2 - L_{ii} X_i^2 - 2L_{ei} X_e X_i \quad (2.30)$$

Первый член в правой части описывает входные параметры системы, второй – выходные, а третий – взаимодействие первого со вторым.

Перейдя к безразмерным переменным b, a и x из уравнения (2.31) получим:

$$-\frac{dQ}{dt} = \frac{1}{2} ax^2 + bx + \frac{1}{2a} , \quad (2.32)$$

где $Q = \pm \frac{F}{2\sqrt{L_{ii} L_{ee} X_e^2}}$.

Таким образом, описание поведения рассматриваемой системы можно представить некоторой потенциальной функцией y :

$$y(a, b, x) = \frac{1}{2} ax^2 + bx + \frac{1}{2a} , \quad (2.33)$$

В этом случае потенциал $y(a, b, x)$ характеризует изменение энтропии в исследуемой открытой системе и показывает устойчивость разложения угля, путем минимизации потенциальной функции.

Теперь экспериментально рассмотрим процесс коксования угля с учетом теоретических исследований процесса разложения веществ с применением основных принципов теории синергетики.

2.3. Моделирование и программная реализация распространения тепла в различных средах

В настоящий момент, теория распространения тепла в различных пористых и фрактальных средах еще очень далека от построения количественной теории зависимости свойств от состава и структуры вещества.

Существующая теория основанная, на периодичность кристаллических решеток позволяет дать строгую классификацию твердых тел в зависимости

от их теплотехнических характеристик и макроскопических свойств. Однако она позволяет классифицировать только известные, исследованные вещества и не позволяет предопределить особенности структур новых сложных веществ, которые возможно обладают комплексом неизвестных свойств.

Данная задача является особо важной для практики, так как ее решение позволило бы создавать материалы «по заказу» для каждого конкретного практического случая.

Возможным решением этой проблемы является фрактальный способ определения структуры вещества [9,10]. Определяя фрактальную размерность вещества, можно построить количественной теории зависимости свойств от состава и структуры вещества.

Процесс распространения тепла в различных средах будем рассматривать в круговом цилиндре радиусом R и высотой h , начальная температура которого равна $j(r, q, z)$, а поверхность и нижнее основание поддерживаются в течение процесса постоянной.

Задача, таким образом, сводится к решению уравнения теплопроводности [11,12]:

$$\frac{1}{a^2} \frac{\partial u}{\partial t} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 u}{\partial q^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad (2.34)$$

при граничных условиях:

$$\begin{aligned} u(r, q, 0, t) &= T_1(r, q, t) \\ u(r, q, l, t) &= T_2(r, q, t) \\ u(R, q, z, t) &= T_2(q, z, t) \quad T_2 = 0 \end{aligned} \quad (2.35)$$

и при начальном условии $u_{t=0} = T_0(r, q, z)$

В силу симметричности круглого цилиндра относительно оси z , для плоскости x, z , являющейся одним сечением круглого цилиндра (рис.1) уравнение теплопроводности можно написать в следующем виде:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad (2.36)$$

в области $\{0 \leq x \leq 1, 0 \leq z \leq H, 0 \leq t < +\infty\}$

с граничными и начальными условиями: (в области D)

$$\left. \begin{aligned} u(0, z, t) &= u(1, z, t) = j_x(z, t) \\ u(x, 0, t) &= \psi_{y1}(x, t) \\ u(x, H, t) &= j_x(x, t) \\ u(x, z, 0) &= f(x, z) \end{aligned} \right\} \quad (2.37)$$

Уравнение (2.36) заменяется на сетке разностной схемой или уравнением в конечных разностях. При этом краевые условия также заменяются разностными схемами. Тогда используя метод прогонки, получаем систему алгебраических уравнений в конечных разностях с числом неизвестных температур, равным числу узлов сетки (уравнений).

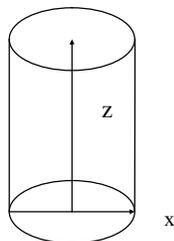


Рис. 1

Для расчета температурного поля исследуемого цилиндрического образца радиусом 50см и высотой 100см, шаги по ширине и высоте принимались постоянными и равными 0,01см. А временный шаг принято равным 30с. Расчеты распространения теплового поля в рассматриваемой среде проводились на основе программы, составленной на языке Delphi 7. Теплопроводность плавленого кварца равна $80 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, удельная теплоемкость $710 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$ и плотность 2300 кг/м^3 .

В начальный момент времени температурные значения в краях считали равными 100 К , температуру источника 3000 К , а внутри самого образца 200 К .

Изменение температурного поля вещества по времени рассмотрено тремя следующими методами.

1. Задались начальные и краевые условия. Дальнейшие развития (эволюция) системы строго зависели от начальных и краевых условий.

2. Эволюция системы зависела от случайных параметров (вероятностный метод).

3. Эволюция системы зависела от структуры системы. Под структурой, в данном случае, имеем в виду фрактальную структуру.

Первый метод справедлив для сплошных однородных сред, он не отражает реальную картину распространения тепла в конденсированной неоднородной среде.

Алгоритм решения вероятностного метода может быть следующим.

Задавались, как и в первом случае начальные и граничные условия. Потом организовался вспомогательный двумерный массив. Все его элементы первоначально зануляются. Затем программа просматривает все узлы решетки, обходя последовательно строки (столбцы), пока не переберет их полностью. Каждому элементу массива программа присваивает равномерно распределенное случайное число $R \in [0, 1]$. Если R меньше первоначально выбранной вероятности P , элементу массива присваивается 0 , больше то 1 . С помощью этого массива определяется массив значений коэффициента теплопроводности. В зависимости от того, ячейка занята или не занята, значение коэффициента теплопроводности может быть различным. При присваивании значения коэффициента теплопроводности k_i ячейке, учитывается влияние соседних ячеек k_{i-1} и k_{i+1} таким образом:

Так как элемент массива может принимать два значения (1 или 0), и всего рассматриваются 3 ячейки, то количество состояний равно $2^3=8$.

1	2	3	4	5	6	7	8
11	01	10	11	00	01	10	00
1	1	1	0	1	0	0	0

Исходим из того, что в первом случае, имеем максимальное значение коэффициента теплопроводности (идеальный случай, т.е. абсолютно однородное сплошное тело). В последнем случае, имеем минимальное значение коэффициента теплопроводности (вакуум-пустота). Применяя, при

соответствующих процедурах, массив значений коэффициента теплопроводности, получим изменение температурного поля.

При учете фрактальности структуры вещества, алгоритм может быть следующим. Задаются, как и в первом и втором случаях начальные и граничные условия. Значения фрактальной функции присваиваются вспомогательному двумерно массиву. В данном случае использовалось квадратичное уравнение

$$f(x) = x^2 - x - 1$$

когда $f(x)=0$ уравнение имеет два корня $x_1=-0,618$ и $x_2=1,618$. Приняв нижним пределом аргумента $x_2=1,618$ последовательно прибавляя аргументу $dx=0,0001$ определяли значения функции $f(x_2) < f(x) < f(x_n)$. Каждое значение $f_j(x)$ перемножено на 10000 и преобразовано на целую числовую последовательность. Если $f_j(x)$ будет равно одному числу из числовой последовательности $0 \dots 10000$ то элементу массива присваивается 1, если не равно то 0.

Предположили, что элементы массива которым присваивается 1 являются узлами.

Затем, применяется тот же алгоритм, который применялся во втором случае.

При удачном подборе кластера можно получить данные, хорошо согласующиеся с экспериментом.

График зависимости температуры по времени узла (точки) в вероятностно- образованном кластере показан на рис. 2.4.

График зависимости температуры по высоте в однородной среде, в определенный момент времени показан на рис. 2.5.

График зависимости температуры по ширине в фрактально- образованном кластере в определенный момент времени показан на рис. 2.6..

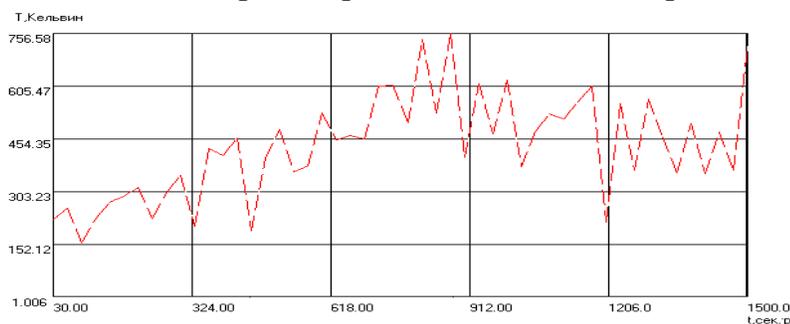


Рис.2.4. График зависимости температуры по времени узла (точки) координатой $x=50$, $y=20$ в вероятностно- образованном кластере.

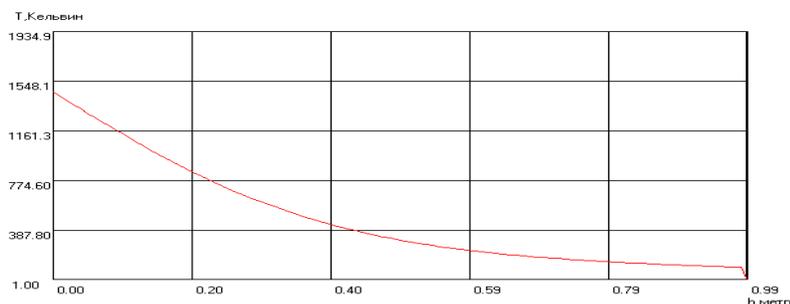


Рис.2.5. График зависимости температуры по высоте координатой $y=50$ в однородной среде, в момент времени $t=1500с$.

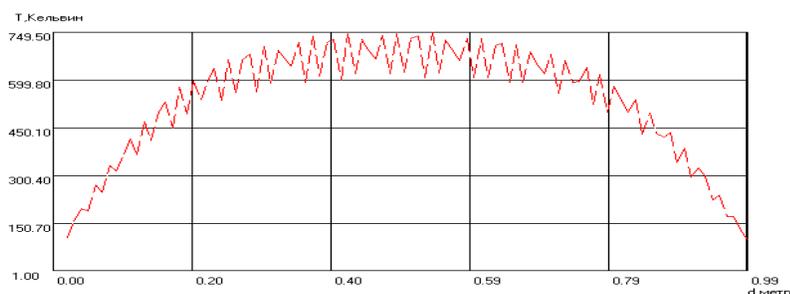


Рис.2.6. График зависимости температуры по ширине координатой $y=20$ в фрактально-образованном кластере, в момент времени $t=1500с$.

Глава III.

Разработка технологии получения кокса на основе каменных углей Узгенского угленосного бассейна

3.1. Изучение процесса коксования и получения кокса из каменного угля

К настоящему времени на территории республики известно около 70 месторождений и углепроявлений, общие запасы которых оцениваются в 5 млрд. 749 млн. тонн угольных запасов [1,2].

Балансовые запасы угля в странах СНГ на 1-января 1991 года по данным геологических разведок, проведенных до глубины 600-700 метров от поверхности земли составляют 286952 млн.тонн. Распределение запасов угля в странах Центральной Азии отражено в таблице 3.1. [1,2].

Таблица 3.1.

Страны Центральной Азии	Объем запаса угля в млрд.тонн.	Процентное содержание от общего запаса угля в Центральной Азии

КЫРГЫЗСКАЯ РЕСПУБЛИКА	5,75	57,33
Республика Узбекистан	2,39	23,83
Таджикская Республика	1,88	18,74
Туркменистан	0,01	0,10

Проведенная на территории Кыргызской Республики геологическая разведка подтверждает, что перспективные запасы угля в Республике оцениваются в 27 млрд. тонн. из них 67,4% составляет бурый уголь, а 32,6% каменный уголь. В соответствии с правительственной энергетической программой Кыргызской Республики до 2005 года о развитии угольной промышленности и Постановлением правительства КР №353 от 16.07 2001 г. добыча угля в 2005 году составила 1635,0 тыс. тонн. Однако такие объемы не смогут покрыть всю потребность Республики в угле. К примеру, если войдет в строй совместное кыргызско-китайское предприятие по получению удобрений в г.Таш-Кумыре, то потребность одного этого завода приблизительно оценивается в 1млн. тонн угля.

Для Узгенского угленосного бассейна, в отличие от всех других угленосных площадей Кыргызстана характерно наличие углей различной степени углефикации (различных марок) – от длиннопламенных до антрацитов (по Донецкой классификации), распространение которых подчинено определенной зольности, обусловленной постепенным возрастанием метаморфизма угленосных пород в направлении с севера-запада на юго-восток. Зона углей наименьшей степени углефикации (марки длиннопламенных) распространена на севере –западе бассейна (Кок-Янгатская угленосная площадь); юго-восточнее располагается зона углей, переходных от длиннопламенных к газовым (Маркай, Кумбель); юго-восточную зону углей (газовых) образуют месторождения Каргаша, Зиндан, Алдыяр; жирных углей – месторождения Туяк, Беш-Терек; коксовых углей – Кок-Кия, тощих углей – Кара-Тюбе. В крайней юго – восточной части бассейна (Читты, Сурташ и др.) известны антрациты и полуантрациты. Основные показатели (средние данные), характеризующие качество углей бассейна, приведены в таблице 3.2.

Основные показатели(средние) углей Узгенского каменноугольного бассейна

Таблица 3.2.

Местор- е	Марка угля	Содержание, %				Теплота сгорания, ккал/кг	Коксуюемость
		зола	сера	фосфор	летучие		
Каргаша	Г2	2,6-19,0	0,3-0,9	0,003-0,10	34-35	7600-8500	Дает прочный кокс в смеси 1:1 с Туюкскими углями
Туяк	ПЖ	2,0-15,6	0,3-12,0	0,003-0,046	19-38	8300-8500	Дает прочный кокс в смеси с Каргашинским

Кок – Кия	Ж,ОС1	4,5-13,8	0,6-0,8	0,008-0,2	18-37	8400-8700	углем Дает прочный кокс
Беш-Терек	К	11,8-20,9	0,5-1,3	-	22-28	8200-8500	Коксуется
Кара-Тюбе	ОС1,Т,ПА	2,5-19,8	0,3-1,2	0,007-0,015	5,6-14,1	8700	Не коксуется
Читгы	ПА,А	2,5-14,3	0,4-0,7	-	4,6-9,8	8450	Не коксуется
Зиндан	Г2	5,0-31,8	0,4-1,8	-	27,7-36,0	8200-8500	Не коксуется
Кумбель	Д	10-20	0,3-0,9	-	36-41	7600-8483	-
Алдыяр	Г1	5,1-28,0	0,2-2,3	-	32-41,5	8200-8500	-
Кок-Янбак	Д	12,5-15,8	0,8-1,4	-	33,7-44,3	7430-7850	-

Из таблицы 3.2. видно, что угли бассейна высококачественные. Они отличаются низким содержанием влаги, золы, серы, фосфора и высокой теплотой сгорания. К положительным свойствам узгенских углей следует также отнести их большую стойкость к окислению. Угли Туук и Каргаша по известным данным легко обогащаются: в тяжелых жидкостях выход концентрата с удельным весом ниже 1,4 зольностью 3,5-6,2 % составил 86-91%. Зола углей имеет алюмосиликатный состав с температурой плавления 1500 °С, что является положительным фактором при использовании углей в качестве топлива и для получения кокса.

В настоящее время в мировой практике известны четырнадцать видов технологий переработки угля с целью получения жидкого топлива и химических веществ[4-8]. Из числа известных технологий наиболее распространенными являются технология переработки угля методами пиролиза, газификации и гидрогенизации.

Уголь с одной стороны является естественным продуктом, образовавшимся преимущественно из растительного материала, а с другой - уголь, добываемый из месторождения, содержит влагу и минеральные компоненты, которые во время углефикации взаимодействуют с органическим веществом.

Поэтому в таблице 3.2 нами приведен элементарный состав углей и содержание летучих элементов, являющиеся показателем степени углефикации, определяемые потерей массы угля при его пиролизе.

В данном разделе работы представлены результаты переработки низкосортных углей в высокоэффективные углеродные восстановители по технологии низкотемпературного пиролиза (коксование) угля[2-8].

В печи конструированной нами благодаря непосредственному контакту тепловых потоков, теплообмен между частицами шихты протекает наиболее интенсивно, ускоряется процесс коксования, сокращается потери тепла в окружающую среду и расход топлива на обогрев печи. Начальной стадией процесса коксования углей является сушка угля до остаточной влажности 1%. С этой целью при коксовании каменного угля часть угля подвергалась сжиганию, т.е. процесс пиролиза производился в печи с внутренним обогревом. В таких печах процесс коксования реализуется непрерывным образом и обладает большей производительностью. Поскольку

уголь обладает малой теплопроводностью, процесс коксования медленно распространяется от центральной оси коксовой печи до стенок. С течением времени температура по сечению камеры печи выравнивается и постепенно угольная загрузка прококсуывается. При этом как показывают эксперименты, чем равномернее и с большей скоростью будет прогреваться уголь, тем больше будет скорость коксования угля.

Коксование углей Маркайского месторождения в температурном интервале 25-1000⁰С проводилось нами согласно окислительно-восстановительной реакции без доступа воздуха в реакторе, изготовленном из нержавеющей стали (в пиролизной лабораторной установке- внутренний диаметр реактора 85 мм, высота 330мм, а объем 280,5 см³). Температура угольной шихты внутри реактора измерялись комбинированным цифровым прибором Щ 301-2 с применением хромель-копеловых датчиков. Отводная трубка реактора последовательно соединена с приемниками, предназначенными для улавливания легколетучих продуктов разложения угля. Аналогичные же исследования проводились нами на полупромышленной малогабаритной коксовой установке.

Повышение температуры выше 450⁰ С приводит к резкому повышению выделения коксового газа и этот процесс прекращается при достижении температуры разложения порядка 800⁰ С. Угольная шихта удерживалась в лабораторных исследованиях в течении нескольких часов при температуре 900-1000⁰ С. Увеличение срока термического воздействия на шихту не приводит к заметному количественному изменению продуктов разложения. Эксперименты также показали, что угольная смола и подсмольная вода также начали интенсивно выделяется при температуре 500⁰ С и прекращение выделения наблюдалась при достижении температуры шихты 800⁰ С.

Выходы продуктов коксования(полукоксования), полученные нами, показаны в таблице. 3.3.

Таблица 3.3.

Выход продуктов коксования углей Маркай и Кожо –Келен

Месторожд. угля	Выход продуктов коксования на сухой уголь в %		Объемный выход летучего газа, в %	Зольность кокса, А ^c
	кокс	смола		
Маркай	64	3,8	32,2	5,68
Кожо-Келен	52,0	12,3	29,2	6,5

Из полученных результатов видно, что выход кокса, получаемого в температурном интервале от 25-1000⁰ С методом термической обработки колеблется от 52,0 до 64,0 % от общей массы вещества в зависимости от месторождения угля. Увеличение времени термического воздействия на шихту угля не приводит к заметному количественному изменению продуктов разложения.

3.2. Определение физико-механических параметров кокса

Плотность кокса полученный нами составляет – 1,43г/см³, а плотность исходного угля – 1,61 г/см³, т.е. из-за выделения летучей части угля в процессе нагрева плотность кокса меньше чем плотность исходного угля.

Ниже приведены данные, полученные в результате термического пиролиза угля Маркайского месторождения Узгенского бассейна:

Таблица 3.4.

№ п/п	Технические характеристики	Кокс получ. в ИКИПР ЮО НАН КР	Кокс имеющиеся в ОсСОО «ДАУТ» г.Ош
1.	Влажность	3,96	0,35
2.	Зольность	5,68	19,8
3.	Выход летуч. в-в	32,2	42,5

Из таблицы 3.4 обращает на себя внимание малое количество зольности кокса полученного из угля Маркайского месторождения по сравнению заводского привозного кокса.

Как известно качество кокса зависит также от ситового состава кокса полученного после процесса пиролиза. Для определения ситового состава кокса первичную его пробу отобранную по ГОСТ 2669-65, просеивали на механическом грохоте. Полученный в результате отсева проб кокс всех классов крупности помещали в отдельные контейнеры. После окончания отсева пробы кокс каждого класса крупности взвешивали с точностью до 0,2 кг и определили суммарную массу всех классов, взятой для отсева. Отсев кокса производили комплектом сит с размерами отверстий: 12x12, 10x10, 3x3, 1x1. Далее кокс отдельных классов крупности взвешивали с точностью до 1 г.

Подсчет результатов анализа производили с точностью до 0,1% и в наших экспериментах минимальное весовое количество выхода кокса соответствовал к размерам порядка 16 мм.

3.3. Релаксация набухания кокса в условиях изотермической выдержки в воде

Релаксацией называем изменение степени набухания (деформации) кокса во времени в условиях изотермической выдержки в водной среде.

При погружении твердого тела (кокса) в жидкость его объем увеличивается, а это значит, что и объем, приходящийся на каждый отрезок молекулярной цепи, заключенный между узлами пространственной сетки. Известно, что процессы набухания твердых тел связаны с разрывом как физических, так и химических связей, но для одного класса веществ (твердых) ведущий процесс набухания – распад химических связей, а для другого (эластомеры) – преодоление межмолекулярных связей. В этом случае можно полагать, что изменится и число конформаций, а значит изменится и конформационная энтропия [13,14] образца кокса.

При погружении в жидкость образец кокса набухает, т.е. кокс претерпевает деформацию в трех главных взаимно перпендикулярных направлениях. Поэтому для упрощения задачи рассмотрим кокс кубической формы с относительными длинами ребер равными L_1, L_2, L_3 , где $L = l/l_0$ – относительная длина, здесь l_0 – длина ребра куба до погружения в жидкость, а l – длина кубического кокса после погружения в воду.

Если в кубе кокса имеется всего N отрезков молекулярных цепей, один конец которых находится в начале координат, то число цепей dN , у которых второй конец находится в элементарном объеме $dx dy dz$, определится уравнением:

$$dN = N \left(\frac{b^3}{p^{3/2}} \right) e^{-b^2(x^2+y^2+z^2)}, \quad (3.34)$$

где $b = \frac{1}{l} \left(\frac{2n}{3} \right)^{-1/2}$, где n – число молекулярных цепей в единице объема.

Так как величину вероятности состояния цепи можно представить в виде выражения

$$S_{\text{цепи}} = C - kb^2(x^2 + y^2 + z^2), \quad (3.35)$$

где C – произвольная константа, k – постоянная Больцмана, то общая энтропия всех отрезков цепи до набухания (деформации) кокса

$$S_0 = \int S_0 dN = \frac{Nb^3}{p^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [C - kb^2(x^2 + y^2 + z^2)] e^{-b^2(x^2+y^2+z^2)} dx dy dz. \quad (3.36)$$

Интегрируя выражение (3.36), получим

$$S_0 = N \left(C - \frac{3k}{2} \right). \quad (3.37)$$

Аналогичным образом после набухания кокса можно записать выражения для S :

$$S = \int s dN = N \left[C - \frac{1}{2} k (L_1^2 + L_2^2 + L_3^2) \right]. \quad (3.38)$$

Тогда изменение энтропии в процессе набухания кокса после погружения в жидкость записывается в виде

$$\Delta S = S - S_0 = -\frac{1}{2} Nk(L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 - 3). \quad (3.39)$$

Размеры ребер куба после окончания набухания обозначим через L_1', L_2', L_3' . Тогда изменение конформационной энтропии по сравнению с ненабухшим состоянием кокса окажется равным

$$\Delta S' = -\frac{1}{2} Nk[(L_1'^2 + L_2'^2 + L_3'^2) - 3L_0^2]. \quad (3.40)$$

Если деформацию определять в набухшем состоянии и обозначить через $L_1 = L_1' / L_0$, $L_2 = L_2' / L_0$, и $L_3 = L_3' / L_0$ в каждом направлении, то получим следующее выражение

$$\Delta S' = -\frac{1}{2} NkL_0^2(L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 - 3), \quad (3.41)$$

здесь L_0 – начальная относительная длина кокса кубической симметрии.

Последнее равенство (3.41) определяет изменение конформационной энтропии при набухании (деформации) образца кокса.

Следовательно работа набухания на единицу объема кокса окажется равной

$$A = -T\Delta S' L_0^{-3} = \frac{1}{2} NkTL_0^{-1}(L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 - 3). \quad (3.42)$$

Если L_0 выразим через объемную долю кокса a_k в смеси кокс – вода(растворитель), учитывая изотропный характер набухания, то работу деформации кокса можно выразить формулой

$$A = \frac{1}{2} NkTa_k^{1/3}(L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 - 3). \quad (3.43)$$

Из (3.43) видно, что степень набухания (деформации) главным образом зависит от $a_k^{1/3}$, т.е. напряжения деформации в процессе набухания понижаются обратно корню кубическому от степени набухания.

Естественно, такой вывод справедлив только для случая равномерного распределения жидкости в набухшем коксе.

Время релаксации кокса в процессе набухания можно определить как отношение вязкости (h) к модулю упругости (E) кокса:

$$t = \frac{h}{E} \quad (3.44)$$

С другой стороны время релаксации

$$t = t_0 e^{\frac{E}{RT}}, \quad (3.45)$$

где $t_0 = 1/n_0 \approx 10^{-13} c$ – период собственных колебаний молекулы кокса, E – энергия активации релаксационного процесса, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Экспоненциальная зависимость времени релаксации, а следовательно и вязкости от температуры приводит к тому, что начиная с некоторой температуры, перестает происходить перегруппировка молекул.

Однако реальные угли содержат большое количество разнообразных надмолекулярных структур, поэтому в зависимости от взаимного расположения цепных макромолекул их гибкость будет также меняться. Наряду с этим можно предположить, что в релаксационных процессах могут участвовать также простейшие надмолекулярные структуры – агрегаты макромолекул. Поэтому на степень и скорость набухания одного и того же угля влияют различные факторы: масса и природа жидкости, температура и давление, дисперсный состав и плотности упаковки кокса.

Действительно в процессе тепловой обработки кокса макромолекулы угля меняют полярность, и в результате изменяется интенсивность межмолекулярного взаимодействия, т.е. энергия когезии кокса. Изменение энергии когезии кокса, по-видимому, меняет спектр времени релаксации, т.е. t увеличивается с увеличением удельной энергии когезии и наоборот. Увеличение плотности упаковки кокса увеличивает время релаксации, следовательно, и значение E . В этом случае модуль упругости кокса складывается из двух составляющих:

$$E = E_{\infty} + E_t, \quad (3.46)$$

где E_{∞} – равновесный модуль, E_t – неравновесная релаксационная часть общей величины модуля упругости кокса.

Таким образом, вязко-упругие свойства кокса, характеризующиеся модулем упругости E зависят и от характера распределения времен релаксации.

В экспериментальной части нами рассмотрена кинетика набухания кокса при полном погружении последнего в воду без учета пространственной дисперсии его набухания, т.е. пространственной дисперсии укладки молекулярных конформационных цепей кокса. Такие измерения представляют, возможность изучения релаксационных процессов набухания кокса.

Результаты кинетики набухания кокса, полученные нами, показывают, что кривые релаксации набухания кокса не подчиняются уравнению (4.45) с одним временем релаксации. Установлено, что изменение объема кокса в процессе набухания при температуре 15°C в начальном этапе стабилизируется за 16-18 мин, а затем с 24 мин. погружения кокса в воду происходит повторное увеличение степени его набухания с последующим насыщением начиная с 28 мин. При этом также видно, что изменение объема при набухании в начальный период увеличивается быстро и нелинейно, затем скорость набухания уменьшается и изменение объема кокса стабилизируется. Данный процесс повторяется и во втором периоде времени набухания.

Существование спектра времен релаксации набухания, по нашему мнению, объясняется результатом ряда небольших проскальзываний и упруго-пластических зацеплений молекулярных цепей, что, по-видимому, связано со ступенчатым характером деформаций твердых тел. Причиной снижения скорости набухания (с течением времени при неизменности

внешних условий) является превращение упругих деформаций в вязкопластическое при сохранении постоянного значения суммы упругой и пластической деформаций.

Наряду с вышеуказанным наличие спектра времен релаксации обуславливает на первый взгляд о возможности существования так называемой «памяти» коксующихся материалов, т.е. образец кокса как бы «помнит» время в деформированном состоянии под действием расклинивающего давления жидкости во время погружения его в воду. С другой стороны, наличие набора времен релаксации вызвано существованием дискретных спектров длин трещин. При этом релаксационные процессы приводят к определенным трудностям термодинамических исследований набухающего кокса. В этом случае нужно рассчитать дифференциальную и интегральную энтропию набухания в зависимости от скорости изменения объема кокса. Поскольку дифференциальная энтропия набухания лучше отражает процессы деформации кокса, хотя статико-термодинамические методы дают прежде всего величину интегральной энтропии набухания. При этом необходимо учитывать пространственную дисперсию, неоднородность распределения укладки молекулярных цепей, процессы как упругого, так и вязкопластического рассеяния энергии, выделившиеся при набухании кокса.

Глава IV .

Разработка технологии получения резинотехнических материалов и изделий на основе термообработанного угля

А также большой интерес представляют продукты термической переработки углей, введение которых в резиновую смесь может улучшить технологические свойства, придать вулканизатам ряд ценных качеств и снизить материальных и энергетических затрат. Кроме того, в Кыргызской Республике сконцентрировано огромное количество угольных запасов. Однако до настоящего времени уголь не вызывал необходимого интереса со стороны резиновой промышленности в связи отсутствием всесторонних и систематических исследований относительно возможности применения данного материала в качестве наполнителя резиновых смесей.

Решение проблемы переработки углей и применения его как наполнителя резиновой смеси имеет важное народнохозяйственное значение и будет способствовать внедрению безотходной технологии переработки углей и рациональному использованию значительной части угольных запасов[2-8].

В первую очередь, угли измельчают в шаровой мельнице, просеивают через сито размером 0,005 мм. Полученный порошок загружают в реактор, затем нагревают до 1000⁰С без доступа воздуха в течение 1-1,5 ч.

4.1. Технологии получения резиновой смеси

При изготовлении резиновой смеси необходимо соблюдать определенные условия (температура, механическое воздействие и пр), при которых не происходило бы изменение макромолекул каучука и разложения других компонентов смеси. Для получения вполне однородной резиновой смеси необходимо тщательное перемешивание компонентов[15-19].

Аппарат для переработки резиновой смеси отличается по устройству от других аппаратов. Вследствие громадной вязкости этих соединений и их смесей вместо обычного перемешивания в машинах производится растирание и продавливание в узкие щели между валами, что сопровождается затратой значительной дополнительной энергии.

Смещения проводили в закрытых резиносмесителях, представляющих собой камеру, в которых вращаются с разными скоростями два ротора овальной формы.

В работе мы по традиционной технологии (рис.4.1.) получили сырую резиновую смесь. Для получения заготовок и полуфабрикатов из резиновых смесей применяются различные способы их формования. В лабораторных условиях с помощью каландра, который имеет два вала длиной 300 мм и диаметром 100мм, расположенных друг к другу в горизонтальных плоскостях, между которыми имеются зазоры, изменяющиеся в пределах от 0 до 10мм, получили резиновую ленту. Кроме того, в лабораторной червячной машине получили резиновые шланги, трубки и жгуты с различным диаметром сечения, так как червячная машина имеет сменную головку, которая сменяется при переходе к изготовлению другой заготовки. Полученное резиновое изделие вулканизовали в вулканизационной установке, нагревая до 160-180⁰С под давлением 2,5 кгс/см² с горячим водяным паром, продолжительностью 30 мин. А также вулканизационной прессмашиной марки пресс гидравлический вулканизационный 160—600 Э, с применением различными формами, при условии T=170⁰С, P=100 кгс/см², t=15 минут.

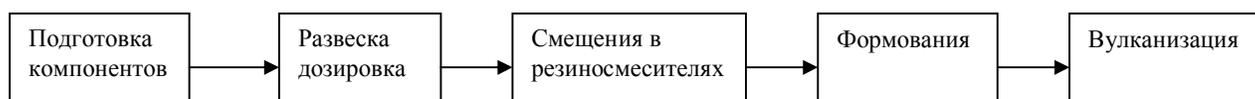


Рис.4.1. Технологическая схема получения РТМ

При этом происходят химические реакции с участием и ускорителей вулканизации, которые приводят «сшиванию» цепных молекул каучука между собой посредством различных мостиков. Линейная структура молекул каучука переходит в сетчатую структуру резин, что препятствует смещению цепей друг относительно друга при растяжении и тем самым сильно повышает эластичность.

В связи с этим является актуальной постановка вопроса об уменьшении зависимости от импорта РТМИ путем разработки технологии получения РТМИ с различными минеральными наполнителями из отечественного сырья.

Поскольку зольность углей отрицательно влияет на степень “сшивания” частиц каучука[17] и минерального наполнителя, то необходимо выбрать угли с малой зольности и должен соответствовать по технологическим характеристикам для их использования в качестве наполнителя при получении РТМИ. С другой стороны, сера является основным вулканизирующим веществом. Поэтому выбор наполнителя зависит от содержания серы в углях выбранных месторождений.

Наряду с этим известно, что слои сажи окружают каждую макромолекулу каучука и образуют комплекс каучук-сажа, соединяясь с частицами сажи образуют сетку под действием ван-дер-ваальсовых сил притяжения. В связи с этим при выборе наполнителя надо исходить из следующих требований: он должен быть высокодисперсным, гидрофобным и обладать способностью адсорбировать лиофильные вещества.

Известно, что в процессе термической обработки угля происходит разрушение исходного органического вещества и образование новых газообразных, жидких и твердых соединений[2,4-8].

Вместе с этим на механизм термического распада органического вещества определенное влияние оказывает и предварительная подготовка угля [2,4,5,8].

Для использования угля в качестве наполнителя резиновых смесей до термообработки их нужно измельчать в активной среде. Тогда происходит не только уменьшение размеров частиц и увеличение удельной поверхности реагирования, но и изменяется структура исходного вещества. То есть, в результате механического воздействия на высокомолекулярные вещества изменяется конформация молекул, уменьшается молекулярный вес и происходит разрушение макромолекул исходного вещества с образованием радикалов[13,14].

Для исследования полученный тонкоизмельченный порошок загрузили в реактор, затем нагревали до 1000 °С без доступа воздуха. Экспериментально показано, что в процессе пиролиза выделяется от 20 до 84% газообразных и жидких веществ (в зависимости от месторождения угля), а твердый остаток (кокс или полукокс) составляет порядка 60-80 % от общей массы исходного угля.

Результаты исследований буроугольного термообработанного наполнителя и сажи приведены в таблице 4.1.

ТАБЛИЦА 4.1

Параметры наполнителей	Сажа	Термообработанный угольный порошок
рН водной суспензии	4 –8,0	7,0
Зольность	0,05-0,5 %	6-12 %
Летуч. вещества	0,1-8,0 %	0,43 %
Доля общей серы	0,08-1,1 %	0,54 %
Объемный вес на 1 л.	50-150 г.	300 г / л
Плотность	0,8- 1,9 г / см ³	1,08 г / см ³

4.2.Технология получения резинотехнических материалов

В данном параграфе мы хотим рассказать о способе получения резиновой смеси по традиционной технологии с использованием базальтового порошка. В лабораторном резиносмесителе, заменяя сажу с базальтовым порошком, получили однородную сырую резину на основе СКМС-30 АРКМ-15[17]

Пропуская сырую резину через шприц –машину резиновым изделием даны определенные формы (резиновый жгут, резиновый шланг и др.) и с помощью гидравлического вулканизационного пресса типа 160- 600 Э промышленного образца вулканизировали, придавая им различные формы.

При этом происходят химические реакции с участием ускорителей вулканизации, которые приводят “сшиванию” цепных молекул каучука между собой. Линейная структура молекул каучука переходит в сетчатую структуру резины, что препятствует смешению цепей относительно друг друга при растяжении и тем самым сильно повышает эластичность[13,14].

Основные физико-химические параметры полученных РТМИ, показывает, что вулканизат, полученный нами не уступает по главным физико-механическим параметрам резины на основе сажи.

Действительно из таблицы 4.1 видно, что все требуемые параметры термообработанного буроугольного порошка находятся в согласии с параметрами сажи - наполнителя.

4.3.Релаксационная теория упруго – вязких резинотехнических материалов

Изучением проблемы ползучести и релаксации различных тел занимался ряд исследователей[13,14]. Не касаясь всего разнообразия теорий упруго-вязких деформаций резинотехнических материалов(РМ), остановимся лишь на простейшей теории, предложенной еще Максвеллом[3].

При рассмотрении вопросов теории упругости предполагалось, что связь между напряжением и деформацией однозначна и не зависит от предыдущей истории изучаемого материала [21,22]. Такая гипотеза является лишь частным случаем более общего предположения о том, что деформация $e(t)$ в момент t зависит не только от напряжения $d(t)$ в данный момент, но и от тех напряжений, которые существовали прежде. Допустим, что в момент q в рассматриваемом теле существовало напряжение $d(q)$. Наиболее простое предположение заключается в том, что влияние $d(q)$ на $e(t)$ пропорционально отрезку времени dq , в течение которого существовало напряжение $d(q)$ и зависит от $t-q$ от длительности момента q от момента t . Эту зависимость будем выражать в виде коэффициента влияния $k(t-q)$, который называется функцией влияния для деформаций. Таким образом, влияние $d(q)$ на $e(t)$ выразится формулой

$$k(t-q) d(q) dq . \quad (4.1)$$

Суммируя выражения (4.1) для всего интервала времени от 0 до t , получим следующее выражение для $e(t)$:

$$e(t) = \frac{d(t)}{E} + \int_0^t k(t-q) d(q) dq , \quad (4.2)$$

где E - мгновенный модуль упругости РМ, соответствующей данному виду деформаций.

Здесь интегрирование следовало бы вести от $-\infty$ до t . Однако мы для простоты полагаем, что влияние напряжений, существовавших очень давно, ничтожно мало. Это значит, что мы приняли $k(t-q)=0$ для $t-q \ll T$, где T - некоторая постоянная.

В общем случае K должно быть функцией не только $t-q$, но и напряжений $d(q)$, т.е. должна иметь вид $K(t-q, d)$.

Для определения вида функции $k(t-q)$ рассмотрим случай постоянного напряжения, что соответствует условиям испытания резинотехнического материала на ползучесть.

Пологая в (5.2) $d(q) = d_0$, получим

$$e(t) = \frac{d_0}{E} + d_0 \int_0^t K(t-q, d_0) dq . \quad (4.3)$$

Вводя новую переменную w по формуле $w = (t-q)$, $dw = -dq$, получим

$$e(t) = \frac{d_0}{E} + d_0 \int_0^t K(w, d_0) dw . \quad (4.4)$$

Дифференцируя (5.4) по t имеем:

$$\frac{de}{dt} = d_0 k(t, d_0),$$

и находим выражение для функции K

$$K(t, d_0) = \frac{1}{d_0} * \frac{de}{dt} . \quad (4.5)$$

Из (4.5) видно, что для определения вида функции K надо произвести испытание на ползучесть РМ, а именно найти $\frac{de}{dt}$ для этого материала и по нему вычислить K .

Для установившегося течения резины с постоянной скоростью можно принять что $\frac{de}{dt} = C$, т.е. в этом случае K является функцией только напряжения – $K(d)$

Тогда (5.4) имеет вид:

$$e(t) = \frac{d(t)}{E} + \int_0^t K(d) d(q) dq . \quad (4.6)$$

Дифференцируя (4.6) по t находим

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{E} * \frac{dd}{dt} + K(d)d . \quad (4.7)$$

Обозначим $K(d) = \frac{1}{h}$, (4.8)

Тогда $\frac{de}{dt} = \frac{1}{E} \frac{dd}{dt} + \frac{d}{h}$. (4.9)

Уравнение (4.9) без последнего члена соответствует связи напряжений и деформаций по закону Гука.

Предположим, что $\frac{de}{dt} = 0$, тогда $\frac{dd}{d} = -\frac{E}{h} dt$. (4.10)

Интегрируя (4.10) от 0 до t , получим

$$d = d_0 e^{-\frac{t}{t}} , \quad (4.11)$$

где $t = \frac{h}{E}$ - имеет размерность времени и называется периодом релаксации резинотехнических материалов и изделий. При этом период t показывает интервал времени, в течение которого напряжение уменьшается в e раз.

Перепишем (4.9) в следующем виде:

$$E \frac{de}{dt} = \frac{dd}{dt} + \frac{d}{t} . \quad (4.12)$$

Предположим, что $\frac{de}{dt} = \bar{e}_0 = const$. (4.13)

Тогда $E \bar{e}_0 = \frac{dd}{dt} + \frac{d}{t}$. (4.14)

Дифференцируя (4.14) по t , находим

$$\frac{d^2 d}{dt^2} + \frac{1}{t} \frac{dd}{dt} = 0 .$$

откуда $\frac{dd}{dt} = \left(\frac{dd}{dt} \right)_0 e^{-\frac{t}{t}}$, (4.15)

подставляя (4.15) в (4.14), имеем

$$E \bar{e}_0 = \left(\frac{dd}{dt} \right)_0 e^{-\frac{t}{t}} + \frac{d}{t} . \quad (4.16)$$

при $t=0$ из (4.16) получаем

$$\left(\frac{dd}{dt}\right)_0 = E\bar{e}_0 - \frac{d_0}{t} . \quad (4.17)$$

Подставив (4.17) в (4.16) получим

$$d = d_0 e^{-\frac{t}{t}} + E\bar{e}_0 t \left(1 - e^{-\frac{t}{t}}\right) = d_0 e^{-\frac{t}{t}} + h\bar{e}_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{t}}\right) . \quad (4.18)$$

Если в начальный момент деформации e_0 и d_0 равны нулю, то формула (4.18) примет вид.

$$d = E\bar{e}_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{t}}\right) = h\bar{e}_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{t}}\right) . \quad (4.19)$$

Таким образом, при постоянной скорости деформации напряжение растет от нуля до $E t \bar{e}_0$.

Если обозначим прочность резинотехнического материала через P , то заменяя в (4.19) d через P , получим $P = E\bar{e}_0 t \left(1 - e^{-\frac{t}{t}}\right)$, (4.20)

$$\text{Откуда } -\frac{t}{t} = \ln\left(1 - \frac{P}{E\bar{e}_0 t}\right) . \quad (4.21)$$

Разложив (4.21) в ряд и оставляя лишь член первого порядка, получаем

$$t \approx \frac{P}{\bar{e}_0 E} . \quad (4.22)$$

Формула (4.22) позволяет подсчитать время, необходимое для разрушения резинотехнических материалов, если известны скорость деформации \bar{e}_0 , прочность материала P и модуль упругости резины E .

Если $t \ll t$, то за время действия внешней силы все частицы резины выходят из состояния равновесия, резина потечет, в итоге происходит релаксация напряжений.

Экспериментальная часть

Образцы резинотехнических материалов (РТМ) для анализа физико-механических характеристик подготовлены согласно методики работ [16,17]. В качестве минерального наполнителя природного происхождения использован термообработанный базальтовый порошок. Хотя они и изменяют свойства вулканизатов, придавая им ряд положительных качеств, но основной целью их использования является снижение стоимости резинотехнических изделий. Предел прочности резины наполненной минеральным базальтовым порошком при растяжении зависит от их химической природы, физической структуры, дисперсности, формы частиц и т.д. Оптимальная дозировка базальтового порошка в смесях с синтетическими каучуками составила 40 вес.ч. на 100 вес.ч. каучука. Наибольшая эффективность усиления каучуков достигается при использовании термообработанного порошкообразного базальта при

температуре порядка 900-1000°C. Оптимальные размеры частиц порошка составляют 20-50 мкм.

Для получения относительно качественной резины в резиновые смеси вводили также порошок пентасернистой сурьмы. При этом получается цветная резина, и качество РТМ, получаемых на основе пентасернистой сурьмы, оказалось намного выше по сравнению с качеством РТМ, получаемых на основе базальтового порошка. Аналогичным же образом получена резиновая смесь на основе порошков термообработанного бурого угля[4,5].

Поскольку прочностные и усталостные свойства РТМ являются наиболее важными механическими характеристиками резины как конструкционного материала, испытания образцов резинотехнических изделий (РТИ) проводились на разрывных машинах с малоинерционными силоизмерителями (ГОСТ 7762-74).

Экспериментальные данные определения прочности РТМ с различными наполнителями приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2.

РТИ, полученные с различными наполнителями	Условная прочность при разрыве, f_p , кгс / см ²	Относительное удлинение при разрыве, ϵ , %	Истинная прочность, F_p , кгс/ см ²	Неравновесный модуль эластичности, E
Наполнитель - базальтовая порода	33,12	254	117,2	0,13
Наполнитель-пентасернистая сурьма	48,4	360	222,6	0,13
Наполнитель – бурый уголь	48,9	430	259,2	0,11
Наполнитель – бурый уголь, толщина резины вдвоенная	51,1	422	265,7	0,12

По данным, приведенным в таблице 4.2, видно, что модуль эластичности РТМ, полученных на основе термообработанного порошкообразного бурого угля, принимает относительно малое значение и поэтому можно заключить, что вышеуказанная резина является более упруго пластичной по сравнению с резиной, полученной на основе базальтового порошка и пентасернистой сурьмы. По-видимому, по мере распрямления участков макромолекул, проявляется их высокая степень ориентации, вследствие этого возрастает жесткость, а следовательно прочность резины.

Полученные механико - прочностные данные для резины с различными процентными соотношениями наполнителя приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3.

/п	Наименование наполнителей резинового жгута.	Процентное соотношение наполнителя от общей массы резиновой смеси, в %	Предел прочности на разрыв, кгс/см ²	Относительное удлинение, в %
	Сажа	45	2,04	300
	Пятисернистая сурьма	45	1,76	240
	Базальтовый порошок	10	1,40	160
	Базальтовый порошок	20	1,65	200
	Базальтовый порошок	30	1,95	245
	Базальтовый порошок	40	2,04	260
	Базальтовый порошок	50	1,60	210
	Базальтовый порошок	60	0,50	145

При определении прочности и относительного удлинения резины можно зафиксировать и эластические свойства, определив взаимосвязь с кривой растяжения, полученной опытным путем. Полученные данные по вулканизированной резине с 45% содержанием различных минеральных наполнителей приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4.

№	Наименование наполнителей резинового жгута.	Предел прочности на разрыв, кгс/см ²	Относительное удлинение, %
1	Сажа (45%)	204,0	300
2	Базальтовый порошок (40-45%)	117,2	260
3	Пятисернистая сурьма(45%)	222,6	240
4	Бурый уголь (45%)	259,2	258

Резиновые смеси на основе базальтового порошка, пятисернистой сурьмы и бурого угля были использованы для изготовления в промышленных условиях сальников, манжетов, галош и других изделия, которые в целом отвечали всем требованиям Госстандарта.

Экспериментальные данные по определению механической прочности полученных резинотехнических материалов и изделий(РТМИ) приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5.

<i>n/n</i>	РТМИ с различными минеральными наполнителями	Прочность на разрыв кг/см ² при 20 ⁰ С, F _p	Относительное удлинение при разрыве ,в %, ε _p	Модуль эластич-ти, Е
1	Синий базальт (введен 32 % от общей массы резиновой смеси)	120	300	0,40
2	Красный базальт (32%)	135	375	0,36
3	Синий базальт (42%)	245	600	0,41
4	Красный базальт (42%)	235	550	0,42
5	Пятисернистая сурьма (42%)	220	550	0,40
6	Графит (42%)	200	475	0,42
7	Кокс (42%)	100	200	0,50
8	Эталон (наполнитель сажа,42%)	250	600	0,41

Из таблицы 4.5. видно, что данные по прочностным характеристикам РТИ, изготовленных на основе синего базальта и эталонного наполнителя сажи с равными концентрациями допустимой погрешностью совпадают. Отметим, что увеличение процентного содержания синего базальта с 32% до 42% приводит к увеличению относительного удлинения в 2 раза, однако модуль эластичности остается почти неизменным.

Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении РТИ с заменой дорогостоящей сажи термообработанными базальтовыми угольными порошками для получения РТИ с заранее прогнозируемыми прочностными характеристиками.

4.4. Техничко-экономические характеристики получения РТМИ на основе термообработанного угля

Масштабы использования разработанных технологии получения резинотехнических материалов и изделий в значительной степени определяются их технико-экономическими и эксплуатационными показателями.

Расчетным путем нами определены технико-экономические показатели разработанных технологий получения РТМИ из местного сырья.

Экономический эффект оценен на основе общепринятых методов расчета этих показателей с учетом особенностей эксплуатационных характеристик резины.

Таблица 4.7

Расход и стоимость технологического оборудования для получения РТМИ из местного сырья

№ п/п	Наименование	Един.измер.	Цена за един.(долл.США)	Потребность по проекту
-------	--------------	-------------	-------------------------	------------------------

				Колич.	Стоимость (долл.США)
1	Стоимость полукокса	кг	0,3	1	0,3
2	Стоимость каучука	кг	1,8	1	1,8
3	Стоимость хим-ких ингредиентов	кг	3,83	1	3,83
4	ИТОГО		5,93		5,93

Таблица 4.8.

Калькуляция на изготовление(1 кг)

№ п/п	Наименование статей	Сумма, долл.(США)
1	Сырье	5,93
2.	Транспортные расходы	0,08
3.	Монтажные работы	0,12
4.	Заработная плата рабочих	0,23
5.	Стоимость электроэнергии	0,22
6.	Содержание и эксплуатация оборудования	0,4
7.	Прочие расходы	0,10
8	ПОЛНАЯ СТОИМОСТЬ	7,08

Экономический эффект от внедрения разработанной технологии получения РТМИ на основе отечественных сырьевых ресурсов определяется как:

$$\mathcal{E} = C_T - C_p,$$

где C_T - себестоимость 1кг РТМИ полученного на основе отечественного сырья; C_p - себестоимость 1кг резины на российском рынке ($C_p = 8,45$ долл/кг).

Таким образом разработанные технологии для получения РТМИ на основе местных сырьевых ресурсов дают 7,08 долл/кг реальный экономический эффект.

Выводы

На основе результатов научных исследований:

- установлены оптимальные режимы процесса коксования, обеспечивающее получение качественного кокса из Узгенского каменного угля;
- теоретически определены механизмы коксования для управления процессами пиролиза углей; получено выражение для коэффициента энергии активации угля.
- установлены температурные и структурные режимы технологии получения кокса (термообработанного угля) на основе каменных углей Узгенского бассейна в малогабаритной полупромышленной кокосовой установке;

- исследованы угли Кожо-Келенского месторождения с целью использования их в качестве добавки при получении кокса из Узгенского каменного угля для улучшения его качественных показателей;
- разработаны теоретические основы процесса набухания кокса и установлены свойства релаксации процесса набухания угля в условиях изотермической выдержки в воде;
- экспериментально исследованы степени и скорости набухания необработанного и термообработанного угля Маркайского каменноугольного месторождения Узгенского бассейна. Установлено, что степень набухаемости кокса практически очень мала.
- разработана компьютерная программа для численного моделирования процесса распространения тепла в пористой (фрактальной) среде угля в кокосовой печи;
- проведены теоретические исследования прочности резинотехнических материалов, полученных с использованием термообработанного угольного наполнителя. Обоснована необходимость замены наполнителя резиновой смеси(сажи) термообработанным буроугольным порошком с целью снижения сырьевой остроты на сажу в резинотехническом производстве.

Литература

1. Солпуев Т.С. Угольные месторождения Кыргызской Республики. Бишкек, 1996. -512 с.
2. Трудился, боролся, страдал, но побеждал / Сб. избранных научных трудов д.т.н., профессора А.С.Джаманбаева. – Бишкек: Бийиктик, 2003. -380с.
3. Теплообмен и теплоносители в процессах термической обработки измельченного твердого топлива. Под. ред. Каширского В.Г., Саратов: Саратовский госуниверситет , 1983. -116 с.
4. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования. М.: Metallurgy, 1983.- 183с.
5. Грязнов Н.С. Основы теории коксования. М.: Недра, 1985.-258с.
6. Неделько В.В., Кросунский Б.Л., Чуканов Н.В., Ларинова Т.С., Самойленко Н.Г. Кинетические закономерности и продукты пиролиза каменного и бурого углей // Химия твердого топлива, 2003, №1, с.58-68.
7. Головин Г.С., Родэ В.В., Малолетнев А.С., Лунин В.В. Уголь – сырье для получения продуктов топливного и химико-технологического назначения // Химия твердого топлива, 2001, №4, с.3-29.
8. Зашквара В.Г. Подготовка углей к коксованию. М.: Metallurgy, 1967. - 377с.
9. Ташполотов Ы., Арапов Б.. Самоорганизация фрактальных конденсированных систем. Бишкек: Илим, 2004.-132с.
10. Фракталы в физике -М.: Мир, 1988.-678с.

11. Кошляков Н.С., Глинер Э.Б., Смирнов М.М. Уравнение в частных производных математической физики, М.:Высшая школа. 1970.-545с.
12. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З. Численные методы анализа М.: Физматгиз, 1962.-568с.
13. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.- 383с.
14. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.-260с.
15. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. -М.: Наука, 1978. –368с.
16. Технология резиновых изделий. Под.ред. П.А. Кирпичникова., Л.: Химия, 1991.-352 с.
17. Бергштейн Л.А. Лабораторный практикум по технологии резины. М.: Химия, 1978.- 224с.
18. Анапияев К.Т., Ташполотов И.Т., и др. Получение резиновых смесей на основе различных ингредиентов. // Наука и новые технологии. Бишкек, 2001, № 1. с 33-35
19. Анапияев К.Т., Айдаралиев Ж., Мырзахалилов К., Садыков Э., Ташполотов И. Получение резинотехнических материалов с использованием местного сырья // Научно-технический журнал Ферганского политех. ин-та УР, 2000, №1, с.105-107.
20. Анапияев К.Т. Получение резинотехнических материалов на основе минеральных наполнителей. // Вестник ОшГУ. Ош 2005, №3.
21. Бартенев Г.М. Прочность и механизмы разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.-300с.
22. Ормонбеков Т.О., Бегалиев У.Т., Дерев А.В., Максимов Г.А., Поздняков С.Г. Применение тонкослойных резинометаллических опор для сейсмозащиты зданий в условиях территории Кыргызской Республики. Бишкек: Учкун, 2005.-215 с.