

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

другий (магістерський)

(рівень вищої освіти)

на тему Використання корозійностійких композитів
у вузлах коксохімічного виробництва

Виконав: студент II курсу, групи 8.1369-МХІ-38

спеціальності 136-металургія
(код і назва спеціальності)

спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)

освітньої програми МХІ
(назва освітньої програми)

Зубков М.М.
(ініціали та прізвище)

Керівник д.т.н., проф. Скачков В.О.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент к.т.н. доц. Волч Р.М.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут _____
Кафедра металургія _____
Рівень вищої освіти другий (магістерський) _____
Спеціальність 136-металургія _____
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)
Освітня програма металургія чорних металів _____

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри [підпис]
« 08 » вересня 20 20 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Зубову Миколі Миколайовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Використання корозійностійких компо-
зитів у вузькій комбінованого виробництва

керівник роботи д.т.н., проф. Савиць В.О.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 25 » 05 20 20 року № 597 -с

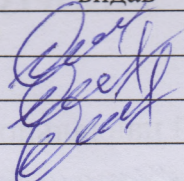
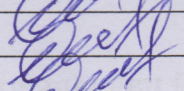
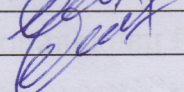
2 Строк подання студентом роботи 26.02.2021р.

3 Вихідні дані до роботи Каміобуріння скеля, продукти хімічно-термічної
обробки каміобурінної скелі, пелюки та графічний матеріал

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Властивості та застосування хімічностійких компози-
ційних матеріалів в вузькій комбінованого виробництва

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
Технологічна схема коксохімічного виробництва, композиційний склад
скелі, корозійна стійкість скелі у випарному середовищі.
Виробничі технології, хімічний склад силіційованого ВКМ.

6 Консультанти розділів роботи

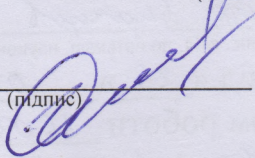
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	проф. Скамнов В.О.		Мхеев
2	проф. Скамнов В.О.		Мхеев
3	проф. Скамнов В.О.		Мхеев

7 Дата видачі завдання 08. вересня 2020р.

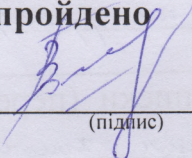
КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Аналіз технології та обладнання для виробництва коксу.	19.01.21 - 28.01.21	
2	Дослідження впливу компонентів складу коксівної сировини на карбування корозії	29.01.21 - 08.02.21	
3	Властивості та застосування різноманітних композиційних матеріалів у виробництві коксового виробництва.	09.02.21 - 22.02.21	
4	Оформлення графічного матеріалу	23.02.21 - 05.03.21	

Студент Мхеев М.М. Зубов
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проєкту)  В.О. Скамнов
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер  Р.М. Волер та _____ пр

РЕФЕРАТ

Розрахунково-пояснювальна записка: 62 сторінок, 7 рисунків, 29 таблиць, 23 джерел літератури.

ПЕК, КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИЙ КОКС, КОРОЗІЯ, КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ, ВУГЛЕЦЬ-ФТОРОПЛАСТОВИЙ МАТЕРІАЛ, СИЛЦІЙОВАНИЙ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИЙ КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ.

Тема магістерської роботи: «Використання корозійностійких композитів у вузлах коксохімічного виробництва».

У загальній частині представлено аналіз технології та обладнання для виробництва коксу. Достатньо повно розглянуто властивості хімічно стійких багатокомпонентних композиційних матеріалів.

У другій частині досліджено вплив компонентного складу кам'яновугільної смоли на процеси корозії сталі

В третій частині досліджено властивості та застосування хімічностійких композиційних матеріалів у вузлах коксохімічного виробництва.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА КОКСУ.....	9
1.1 Властивості кам'яновугільного коксу та його виробництво в світі.....	9
1.2 Виробництво коксу в Україні.....	18
1.3 Нейтралізація шкідливого впливу солей.....	22
1.4 Технічне обладнання для дослідження.....	24
1.5 Хімічно стійкі багатокомпонентні композиційні матеріали.....	26
1.6 Продукція, яку випускають при коксуванні вугілля.....	31
2 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ НА ПРОЦЕСИ КОРОЗІЇ.....	37
2.1 Причини корозії сталі в середовищах кам'яновугільної смоли.....	37
2.2 Дослідження корозійної стійкості сталей.....	44
3 ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ХІМІЧНОСТІЙКИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ В ВУЗЛАХ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА.....	49
3.1 Вуглець фторопластові матеріали.....	49
3.2 Силіційовані вуглець-вуглецеві композиційні матеріали.....	54
ВИСНОВКИ.....	58
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	59

ВСТУП

Сучасне металургійне виробництво неможливе без високоякісних графітових матеріалів у вигляді графітових електродів, доменних і бічних блоків, електродної маси, електронагрівачів для електровакуумних печей для виплавки спеціальних сплавів. Практично усі ці вироби використовують продукти коксохімічного виробництва - кокс і електродний пек.

Вдосконалення якісних характеристик коксу і електродного пека обумовлює підвищення функціональних властивостей електродної пародукції.

Важливу роль для конкурентоздатності металопродукції має ціна і собівартість. Зниження собівартості припускає застосування більше дешевих сировинних матеріалів. Зниження ціни на кокс і електродний пек визначається величиною виробничих витрат, які залежать від організації виробництва, витрат на зміст устаткування і ремонт технологічних установок.

В процесі виробництва коксохімічних продуктів утворюється корозійно - активні фракції. Корозія робочих поверхонь устаткування вимагає зупинки виробничого процесу і непланового ремонту. Вирішення проблеми заміни вузлів, які найбільше піддаються корозії на вузли з композиційних матеріалів представляє важливе, актуальне завдання.

Мета роботи: на основі аналізу корозійної активності продуктів піролізу вугля запропонувати варіант заміни сталі у вузлах основного обладнання на коррозійно стійкі композиційні матеріали.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити такі завдання:

1. Провести всебічний аналіз отримання продуктів термічного піролізу вугля.

2. Надати аналіз ступеня корозійного впливу продуктів піролізу на стійкість сталі.

3. Оцінити методики оцінки корозійної стійкості вузлів обладнання.

4. Запропонувати технологію отримання корозійностійких композиційних матеріалів.

Об'єкт дослідження: фізико – хімічні закономірності в процесах формування композиційних матеріалів на полімерних та карбід кремнієвих матрицях.

Предмет дослідження: технологічні особливості отримання заготовок для вузлів ректифікаційних колон з композиційних матеріалів.

Методи дослідження: моделювання процесів отримання силіційованих вуглецевих композиційних матеріалів, оцінка впливу методів формування вуглецевих композиційних матеріалів на характеристики пружності та міцності, розрахунково – експериментальне забезпечення хімічної стійкості.

Наукова новизна:

1. Запропонована можливість підвищення функційних характеристик вуглецевих композитів шляхом захисту вуглецевих волокон від взаємодії з розплавом кремнію.

2. Розроблена методика експериментального визначення стійкості вуглець-фторопластових композитів в агресивних середовищах.

3. Встановлено механізми підвищення упругих та міцностних характеристик вуглецевих композиційних матеріалів в процесі силіціювання.

Практичне значення:

1. Відпрацьована технологія отримання вуглець-фторопластових композитів з високою корозійною стійкістю.

2. Визначено вплив процесу силіціювання на характеристики міцності та пружності вуглецевих композитів.

3. Встановлено механізми захисту від корозійного впливу вузлів основного обладнання.

Апробація результатів роботи: результати досліджень, які включено до кваліфікаційної магістерської роботи, доповіли на конференції кафедри металургії.

Відомості про публікації:

Зубков М.М. Використання корозійностійких композитів у вузлах коксохімічного виробництва/ М.М. Зубков, О.Р. Бережна, В.О. Скачков / Матеріали XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів. ІННІ ЗНУ. – Запоріжжя:ЗНУ. – 2020 р. С. 27.

Структура і об'єм роботи. Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 23 найменувань, викладена на 62 сторінках машинописного тексту, включаючи 7 рисунків, 29 таблиць.

1 АНАЛІЗ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА КОКСУ

1.1 Властивості кам'яновугільного коксу та його виробництво в світі

Кокс кам'яновугільний застосовують для виплавці чавуну (доменний кокс) як високоякісне бездимне паливо, відновник залізної руди, розпушувач шихтових матеріалів. Його використовують так само, як ваграночне паливо у ливарному виробництві (ливарний кокс), для побутових цілей, в хімічній та феросплавній галузях промисловості. Доменний кокс повинен мати розміри шматків не менше 25...40 мм при обмеженому вмісті шматків менше 25 мм (не більше 3 %) і більше 80 мм. Ливарний кокс за розмірами шматків крупніше доменного; найбільш придатний продукт, в якому присутні шматки менше 60...80 мм.

Головна відмінність ливарного коксу від доменного це малий вміст сірки, яка не перевищує 1 % (в доменному коксі до 2 %). У промисловості феросплавів використовують дрібний кокс (наприклад, фракцію 10...25 мм), при цьому на відміну від доменного і ливарного виробництв воліють застосовувати продукт з великою реакційною здатністю. Вимоги по міцності до побутового коксу менш жорсткі, ніж до доменного і ливарного. У всіх виробництвах найкраща сировина – найміцніший малозольний і малосірчаний кокс, що містить невелику кількість дрібних фракцій.

У таблиці 1.1 зазначені основні параметри кам'яновугільного коксу.

Сучасне світове виробництво кам'яновугільного коксу становить близько 550...650 млн т / рік. Від 60 до 70 % світового виробництва здійснюється в КНР. Склад: С – 96...98 %; Н, S, N, O – 2...4 %.

Фізико-хімічні властивості кам'яновугільного коксу визначаються його структурою, яка наближається до гексагональної шаруватої структури графіту. Структура коксу характеризується неповною впорядкованістю: окремі

фрагменти (шари), пов'язані Ван-дер-ваальсовими силами, статистично займають кілька можливих положень (наприклад, накладаються один на інший). Поряд з атомами вуглецю в просторовій решітці коксу, особливо в її периферійній частині, можуть розташовуватися гетероатоми (S, N, O).

Таблиця 1.1 - Основні параметри кам'яновугільного коксу

Параметр	Од. виміру	Значення
Пористість	%	49...53
Справжня щільність	г/см ³	1,80...1,95
Удавана щільність	г/см ³	1
Насипна маса	кг/м ³	400...500
Зольність	%	9...12
Вихід летких речовин	%	1
Вологість при гасінні водою	%	2...4
Вологість при гасінні інертним газом	%	≤ 0,5
Межа міцності при стисненні	МПа	15...25
Межа міцності при зрізі (вуст. до стирання)	МПа	6...12
Теплота згоряння	МДж/кг	29...30

Будова і властивості кам'яновугільного коксу залежать від складу вугільної шихти, кінцевої температури і швидкості нагріву коксованої маси. Зі збільшенням вмісту в шихті газового та іншого вугілля, що характеризуються малим ступенем метаморфізму, зниженням кінцевої температури коксування і зменшенням витримки при цій температурі, реакційна здатність і горючість одержуваного коксу зростає. При збільшенні вмісту газового вугілля в шихті міцність і середня крупність шматків коксу зменшуються, а пористість його зростає.

Підвищення кінцевої температури коксування сприяє збільшенню міцності кам'яновугільного коксу, особливо до стирання. При подовженні

періоду коксування і зниженні швидкості нагріву коксованої маси середня крупність шматків коксу збільшується.

Вище 900 °С, легко відновлює CO₂:



При 1000 °С швидкість процесу (стандартна реакційна здатність коксу) в розрахунку на 1 г коксу 0,1 ... 0,2 мл CO₂ за 1 с, енергія активації 140...200 кДж / моль.

Швидкість взаємодії з O₂:



Або горючість коксу, значно вище, ніж з CO₂, і становить при 500 °С близько 0,1 мл O₂ за 1 с, енергія активації 100...140 кДж / моль [1].

За організаційною структурою коксохімічні підприємства існують як окремі коксохімічні заводи або як коксохімічне виробництво в складі металургійних заводів і комбінатів. У складі коксохімічних підприємств є основні цехи – технологічні, допоміжні цехи – підрозділи і заводоуправління. Цех є основним виробничим підрозділом підприємства. Ділянки та відділення можуть існувати як самостійні підрозділи і можуть бути у складі цехів рис. 1.1.

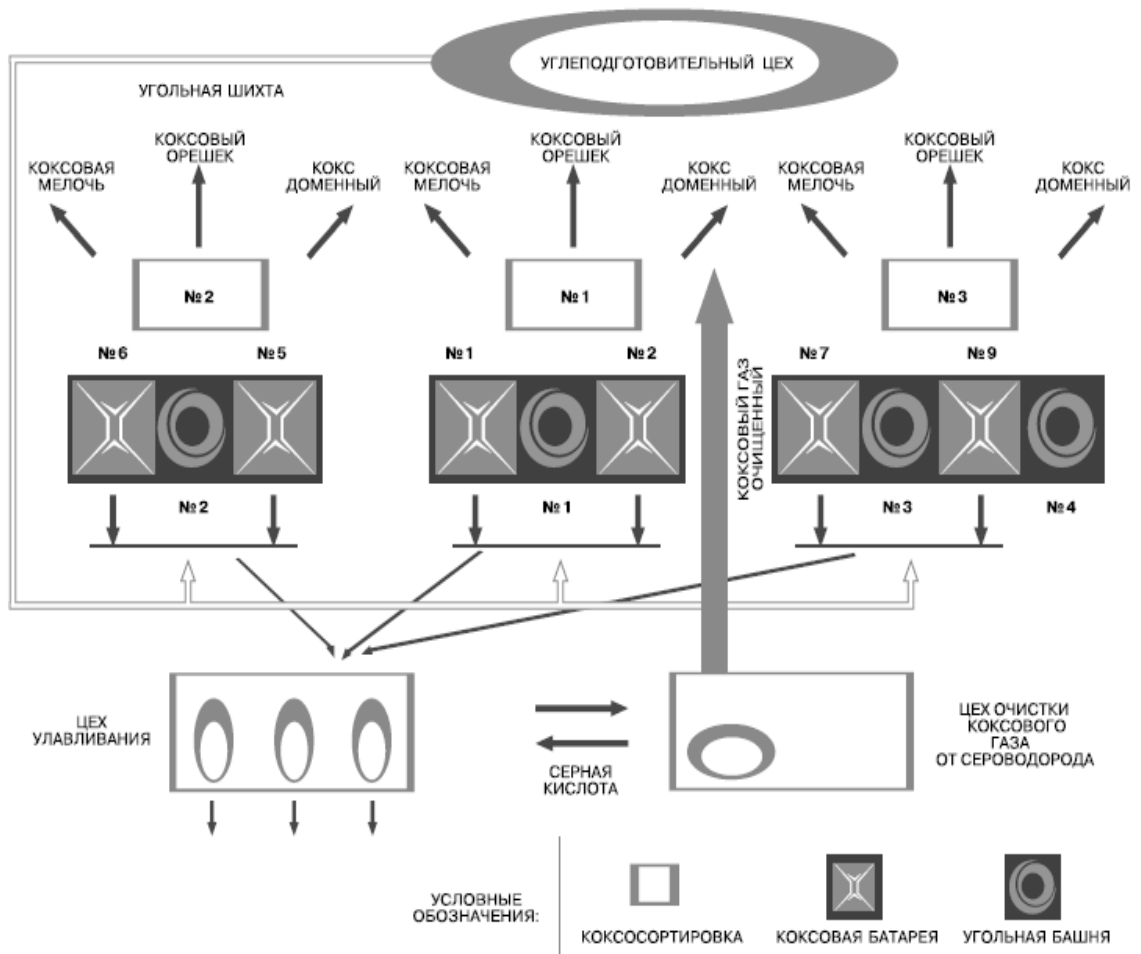


Рисунок 1.1 – Технологічна схема коксохімічного виробництва

Організаційне оформлення процесів і обладнання залежить від сировини, технологічної схеми і обсягів виробництва і може змінюватися як щодо об'єднання технологічних і допоміжних підрозділів, так і за розподілом однотипних цехів. До основних цехів на більшості коксохімічних підприємств відносяться вуглепідготовчі, вуглезабагачувальні, коксові, цех уловлювання, цех сіркоочищення, цех ректифікації, цех смолопереробки, пекококсівий цех.

Технологічна схема виробництва багато в чому залежить від якості вихідної сировини.

Вуглепідготовчий цех зазвичай складається з вуглеприймання, вугільних складів, попереднього дроблення вугілля (де вугілля

подрібнюються до крупності 80,0 мм або 50,0 мм), дозувального, остаточного подрібнення вугільної шихти.

Коксовий цех складається з батареї коксових печей, коксових машин, вугільних башт для накопичення оперативного запасу вугільної шихти. Газове господарство коксових батарей складається з газопідвідної і відводної арматури, пристрої для перемикання і регулювання газових, повітряних і димових потоків, регулювання гідравлічного режиму.

До складу цеху уловлювання хімічних продуктів коксування зазвичай входять такі відділення: конденсації, машинне, сульфатне, аміачне і бензолне виробництво.

Цеху з очистки газу від сірчистих сполук на заводах для переробки вугілля з високим вмістом сірки. При уловлюванні сірчистих сполук отримують плавлену або колоїдну елементарну сірку або сірчану кислоту. Під час вилучення сірководню з коксового газу миш'яково-содовим засобом утворюються баластові солі, що містять гипосульфід і роданистий натрій, які на деяких заводах виділяють як товарні продукти.

Цех ректифікації сирого бензолу служить для переробки надходжень з цеху уловлювання або привезеного з інших коксохімічних виробництв сирого бензолу. Основними товарними продуктами є чистий бензол і його гомологи толуол, ксилоли.

Смолопереробний цех складається з відділення дистиляції, відділення кристалізації, установки для гранулювання пеку і для отримання електродного пеку, склади і вантажні пристрої, відділення біохімічної очистки стічних вод.

У пекококсівому цеху здійснюється коксування кам'яновугільного пеку з метою отримання пекового коксу. У цеху є такі відділення пекопідготовки, пічне відділення для коксування пеку з пристроями для завантаження пеку в печі, відділення охолодження, конденсації й очищення пекококсівого газу з холодильником, масляним скруббером, газодувками для

відсмоктування газу з печей і передачі його по тракту, відстійниками і збірниками смоли і пековий дистилят.

До допоміжних цехів відносяться ремонтно-механічний цех, спеціалізований цех по ремонту коксохімічного устаткування і інші відділення і ділянки, зайняті ремонтом обладнання та виготовленням запасних частин, залізничний цех, автотранспортний цех, або цех безрейкового транспорту, центральна заводська лабораторія (ЦЗЛ), лабораторія охорони навколишнього середовища, відділ технічного контролю (ВТК), господарський цех з санітарно-побутовими корпусами і службою благоустрою; газорятувальна станція, пожежна команда, охорона заводу.

Керівництво всієї виробничої і господарської діяльністю заводу (коксохімічного виробництва комбінату) здійснює заводоуправління [2].

Світовий дефіцит коксового вугілля створює серйозні проблеми сталеливарним компаніям. Більш того, недолік саме цієї сировини буде гальмувати розширення обсягів виробництва сталі, яке вже починає відставати від зростаючого попиту. Відповідно, продовжиться і зростання цін на сталь – ця тенденція має довгостроковий характер.

Аналітики пророкують подальше зростання цін на кокс, обумовлений гострим дефіцитом коксівного вугілля. Зимові шторми в Австралії, снігопади в Китаї і низка великих аварій на шахтах в Казахстані, Україні, Росії і Польщі привели до різкого скорочення світового обсягу поставок, за яким виникло потроєння цін на цю сировину. Австралія – найбільший в світі експортер коксівного вугілля, але шість її найбільших вугільних компаній оголосили форс-мажор ще в січні і поки не скасували своїх попереджень про відстрочку поставок.

У ситуації, що склалася інвестори просувають серію нових вугільних проектів. Однак повені в Квінсленді змушують відкласти їх реалізацію, крім того, збільшенню австралійських вугільних потужностей перешкоджає недостатній розвиток транспортної інфраструктури.

Квінсленд з'єднують з узбережжям всього дві залізничні лінії, які належать Rio Tinto і BHP Billiton і використовуються в першу чергу для перевезення залізної руди. При цьому уряд Квінсленда вимагає, щоб ці гірничорудні гіганти допустили до своїх залізничним потужностям «юніорів» залізородної галузі і, схоже, доб'ються поставленої мети. Однак пропускна здатність цих ліній обмежена, і перевозити ще й додаткові обсяги вугілля за цими залізницями просто неможливо. Крім того, обмежена і пропускна здатність австралійських вантажних портів.

Розширення ж транспортних потужностей, в першу чергу залізничних, пов'язане з гігантськими витратами – прокладка ліній через пустелі і напівпустелі вимагає величезних витрат на матеріали, техніку, а головне – кваліфікованої праці. Сировинний бум і пов'язані з ним проекти розширення видобутку руди і вугілля привів до гострого дефіциту кваліфікованих працівників, і вартість їх праці злетіла до небес. Знайти ж досвідчених менеджерів вищої ланки, здатних керувати реалізацією великих проектів, ще важче. Тому на швидке зростання обсягу поставок австралійського вугілля розраховувати не доводиться.

Аналітики Macquarie Bank вказують в своєму звіті: «Втрата для ринку австралійського вугілля викликала серйозну паніку. Через дефіцит коксу сталеливарні компанії змушені були скоротити випуск продукції. Відстрочки введення в дію нових потужностей в комбінації з недавніми руйнівними повеннями в Квінсленді створюють структурний дефіцит металургійного вугілля, який буде зберігатися кілька років ». За оцінками експертів Macquarie, повені, що призвели до припинення видобутку вугілля на родовищах BHP Billiton, Rio Tinto і Xstrata, можуть скоротити обсяг австралійських поставок на 12...15 млн. тонн.

У цій ситуації в найближчі роки китайські виробники стали випробовуватимуть гострий дефіцит коксівного вугілля. Зазвичай китайці експортують 14 млн. тонн коксу на рік. Однак, за оцінками Джима Леннона, головного аналітика Macquarie Capital, виробництво сталі в країні

збільшується на 18 % в рік, а це пов'язано з безперервним зростанням споживання коксу. Леннон вважає, що «хронічний дефіцит коксівного вугілля в Китаї може призвести до заборони експорту коксу». Він заявив: «Вугілля зараз обігнало руду, з якої раніше була пов'язана головна частина витрат на виробництво сталі». І дійсно, ціни в контрактах на постачання залізної руди виростили на 65...71 % (Vale) або до 80 доларів за тонну, виключаючи вартість фрахту, і на 80...96,5 % (Rio Tinto), а на коксівне вугілля – на 206 %, до 300 доларів за тонну.

За прогнозом Джерарда МакКлоски, засновника і голови агентства McCloskey, в 2018 році ціни на кокс можуть досягти рівня 650 доларів за тонну, на відміну від 220...450 доларів в 2012-му і на початку 2013 року. Це і зрозуміло – адже за цей же час ціни на коксівне вугілля збільшилися від 92...98 доларів до 300 доларів. «Тенденція значного зростання цін на кокс і коксівне вугілля буде зберігатися протягом найближчих трьох-чотирьох років. При цьому Китай буде основним імпортером коксівного вугілля », – впевнений МакКлоски. На його думку, ситуація посилиться ще і ажіотажним попитом, який буде пов'язаний з «реальним дефіцитом, очікуванням подальшого зростання цін, підвищенням витрат і скороченням ресурсів, в тому числі трудових».

З точки зору МакКлоски, зростання цін на коксівне вугілля створить стимули для створення нових шахт в Німеччині, відновлення роботи законсервованих шахт в Польщі та інших країнах. Він вважає, що нові потужності по видобутку вугілля з'являться, зокрема, в Мозамбіку, Індонезії і Колумбії. Зрозуміло, будуть реалізовані і австралійські проекти. Експерт пророкує, що в результаті, в 2012 році світовий обсяг продажів твердих коксівного вугілля складе 178 млн. тонн. При цьому поставки з Австралії збільшаться до 119 млн. тонн, з Канади вони складуть 22 млн. тонн, а з США – 22 млн. тонн. Прогноз МакКлоски на 2018 рік: рівень продажів складе 202 млн. тонн, в тому числі поставки з Австралії складуть 149 млн. тонн, з Канади – 27 млн. тонн, з США – 15 млн. тонн. В свою чергу Леннон вказує,

що дефіцит коксу призведе до дефіциту сталевих продукцій. За його оцінками, за 2000...2007 роки світовий попит на сталь збільшувався з середньою швидкістю 6,5 % на рік (зрозуміло, в першу чергу – за рахунок Китаю). Обсяги виробництва розширювалися з відставанням – через тривалість будівництва нових потужностей, а також через дефіцит залізної руди і коксівного вугілля. За даними МакКлоски, світовий випуск сталі склав в 2007 році 931 млн. тонн, і експерт прогнозує, що в 2012 році він збільшиться до 1,221 млрд. тонн, а в 2018 році до 1,626 млн. тонн. Проте, за оцінками Леннона, для задоволення зростаючого попиту, до 2012 року в світі має бути побудовано 500 млн. тонн нових сталеливарних потужностей.

Проте, з його точки зору, єдина країна, яка здатна вчасно збільшити обсяги виробництва, це Китай. Капітальні витрати на будівництво заводу в цій країні вдвічі нижче, ніж в іншій частині світу. При цьому саме будівництво інтегрованого сталеливарного підприємства в Китаї здійснюється за 12...18 місяців, тоді як в інших країнах на це йде 4...5 років через тривалості проектування, тривалого процесу отримання дозволів, більш жорстких екологічних норм і більш тривалого процесу будівництва. За прогнозом Леннона, нові (побудовані після 2007 року) потужності за межами Китаю складуть до 2018 року 175 млн. тонн, тоді як попит збільшиться до цього часу на 240 млн. тонн. Правда, якщо прогнози Леннона засновані на простій (або непростій) екстраполяції на майбутнє тенденцій, які спостерігалися в період 2000...2007 років, в них можна засумніватися. Проте, в своєму виступі на конференції Steel Business Briefing в Лондоні Леннон заявив: «Китай, на частку якого припадає більше третини світового попиту, повинен буде збільшити експорт, щоб скоротити розміри світового дефіциту. Ця країна – не руйнівник, а рятівник світового ринку сталевих продукцій. Однак навряд чи Китай впорається з цим завданням в повному обсязі – цьому перешкодить дефіцит коксівного вугілля»[3].

1.2 Виробництво коксу в Україні

В даний час в Україні працює 11 коксохімічних заводів (КХЗ). До цього числа не входить кілька радянських коксохіміків, які в постперебудовний час повністю припинили свою роботу – такі, як, наприклад, Стаханівський або Горлівський. Крім того, як відомо, ще до кризи поступово згорталася робота підприємства «Донецьккокс», розташованого в межах м. Донецьк.

У зв'язку з цим відзначимо, що коксохімія України практично припинили імпорт коксівного вугілля. Імпорт готового коксу також фактично припинився, невеликі поставки з-за кордону виконувалися лише за раніше оплаченими контрактами. І за результатами ввезення коксу на вітчизняний ринок склав трохи більше 1,06 млн. тонн (падіння на 40 %). Важливо, що ця цифра в 2 рази більше того обсягу, який планувався спочатку при складанні балансу споживання на рік, що минув (509 тис. тонн).

Основними імпортерами коксу стали меткомбінат «Арселор Міттал Кривий Ріг» (понад 770 тис. тонн) і Маріупольський меткомбінат ім. Ілліча (приблизно 270 тис. тонн). Хоча перший в своєму розпорядженні має власний коксохім, а у другого «стабільні відносини» в частині коксу з «Метінвест Холдингом».

Ціни на кокс в Україні до початку нового року знизилися до позначки 150...200 дол./тонн. За оцінками фахівців, можуть продовжити падіння в прив'язці до збереження несприятливої ринкової кон'юнктури. Відповідно, зменшується рентабельність роботи коксохіміків – незалежно від того, в яку саме промислову групу вони входять. Чи то це, наприклад, Індустріальний союз Донбасу («Алчевськкокс»), чи то «Євраз» («Баглійкокс», «Дніпрококс», Дніпродзержинський КХЗ), і т.д. Так, за інформацією «Укркокса», до кінця минулого року рентабельність роботи вітчизняних КХЗ впала до рівня мінус 10...11 %. Собівартість же виробництва 1 тонни коксу (6 % вологості) збільшилася майже на 70 %.

Зрозуміло, що в таких умовах практично всі програми реконструкції і технічного переозброєння на коксохімах згорнуті. Середньозважений рівень зносу коксових батарей, за даними Мінпромполітики, на середину минулого року становив близько 54 %.

За прогнозами однієї з провідних структур, які аналізують ринки продукції ГМК, – Citi Investment Research – подальше світове скорочення металовиробництва і далі пригнічує попит на сировину для металургії. А отже – і масштаби випуску коксу, і ціни на нього будуть схильні до зниження.

Саме Українські металургійні підприємства, за оцінками галузевого об'єднання «Металургпром», в січні нинішнього року скоротять виплавку сталі на 45,4 %, до менш ніж 2 млн. тонн. Під такий рівень виплавки, необхідний (серед іншого) 1 млн. тонн коксу. І ця потреба, найімовірніше, буде повністю забезпечена підприємствами України, які в кризовій ситуації різко активізували свої лобістські зусилля проти імпорту і імпортерів – за допомогою можливостей холдингів-власників.

А в цілому в році, що наступив, вважають в Міністерстві економіки, вітчизняне металургійне виробництво зменшиться приблизно на 10 %. Що призведе до скорочення випуску коксохімічної продукції не менше ніж на 17...18 % – тобто, до неповних 16 млн. тонн.

Позитивним чинником тут вже став прогресуючий перехід підприємств-споживачів з природного газу. Який постійно дорожчає на кокс (як паливо). Так, з листопада минулого року подібний перехід (в доменному виробництві) здійснили «метінвестовські» «Азовсталь» і ЄМЗ. Підсумок – економія по одній тільки «Азовсталі» досягла 12 млн. грн. в місяць. Про плани аналогічної заміни вже оголосили «Арселор Міттал Кривий Ріг» і ММК ім. Ілліча. В результаті такого переходу, за усередненими експертними оцінками, вже в нинішньому році споживання природного газу в українському ГМК може впасти мало не на 50 %. Що, цілком реально з урахуванням нинішніх газових конфліктів і незмінного подорожчання газу. А

також того, що сьогодні газ в металургії все ще застосовується лише в нашій країні і частково в Росії в той час як решта світу вже давно використовує як паливо кокс [4].

Переробка кам'яновугільної смоли здійснюється за схемою, представленій на рисунку 1.2.

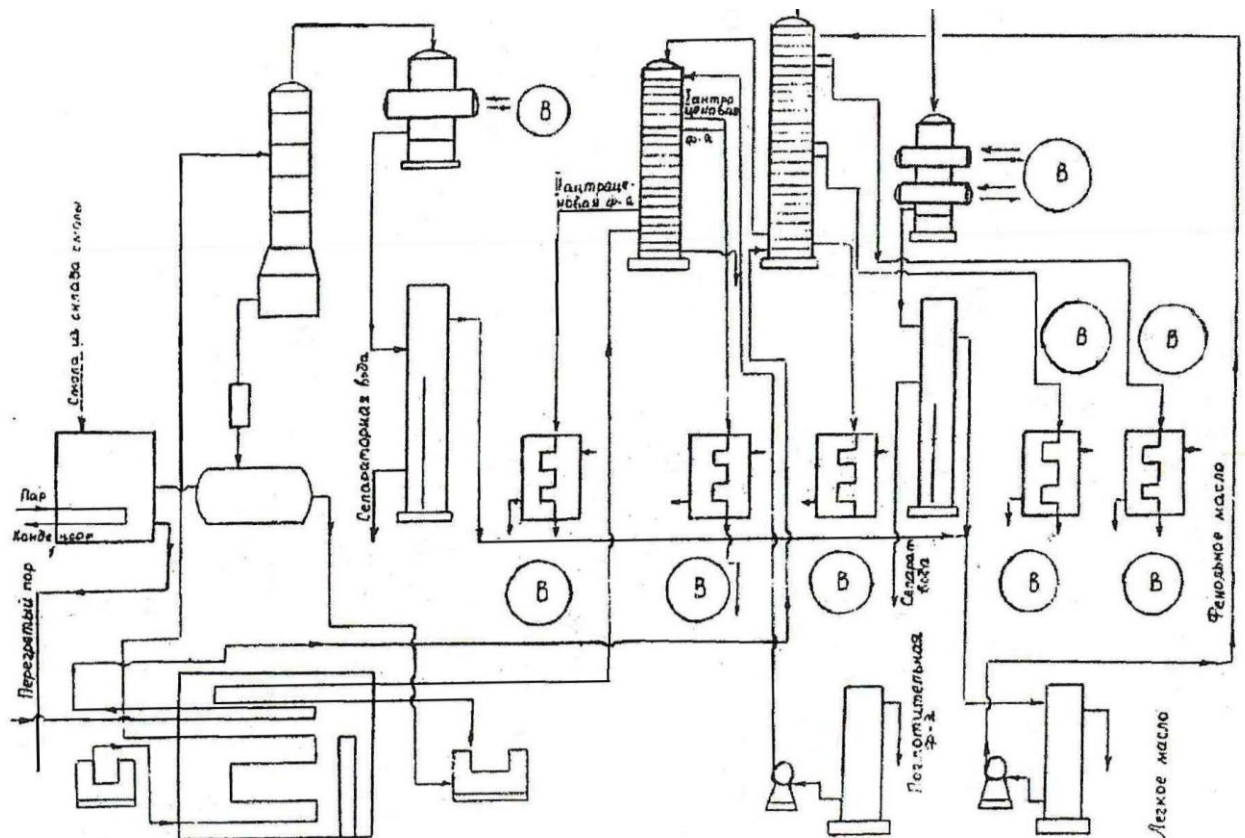


Рисунок 1.2 – Технологічна схема відділення дистиляції смоли

Смола з проміжного сховища з температурою 70...80 °С забирається трьохплунжерним насосом і прокачується по трубах 1-ої ступені, що знаходяться в конвективній зоні трубчастої печі, де нагрівається до температури 105...120 °С і надходить в евапоратор. Тут відбувається випаровування з нагрітої смоли парів води і частини легкого масла, які відводяться по газоходу через верхню частину евапоратора в конденсатор холодильника. Сконденсована і охолоджена суміш води і легкого масла надходить в сепаратор, де суміш по різниці щільності розділяється.

Рідка фаза – зневоднена смола з нижньої частини евапоратора через гідрозатвор надходить до збірки збезводненої смоли.

Зневоднена смола з температурою 100...120 °С зі збірки забирається другим трьохплунжерним насосом і прокачується по трубах 2-го ступеня, що знаходяться в радіантній зоні трубчастої печі, де нагрівається до температури 380...410 °С.

Смола, нагріта до температури однократного випару, надходить в пекову колону на пекоотбійник, де відбувається поділ на рідку (пек) і газову фази. Пек стікає по переливних тарілках вниз і відводиться через два крани і гідрозатвор на електродну установку і далі в баки ІНЦа.

У ректифікаційної частини пекової колони з балії 8-ої тарілки через гідрозатвор відбирається друга антрацитна фракція, яку направляють по трубопроводу через колектор другого антрацену на один з двох потужних холодильників, де охолоджується до температури 90...110 °С і приймається до збірки антрацитної фракції .

З 12-ої тарілки пекової колони відбирається перша антрацитна фракція через видаткову шайбу і заглибний холодильник першої антрацитної фракції, де охолоджується до температури 110...130 °С та направляється до збірника антрацитної фракції. У відділенні дистиляції смоли існує можливість роздільного і спільного прийому антрацитної фракцій в один із збірок.

Тепловий баланс пекової (антрацитної) колони підтримується за допомогою подачі рефлюкса (поглинаючої фракції) з накопичувальної збірки «пляшки» насосом в верхню частину колони.

З верхньої частини пекової колони по газоходу не сконденсовані пари фракцій з температурою 245...265 °С надходять в нижню частину фракційної колони. В балії фракційної колони встановлений барботер через який подається гострий пар, нагрітий до температури не менше 300 °С для підтримки теплового балансу фракційної колони і зниження вмісту нафталінової фракції в поглинаючий.

З балії фракційної колони відбирається поглинаюча фракція через гідрозатвор і занурений холодильник з температурою 65...75 °С подається на накопичувальний збірник «пляшку», звідки забирається на рефлюкс, а надлишок через верхню частину направляється на збірник поглинаючої фракції.

Нафталінова фракція відбирається з 12-ої тарілки і направляється у сховище нафталіновою фракції.

Фенольна фракція відбирається з 30-ої тарілки і відводиться у відповідний мірник.

З верхньої частини фракційної колони не сконденсовані пари води і легкого масла надходять в конденсатор-холодильник фракційної колони, де конденсуються і охолоджуються, а потім надходять в сепаратор для розділення за питомими вагами. З сепаратора легке масло надходить в приймальний збірник «пляшку», звідки забирається на рефлюкс, а надлишок направляється до відповідного мірника. Сепараторна вода з нижньої частини сепаратора надходить в приймальну ємність «квадрат», де змішується з пароконденсатом і відкачується на подальшу очистку на БХО.

Тепловий баланс фракційної колони підтримується за допомогою подачі рефлюкса (легкого масла) з накопичувального збірника «пляшки» насосом в верхню частину колони [5].

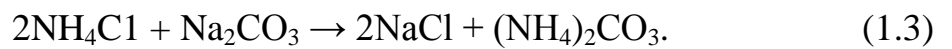
1.3 Нейтралізація шкідливого впливу солей

Після попереднього відстоювання смоли в сховищах складу смолоперегінного цеху в ній залишається 2...3 % води, що містить солі, які призводять до корозії. Якщо ці солі не знешкодити, то апаратура і комунікації трубчастого агрегату швидко зруйнуються.

Особливо швидко піддаються руйнуванню трубопроводи на ділянці від трубчастої печі до пекової колони, комунікації бічних відборів фракційної колони, патрони термодар гарячих смоло- і маслопроводах. Спостерігаються

також значні ураження окремих конструктивних елементів ректифікаційних колон (ковпачків, тарілок, болтів). Тому експлуатація трубчастих агрегатів не повинна допускатися без застосування протикорозійного захисту апаратури і комунікацій.

Одним з ефективних засобів протикорозійного захисту є додавання у смолу соди. Дія соди (Na_2CO_3) засновано на перекладі солей амонію в термічно стійкі солі натрію і виділення вільного аміаку. Реакція соди з солями амонію може бути схематично представлена наступною формулою:



Соду в смолу вводять у вигляді 5...6 % розчину перед подачею смоли на першу сходинку трубчастої печі. Кількість содового розчину, що додається розраховують за вмістом пов'язаних аміачних солей в смолі, що надходить на переробку. На кожен грам пов'язаного аміаку додають 3 г соди (з урахуванням 20 % надлишку від розрахованої кількості). Зазвичай содовий розчин додають в кількості 0,04...0,1 % від переробляється смоли (в розрахунку на суху соду).

Щоб позбавитися від відходів виробництва – некондиційних фенолят та зменшити витрати на закупівлю соди, пропонується частково замінити соду фенолятом. Після повного спрацювання содового розчину в напірний бак відділення дистиляції смоли було залито 20 м³ фенолятів з вмістом вільного лугу 1,4 %, після чого подача фенолят здійснювалася в кількості 0,35 кг/т смоли. Визначення впливу заміни корозійного захисту, здійснювалася за зовнішнім виглядом фракцій, рН, вмістом роданиду CNS^- , хлоридів Cl^- .

Попередній аналіз водних витяжок за даними показниками при подачі некондиційних фенолят залишається таким же, як і при содовому захисті. На технологічний процес заміна корозійного захисту негативно не позначається, зовнішній вигляд фракцій відповідає ТУ [6].

1.4 Технічне обладнання для дослідження

Для нагріву смоли до температури її зневоднення однократного випару при подачі на ректифікаційну колону використовують трубчасті печі (рис 1.3).

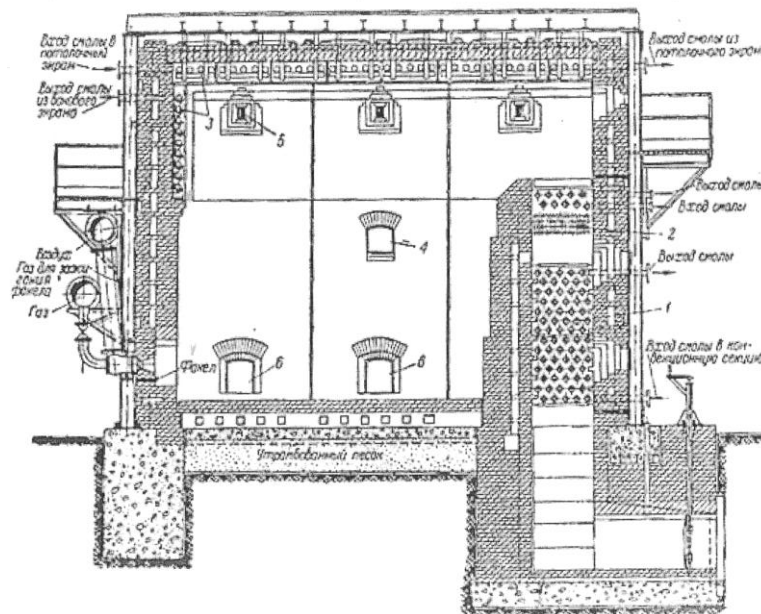
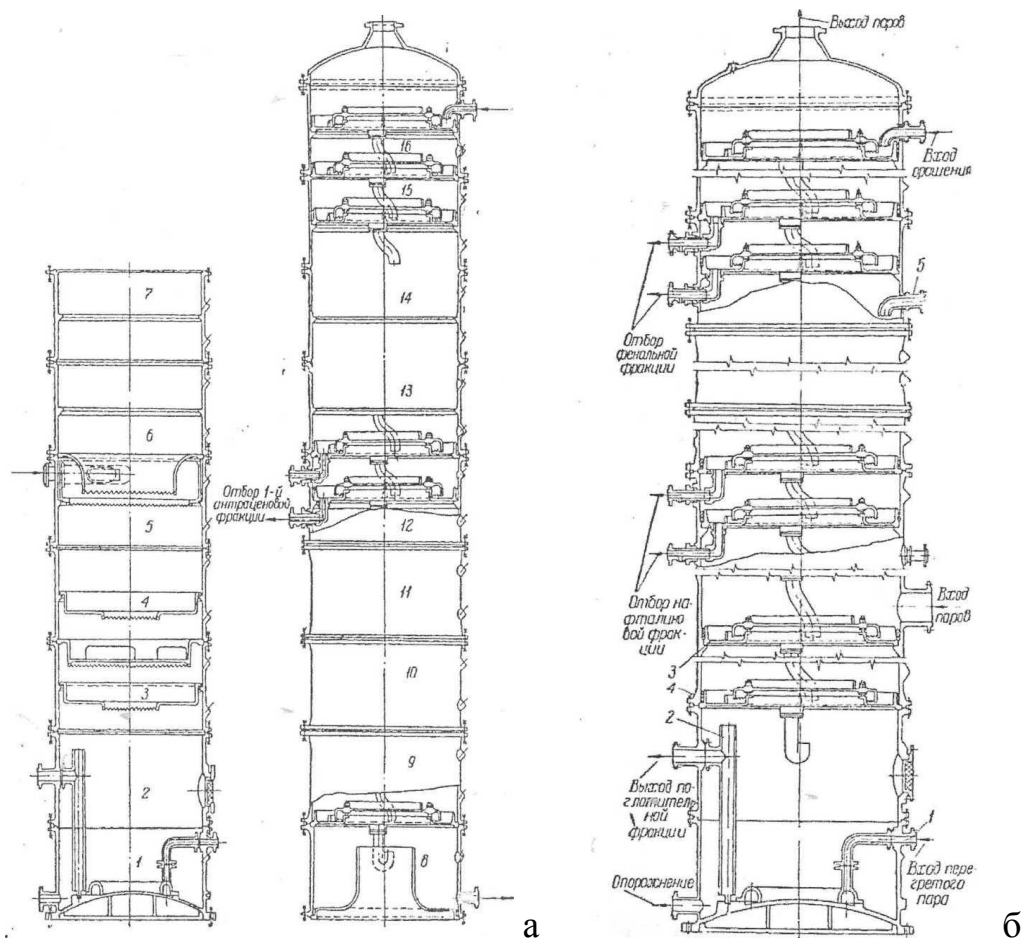


Рисунок 1.3 – Трубчаста піч

Перша (для зневоднення) – конвекційна, має 80 труб діаметром 102/86 мм і довжиною 8,6 м. Поверхню нагріву 206 м^2 , загальна довжина труб конвекційної секції 688 м, обсяг – $4,91 \text{ м}^3$. Друга щабель (для нагріву до температури однократного випару) – радіантна – 46 труб діаметром 102/86 мм, довжиною 8,6 м. Поверхня нагріву – 122 м^2 , загальна довжина труб 404 м, обсяг – $2,95 \text{ м}^3$. Пароперегрівач – 64 труби діаметром 40 мм, поверхня нагріву – 62 м^2 . Труби трубчастої печі виготовлені зі сталі марки К7СМТ. Обсяг топкового простору 273 м^3 , площа поду топки $44,6 \text{ м}^2$.

Смола нагріта до температури однократного випару фракцій подається в пекову (антраценову) колону. У ній відокремлюються пек і антраценова

фракції (для трубчастих агрегатів №1 та №2). Висота її складає 20м, діаметр 1600мм, 19 царг. 20 тарілок.



а – пекова колона (для трубчастих агрегатів №1 и №2),

б – фракційна колона

Рисунок 1.4 - Пекова та фракційна колони

Відбір першої антраценової фракції з 5, 6 тарілки 11, 12 царг., відбір другої антраценової фракції з балії 8-ої царги.

Пройшовши пекову колону не сконденсовані пари надходять у фракційну колону. У ній виділяються поглинальна, нафталінова і фенольна фракції і легке масло. Фракційна колона має: висоту 21м, діаметр 1600 мм, 24 царги, 44 тарілки. поглинаючої фракції з нижньої частини колони. Відбір нафталінової фракції з 18...25 тарілок, 11...14 царг, відбір фенольної фракції з 30...33 тарілок, 17...18 царги.

Для зневоднення смола надходить на переробку її нагрівають до температури 120 градусів і подають на випарник першого ступеня.

1.5 Хімічно стійкі багатокomпонентні композиційні матеріали

Розробка нових видів вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів (ВВКМ) створюють потенційні можливості для створення елементів і теплових вузлів великогабаритних і надвеликогабаритних установок електровакуумного типу. Основні характеристики відомих ВВКМ представлено в таблиці 1.2 [16].

В таблиці 1.2 представлені види ВВКМ отримані на основі новолачної смоли СФ-010. Особливістю отвердженної смоли СФ-010 є значне виділення в процесі карбонізації низькомолекулярних летючих у вигляді пари фенолу, фурфуролу, аміаку, оксидів вуглецю і вуглеводнів [16].

Таблиця 1.2 - Властивості вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів [16]

Найменування параметра	УКПМ-1	УКПМ-2	УКПМ-3	УПА0-Э
Температура експлуатації на повітрі, К	600	600	600	600
Температура експлуатації в захисному середовищі, К	1473	2323	3073	2323
Щільність, г/см ³	1,22 – 1,30	1,20-1,40	1,35- 1,45	1,30-1,40
Пористість%	12	12	14	15
Межа міцності на вигин, МПа	65	90	80	65
Межа міцності на розтягування, МПа	30	45	45	35
Межа міцності на стискування, МПа	55	70	70	60
ТКЛР, ·10 ⁻⁶	3,4-3,9	3,6-4,0	3,8-4,2	2,4-3,1
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	5-10	25-35	30-40	25-35

Подальше вдосконалення ВВКМ пов'язане із заміною типу зв'язуючого. Використання резольних смол замість новолачних забезпечує зниження виділення низькомолекулярних летючих і значне зменшення виділення фенолу, фурфуролу і аміаку. Цей факт забезпечує зниження пористості і збільшення фізико-механічних характеристик по всіх переділах процесу виробництва розроблених вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів на основі резольних смол.

Виготовлена дослідна партія вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів марки УУКМР у вигляді пластин на основі графітованої вуглецевої тканини і резольної смоли марки ЛБС-20. Характеристика пластин представлена в табл. 1.3 і табл. 1.4.

Таблиця 1.3 - Характеристики пластин з вуглепластика на основі резольної смоли (УПКР-1), карбонізованого вуглепластика (УККР-1) і піроушільненого карбонізованого вуглепластика (УККПР-1)

Характеристики	Порядковий номер зразків							
	00210	00310	00410	00510	00610	00710	00810	0110
Щільність УПКР-1, г/см ³	1,21	1,22	1,22	1,14	1,15	1,25	1,30	1,27
Пористість УПКР-1, %	0,10	0,15	0,10	2,30	2,29	0,09	0,20	1,04
Щільність УККР-1, г/см ³	0,98	1,01	1,02	0,94	0,98	1,04	1,05	1,27
Пористість УККР-1, %	29	28	27	32	31	26	26	27
Щільність УККПР-1, г/см ³	1,24	1,22	1,22	1,14	1,15	1,25	1,30	1,27
Пористість УККПР-1, %	8,0	9,1	8,4	14	12	7	7	8,3
Вміст в УККПР-1, піровуглецю, %	17,9	22,6	17,6	20,2	19,9	20,2	14,3	16,5

Марки УУКМР, представлені в табл. 1.3, 1.4, виготовлені на основі вуглецевої тканини Урал Т-22 і резольної фенолоформальдегідної смоли марки ЛБС-20. Вміст ЛБС-20 у препрегу складало $32 \pm 2\%$ по сухому залишку. Схема армування відповідає повороту ниток основи тканини на 90°

у кожному сусідньому шарі.

Таблиця 1.4 - Властивості вуглецевих композиційних матеріалів на основі резольної смоли по технологічних стадіях

Характеристики	Вуглепластик УПКР-1	Карбонізований вуглепластик УККР-1	Піроушлі- нений УККПР-1
Межа міцності на стискування, МПа	106 ± 5	65 ± 5	85 ± 7
Межа міцності на вигин, МПа	94 ± 3	62 ± 5	78 ± 6
Ударна в'язкість, Дж/м ²	43 ± 2	25 ± 4	64 ± 3
Коефіцієнт тертя	0,16 ± 0,02	0,21±0,01	0,18±0,02
Інтенсивність зносу, мкм/км	3,4 ± 0,2	8,4 ± 0,3	4,3 ± 0,3
Питомий електричний опір, мкОм м	145 ± 5	65 ± 4	57 ± 3

На основі УККПР-1 проведена модернізація електровакуумної печі серії СЭВ – 8.8/11. Тепловий вузол модернізованої СЭВ 11.11.3/18-М виконаний тришарово. Внутрішній і зовнішній шар виконані з УККПР-1, середній шар - з низькощільного вуглець-вуглецевого матеріалу – НПУУКМ, який отримано за технологічною схемою [15].

Нагрівачі виконані з шести секцій, що містять по чотири ламелі. У кожному з трьох фаз електричного струму включено по дві секції.

Вироби з силіційованого композиційного матеріалу широко застосовуються в металургії, хімічному і нафтохімічному машинобудуванні.

У металургії силіційований графіт використовують як арматуру термопар занурення для рідкого чавуну і шлаку; контейнери і трубопроводи для транспортування розплавлених металів; футерувальний матеріал, стійкий в окислювальних середовищах; форми, стійкі до дії розплавленого скла; вироби стійкі в окислювальних газових середовищах при високих

температурах.

Захисна арматура термопар занурення з силіційованого графіту витримує до 120 теплозмін в інтервалі температур від 293 К до 2273 К, практично не змочується розплавами кольорових металів і має ресурс праці до 20 тис. годин зі зносом не більше 1,0 мм [22].

Силіційований вуглець-вуглецевий композиційний матеріал використовують як вогнетривкий матеріал для машин безперервного лиття заготовок (МБЛЗ).

До вогнетривких виробів, які використовують на МБЛЗ, пред'являються підвищені вимоги по стійкості в тяжких умовах при тривалій експлуатації. При безперервному розливанні сталі потрібна стійка робота дозуючих облаштувань проміжного ковша. Від стійкості цього вузла залежить стабільність розливання сталі і якість зливка. Відомі вогнетривкі матеріали, які використовують для дозуючих пристроїв, не забезпечують тривале розливання великих кількостей металу і не дозволяють в повному об'ємі реалізувати переваги безперервного розливання на МБЛЗ.

Типові властивості вогнетривів, які використовують для футерування проміжного ковша, представлені в табл. 1.5 [22].

Застосування шамотних і глинисто-графітових стаканів недоцільне із-за інтенсивного руйнування каналу з вогнетривів, що призводить до збільшення діаметру. Вогнетриви на основі муллиту і корунду сильно заростають за рахунок значної акумуляції і передачі тепла через стінки стакану. Магнетитові і хромомангнетитові стакани виявилися непридатними також внаслідок їх великої схильності до зтягування, що пояснюється підвищеною теплопровідністю цих матеріалів. Цирконографітові стакани роз'їдаються розплавленою сталлю шляхом розчинення вуглецю, що міститься в їх структурі.

Таблиця 1.5 - Властивості вогнетривів для виготовлення компонентів проміжного ковша

Показник	Розливний стакан			Голівка стопора		Трубка			
	Ц	Цр	ВГ	Ц	ВГ	ПР	Ш	ВГ	
Вогнетривкість, °С	-	-	1920	-	1920	1580	1730	1790	
Пористість, %	21,4	21,5	16,5	20,1	18,6	25,5	20,7	22,4	
Межа міцності при стискуванні, МПа	65	73	120	50	80	21	30	39	
Вміст, %									
	SiO ₂	33,5	0,4	6,8	45,1	13,6	75,0	52,2	36,9
	Al ₂ O ₃	0,5	-	92,3	1,2	85,3	20,1	42,6	58,7
	ZrO ₂	65,9	95,1	-	52,3	-	-	-	-

Частою причиною заміни цирконових стаканів є розтріскування і отколи нижньої частини стакану. Такі дефекти призводять до розбризування струменя металу і погіршення якості зливка. Це пов'язано з недостатньою термічною стійкістю цирконових стаканів. На знос робочого каналу значний вплив робить також пористість матеріалу стакану [22].

Безперервне розливання сталі є процесом, при якому рідка сталь з ковша заливається у відкритий водоохолоджуваний кристалізатор, з нижнього кінця якого витягується зливоч, частково затверділий по периметру кристалізатора. Сталерозливний стакан найбільш відповідальний елемент стопорного пристрою, через який розливають з ковша рідкий метал.

Сталерозливні стакани виготовляють з шамота, високоглиноземистих вогнетривів, цирконових вогнетривів та ін. [22]. Основною проблемою безперервного розливання є швидкий знос стакану, а також затягування стакану і утворення настилів на нижній торцевій площині стакану.

Зразки силіційованих ВВКМ випробовувалися на стійкість методом

занурення їх в рідкий чавун і шлак. Швидкість зносу зразків силіційованого композиційного матеріалу менше швидкості зносу шамотно-каолінових зразків на 75 %, глинисто-графітових на 96 %, високоглиноземистих на 77 % і цирконових на 82 %.

Швидкість зносу силіційованих ВВКМ в шлаку на 40 % вище, ніж в чавуні, і складає 0,015 мм/хв.

Хімічна стійкість силіційованого ВВКМ в розплавах кольорових металів вища, ніж в розплавах чорних металів. Стійкість визначалася, методом занурення зразків силіційованого ВВКМ в розплав алюмінію при 1033...1053 К. За 100 годин витримки в розплаві алюмінію зразки не змінювали свого зовнішнього вигляду, втрата маси складала до 1 %.

Застосування силіційованого графіту марки СГ-П в якості конструкційного матеріалу для виготовлення деталей вузлів тертя турбінних датчиків витрати дасть можливість збільшити технічний ресурс останніх 5...8 раз [23].

1.6 Продукція, яку випускають при коксуванні вугілля

При коксуванні вугілля випускають наступні види продукції:

1. Пек кам'яновугільний електродний (ГОСТ 10200-83) табл. 1.6.
2. Масло легке кам'яновугільне (ТУ У 322-00190443-012-97) табл. 1.7.
3. Масло кам'яновугільне поглинаюче (ТУ У 322-00190443-117-97) табл. 1.8.
4. Масло фенольне кам'яновугільне (ТУ У 322-00190443-127-96) табл. 1.9.
5. Антраценова фракція (ГОСТ 11126-88) табл. 1.10.
6. Фракція нафталінова (ТУ У 24.1-00190443-047:2006) табл. 1.11.
7. Феноляти (ТУ У 322-00190443-046-98) табл. 1.12.
8. Дьогті кам'яновугільні для дорожнього будівництва (ГОСТ 4641-80) табл. 1.13.

9. Паливо котлове коксохімічне сумішне - альтернативне паливо (ТУ У 322-00190443-042-97) табл. 1.14

Таблиця 1.6 - Пек кам'яновугільний електродний (ГОСТ 10200-83)

Найменування показника	Норма для марки			
	А	Б	Б1	В
Зовнішній вигляд	Розплавлений пек або твердий у вигляді гранул			
Температура розм'якшення, °С	65-70	67-73	72-76	85-90
Масова доля речовин нерозчинних в толуолі (α -фракція), %	24-28	25-31	26-31	не менее 31
Масова доля речовин нерозчинних в хіноліні (α_1 -фракція), % не більше	7	8	10	12
Вихід летючих речовин, %	59-63	58-62	не более 59	53-57
Зольність, % не більше	0,3	0,3	0,3	0,3
Масова доля води в твердому пеці, % не більше	4,0	4,0	4,0	4,0

Таблиця 1.7 - Масло легке кам'яновугільне (ТУ У 322-00190443-012-97)

Найменування показника	Норма по ТУ	При передачі в ЦСПП
Масова доля відгону до 180 ⁰ С, % не менше	65	65
Висота шару води в цистерні, мм не більше	10	10
Масова доля фенолів, % не більше	-	1,5
Вміст нафталіну, % не більше	-	15

Таблиця 1.8 - Масло кам'яновугільне поглинаюче (ТУ У 322-00190443-117-97)

Найменування показника (a ₁ - фракція)	Норма для марок			
	А		Б	В
	1 сорт	2 сорт		
1. Об'ємна доля води, % не більше	0,5	0,5	0,5	0,5
2. Фракційний склад, об'ємна доля %				
Відгону до 230 ⁰ С, не більше	Отс.	2	3	2
Відгону до 285 ⁰ С, не менше	95	-	-	
Відгону 230-300 ⁰ С, не менше	-	90	90	90
3. Масова доля фенолів, % не більше	0,7	0,8	1,0	2,5-3,5
4. Масова доля нафталіну, % не більше	8	13	15	13
5. Відсутність осаду при температурі, С	5	15	-	15

Таблиця 1.9 - Масло фенольне кам'яновугільне (ТУ У 322-00190443-127-96)

Найменування показника	
1. Масова доля фенолів, % не менше	25,0
2. Масова доля води, % не більше	2,0
3. Зовнішні домішки, розчинні при температурі – 40 ⁰ С	відсутні

Таблиця 1.10 - Антраценова фракція (ГОСТ 11126-88)

Найменування показника	Марка	
	А	Б
1. Щільність при 20 ⁰ С, г/см ³ , не менше	1,12	1,10
2. Масова доля води, % не більше	1,0	1,0
3. Фракційний склад, % (за об'ємом):		
до 210 ⁰ С, не більше	1	1
до 300 ⁰ С, не більше	20	25
до 360 ⁰ С, не менше	не нормується	
4. Масова доля сирого антрацену, % не більше	20	18
5. Осад при температурі 70 ⁰ С	не нормується	
6. Коксове число, % не більше	2,0	1,0
7. Зольність, % не більше	0,05	0,05
8. Масова доля іона натрію, % не більше	0,005	0,005
9. Масова доля іона калію, % не більше	не нормується	
10. Масова доля механічних домішок, % не більше	0,02	0,02

Таблиця 1.11 - Фракція нафталінова (ТУ У 24.1-00190443-047:2006)

Найменування показника	Норма
Об'ємна доля води, % не більше	1,5
Масова доля нафталіну, % не менше	73
Масова доля фенолів, % не більше	10

Таблиця 1.12 - Феноляти (ТУ У 322-00190443-046-98)

Найменування показника	Норма для марки		
	А		Б
	Вищий сорт	1 сорт	
Зовнішній вигляд	Прозора рідина, що не містить осаду і зважених часток		
Масова доля 100% фенолів, % не менше	21	19	не менше 15
Об'ємна доля нефенольних домішок, % не більше	15	20	не норм.
Масова доля вільного луку, % не більше	не нормується		8

Таблиця 1.13 - Дьогті кам'яновугільні для дорожнього будівництва (ГОСТ 4641-80)

Найменування показників	Норма для марки					
	Д1	Д2	Д3	Д4	Д5	Д6
1	2	3	4	5	6	7
В'язкість, с, в межах:	5-70					
C_{30}^5		5-20	20-50	50-120	120-200	-
C_{30}^{10}						10-80
C_{50}^{10}						
Вміст води, % по масі, не більше	3	1	1	1	1	1
Вміст речовин нерозчинних в толуолі, % по масі не більше	18	20	20	20	20	20
Фракційний склад, що переганяється, % не більше при температурі						
до 170 ⁰ С	3	2	1,5	1,5	1,5	1,5
до 270 ⁰ С	20	20	15	15	15	15

Продовження табл. 1.13

1	2	3	4	5	6	7
до 300 ⁰ С	35	30	25	25	25	20
Температура розм'якшення залишку після відбору фракції до 300 ⁰ С, не більше	45	65	65	65	65	70
Вміст фенолів, % по масі не більше	5	3	2	2	2	2
Вміст нафталіну, % по масі не більше	5	4	3	3	3	3

Таблиця 1.14 - Паливо котлове коксохімічне сумішне - альтернативне паливо (ТУ У 322-00190443-042-97)

Найменування показника	Норма для марки		
	ТККС-1	ТККС-2	ТККС-3
1. Масова доля сірки, % не більше	2,0	3,0	3,5
2. В'язкість умовна при 80 ⁰ С, не більше	3,0	5,0	8,0
3. Температура застигання, ⁰ С не більше	+10	+15	+15
4. Температура спалаху у відкритому тиглі неосушеного палива, ⁰ С не менше	70	80	85
5. Масова доля механічних домішок, % не більше	1,0	1,5	2,0
6. Зольність, % не більше	0,5	0,8	1,0
7. Масова доля води, % не більше	5,0	8,0	10,0
8. Теплота згорання нижча в перерахунку на сухе паливо, ккал/кг, не менше	7500	7500	7500

2 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ КОМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ НА ПРОЦЕСИ КОРОЗІЇ

2.1 Причини корозії сталі в середовищах кам'яновугільної смоли

Були проаналізовані три відбори смоли наступної якості (табл. 2.1)

Таблиця 2.1 - Основні характеристики кам'яновугільної смоли які відібрано для дослідження в лабораторії

Показник	Номер проби		
	№1	№2	№3
Щільність, кг/м ³	1185	1182	1190
Вміст води, %	2,3	2,4	0,3
Вміст речовин, нерозчинних в толуолі	10,6	10,2	9,95
Вміст речовин, нерозчинних в хіноліні	5,8	5,9	6,7
Зола	0,16	0,18	0,15

Результати визначення (таблиця 2.1) підтверджуються даними підприємства, табл. 2.2

Таблиця 2.2 - Основні характеристики кам'яновугільної смоли які відібрано в промислових умовах

Показник	Номер проби	
	№1	№2
Щільність, кг/м ³	1191	1188
Вміст води, %	2,6	2,4
Вміст речовин, нерозчинних в толуолі	12,1	9,3
Вміст речовин, нерозчинних в хіноліні	5,95	5,39
Зола	0,15	0,18

Аналізовані зразки відносяться до середне-піролізованих смол з практично незмінними основними показниками якості.

Компонентний склад смоли представлений в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 - Хроматографуєма частина проб кам'яновугільних смол

Назва компонента	№1	№2	№3
бензол	0,44	0,32	0,14
тіофен	0,0003	0,0002	
толуол	0,41	0,29	0,19
етилбензол	0,007	0,0068	0,0034
м+п ксилол	0,25	0,27	
о ксилол	0,052	0,06	0,057
інден	1,53	1,41	
нафталін	11,88	11,39	12,63
тіонафтен	0,37	0,35	0,35
в- метилнафталін	1,09	1,07	1,22
а- метилнафталін	0,7	0,83	0,84
дифеніл	0,88	1,19	1,38
аценафтен	0,21	1,52	0,16
аценафтилен	1,16	0	1,59
дифеніленоксид	0,87	0,88	1,01
флуорен + індол	1,43	1,44	1,62
фенантрен+антрацен	5,02	4,98	5,66
карбазол	2,69	0	
Всього	28,99	26,01	26,85

У цих пробах смоли можна відмітити високий вміст нафталіну, що є ознакою досить високої міри піролізу смоли. Вміст метилнафталіну складає

приблизно половину від максимально можливої величини, що також підтверджує середню міру піролізованості смоли.

Вихід основних фракцій при розгоні практично без коливань, що підтверджує відносно стабільний склад смоли, що поступає на переробку.

Результати розгону є прогнозними для виходу фракцій на промислових агрегатах, фактичний вихід фракцій представлений в таблиці 2.4

Таблиця 2.4 - Фізико - хімічна характеристика відібраних фракцій

Показник	Номер проби		
	№1	№2	№3
1	2	3	4
Легка олія:			
Щільність, кг/м ³	882	886	887
Вміст вологи, %	отс	отс	отс
Відгін до 180 ⁰ с, %	89	94	92
Фенольна фракція			
Щільність, кг/м ³	997	994	994
вміст вологи, %	отс	отс	отс
Відгін до 220 ⁰ с, %	89	68,0	95,0
Феноли, %	28,9	8,4	26,2
Нафталін, %	-	37	-
Нафталінова фракція			
Вміст нафталіну, %	80,2	81,4	
Феноли %	-	1,6	4,5
Поглинаюча фракція			
Щільність, кг/м ³	1065	1067	1066
Відгін до 230-300 ⁰ С	95	91	87
Відгін до 230 ⁰ С, %	отс	8	7
Відгін до 285 ⁰ С, %	83	90	90

Продовження табл. 2.4

1	2	3	4
Відгін до 300 ⁰ С, %	95	98	93
Феноли, %	-	0,8	2,7
Антраценова фракція			
Щільність, кг/м ³	1136	1123	1124
Відгін до 210 ⁰ с, %	3	2	2,5
Відгін до 235 ⁰ с, %	5	3	3
Відгін до 360 ⁰ С, %	64	60	73
Середньотемпературний пек			
Температура розм'якшення, ⁰ С	-	63	
Вихід летючих, %	-	56,4	
Нерозчинні в толуолі, %	-	28,4	
Нерозчинні в хіноліні, %	-	12,5	

Корозія сталі в середовищах кам'яновугільної смоли викликається рядом причин:

1. Підвищений вміст газозбірникової води в смолі і її погане відстоювання, що тягне засоленість смоли.
2. Наявність сірковмісних з'єднань, які розкладаються під впливом високої температури (сірчановоднева корозія, яка проявляється в області відбору поглинаючою і нафталіновою фракцій).

Вказані домішки (таблиці 2.5, 2.6, 2.7) при високій температурі (150-400⁰С) розкладаються і при цьому виділяються корозійні агенти: HCl, HCNS, HCN, H₂S, які прискорюють процеси корозії в дистиляційній колоні.

Таблиця 2.5 - Температури кипіння і розкладання деяких солевмісних з'єднань присутніх в кам'яновугільній смолі

№/№	Назви з'єднання	Температура кипіння	Температура розкладання
1	Н- бутилмеркаптан	97-98 ⁰ С	150 ⁰ С
2	Циклогексантион	152-153 ⁰ С	200 ⁰ С
3	Діетилсульфід	92 ⁰ С	350 ⁰ С
4	Діфенилсульфід	310 ⁰ С	400 ⁰ С
5	Тіофен	84 ⁰ С	>500 ⁰ С
6	2,5-діметилтіофен	137 ⁰ С	450 ⁰ С
7	тіонафтен	222 ⁰ С	450 ⁰ С

Таблиця 2.6 - Розподіл сірки по вузьких фракціях, отриманих при ректифікації набряків від пресування нафталінової фракції

№/№	Температурний інтервал відбору продуктів, ⁰ С	Вихід вузької фракції від набряків %	Вміст сірки в %		
			Вузької фракції	отьоків	Сірці в отьоках
1	До 250	6,2	0,53	0,033	1,4
2	205-218	3,1	1,44	0,045	2,0
3	218-219	41,3	3,34	1,378	61,8
4	219-239	5,1	4,75	0,242	10,8
5	239-240	33,6	1,33	0,447	20,0
6	Вище 240	10,7	0,83	0,087	4,0
		100		2,235	100

Шапіро та Жох у роботі [1] висловили припущення, що в кам'яновугільній смолі і її фракціях корозійну дію мають солі органічних підстав. На їх думку, найбільша кількість цих солей збирається в поглинювальній фракції. Так, в смолі міститься 0,9 - 1,0% органічних

підстав, а в поглинювальній і нафталіновій фракціях утримування їх доходить до декількох відсотків. На підставі цього автори пояснюють підвищену корозійну активність поглинювальної фракції.

Брон и Сатановський [2] приводять дані про вміст сірчистих з'єднань у фракціях смоли:

легка – 2,45%

фенольна – 2,82%

нафталінова – 4,04%

поглинювальна – 3,52%

антраценова – 5,75%.

Таблиця 2.7 - Розподіл сірки по вузьких фракціях, отриманих при ректифікації нейтральної частини поглинювальної фракції

№/№	Температурний інтервал відбору, °С	Вихід вузької фракції, %	Вміст сірки в %		
			Вузької фракції	Поглинювальної фракції	Сірки поглинювальної фракції
1	До 215	3,1	0,46	0,014	1,9
2	215,6-221,0	17,5	0,88	0,154	21,0
3	221,0-236,9	4,1	1,65	0,068	9,3
4	236,9-245,2	14,4	1,13	0,163	22,2
5	245,2-271,2	15,4	0,9	0,139	18,9
6	271,2-275,0	3,1	0,4	0,012	1,6
7	275,0-281,2	14,4	0,2	0,029	3,9
8	281,2-287,1	6,3	0,26	0,016	2,2
9	287,1-293,7	4,1	0,22	0,009	1,3
10	293,7-297,5	8,9	0,15	0,013	1,8
		100,0		0,734	100

Пац та Глузман [3] провели великі дослідження складу кам'яновугільної смоли. Зокрема, було визначено вміст сірчистих з'єднань в нафталіновій і поглинювальній фракціях. Вміст виконаних досліджень приведено в таблиці. 1,2,3, з яких виходить, що сірковмісні з'єднання у фракціях смоли розподіляються нерівномірно.

Очевидно, що не усі сірковмісні з'єднання розкладаються однаково легко з утворенням H_2S . Е.И. Громов із співробітниками [4] вивчав кінетику виділення H_2S з кам'яновугільної смоли і її фракцій. Було показано, що зі збільшенням температури кількість H_2S , що виділяється із смоли, збільшується. Крім того, основна кількість агресивних з'єднань знаходиться в першій фазі колони в зоні відбору нафталінової фракції.

Носалевичем [5] було встановлено, що з великої кількості компонентів смоли найбільш корозійними активними є фенольні складові нафталінової і поглинаючої фракцій.

Для встановлення ефективності роботи содового захисту, а також збільшення стійкості устаткування були виконані наступні дослідження в умовах роботи лабораторної установки УХИНа, промислової установки СПЦ ПАО «Запорожжкокс»:

1. Визначена агресивність середовищ в апаратах СПЦ при роботі на смолі ПАТ "Запорожжкокс" (фракції смоли).
2. Вивчена корозійна стійкість легованих сталей в агресивних середовищах СПЦ. Розроблені рекомендації по використанню корозійностійких солей для стійкої роботи СПЦ.
3. Вивчений вплив ефективності впливу содового захисту на рН фракцій і електропровідність водних витягів, яка, мабуть, пропорційна корозійній активності фракцій.

2.2 Дослідження корозійної стійкості сталей

Зразки різних матеріалів розміром 60x60 мм після знежирення і зважування завішувалися в досвідчений смолоперегінний агрегат.

Вміст агресивних компонентів (Cl^- , CNS^-) у смолі визначали у водних витягах (приведені в табл. 4). Кількість соди, що подається в смолу складало 0,03–0,04 % від маси смоли. Ефективність содового захисту контролювали по рН водного витягу фракцій, а також електропровідності водних витягів фракцій.

Корозійна стійкість різних сталей у випарнику смолоперегінного цеху приведена в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8 - Корозійна стійкість сталей у випарнику смолоперегінного цеху

Матеріал	Швидкість корозії, мм/рік	
	I випробування	II випробування
Ст 3	3,4515	2,7781
Чавун низьколегований	0,6219	—
15X5M	0,0804	0,0855
08X13	0,0110	0,0296
08X22H6T	0,01314	0,0198
12X18H10T	0,00517	0,0074

У випарнику II ступеня зразки сталі Ст 3 і других матеріалів завішувалися у вхідного патрубку, що подає смолу в апарат.

При випробуваннях в колоні ректифікації касети із зразками вуглецевої сталі з метою визначення агресивності середовищ були встановлені в паровій і рідкій фазі кожної фракції.

Порівняння цих випробувань сталі Ст. 3 у випарнику II ступеня і дистиляційній колоні показує, що у випарнику смола має найбільшу

агресивність. Це обумовлюється тим, що разом з високою температурою смоли (400 °С) під впливом її потоку і часток фусов, відбувається змивання продуктів корозії, що мають захисну дію, внаслідок чого дія агресивних з'єднань на метал призводить до його інтенсивного руйнування.

Вивчення корозійної активності фракцій смоли показало, що найбільшу агресивність має антраценова фракція. Швидкість корозії сталі убуває по висоті колони у міру зменшення температури, за виключенням нафталінової фракції, де швидкість корозії більша, ніж у поглинаючої фракції. Вказана закономірність швидше за все пов'язана з реакційною здатністю сірчистих з'єднань зі збільшенням температури і їх концентрацією у фракціях кам'яновугільної смоли.

Таким чином корозійні випробування показали, що при достатньому содовому захисті вплив сірчистих з'єднань на корозійну стійкість більший, ніж мінеральних солей. Аналіз впливу ефективності содового захисту на рН різних фракцій показує, що при зменшенні кількості подачі соди (повністю припинена подача соди) відмічено зменшення рН фракцій, особливо поглинювальною і нафталіновою. Крім того, припинення подачі соди призводить до росту кількості хлоридів і роданіду в поглинювальній і нафталіновій фракціях, а значить до збільшення електропровідності водних витягів з цих фракцій.

Таким чином, відкривається можливість проведення контролю ефективності содового захисту за допомогою виміру електропровідності фракцій або водних витягів з них.

Експериментальне дослідження корозії сталей. Зразки різних матеріалів розміром 60х60 мм після знежирення і зважування завішувалися в робочий простір дослідного смолоперегінного агрегату. Місця установки зразків відповідно приведені на рис. 2.1.

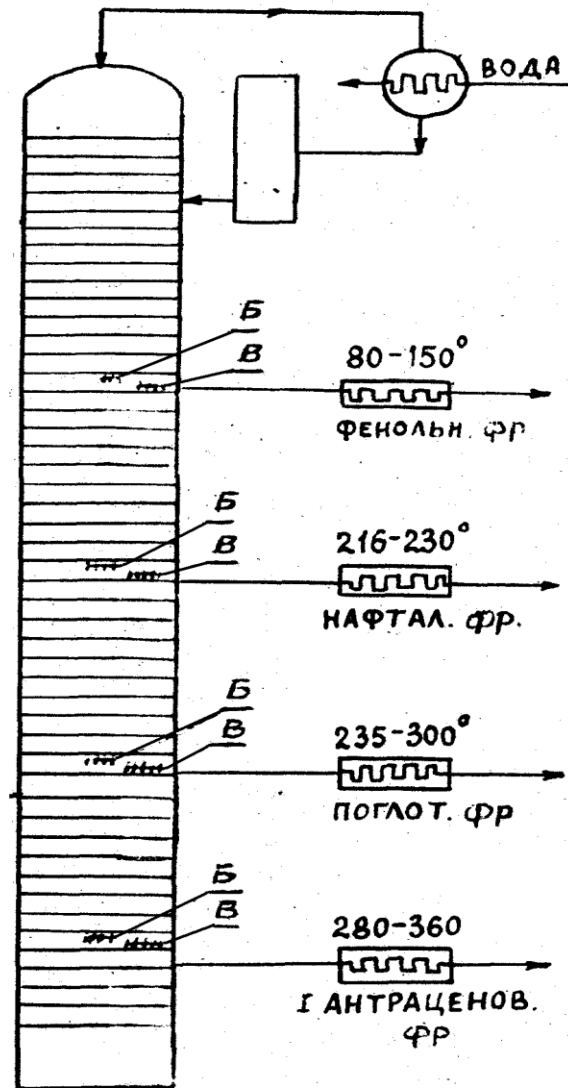


Рисунок 2.1 - Установка зразків в колоні ректифікації

В процесі переробки кам'яновугільної смоли для захисту від корозії апаратури застосовується розчин кальцинованої соди з концентрацією Na_2CO_3 не менше 10%. Витратний коефіцієнт сухої соди - 0,5кг на 1 тону смоли, що переробляється. Якісні показники кальцинованої соди повинні відповідати ГОСТу, представленому в таблиці 2.9.

Таблиця 2.9 - Кальцинована сода ГОСТ 5100-85

Найменування показника	Норма марки і сорту		
	Марка А	Марка В	
	Вища категорія якості	Перша категорія якості	
1 сорт		2 сорт	
1. Зовнішній вигляд	Гранули білого кольору	Дрібнокристалічний порошок білого кольору	
2. Масова доля вуглекислого натрію Na_2CO_3 , % не менше	99,4	99,2	99,0
3. Масова доля вуглекислого натрію Na_2CO_3 непрожареному продукті % не менше	98,7	98,4	97,5
4. Втрата маси при прожаренні (при 270-300 °С), % не більше	0,7	0,8	1,5
5. Масова доля хлоридів в перерахунку на NaCl , % не більше	0,2	0,5	0,8
6. Масова доля заліза в перерахунку на Fe_2O_3 , % не більше	0,003	0,003	0,008
7. Масова доля речовин нерозчинних у воді, % не більше	0,04	0,04	0,08
8. Масова доля сульфатів в перерахунку на Na_2SO_4 %, не більше	0,04	0,05	Не норм.

Кількість соди, що подається в смолу складало 0,03–0,04 % від маси смоли.

Ефективність содового захисту контролювали по рН водного витягу фракцій, а також електропровідності водних витягів фракцій.

Продукти корозії (відкладення на царгах колони) досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) на мікроскопі Jeol JSM 840 с енергодисперсійною рентгенівською приставкою.

Водні витяги з фракцій смоли готували таким чином: до 10 г навішування фракції доливали 100 мл дистильованої води і кип'ятили протягом 0,5 годин із зворотним холодильником, після цього водний витяг фільтрували через паперовий фільтр.

3 Властивості та застосування хімічностійких композиційних матеріалів в вузлах коксохімічного виробництва

3.1 Вуглець фторопластові матеріали

Матеріали на основі фторопластів знаходять широке застосування у вузлах тертя, працюючих в умовах низьких значень коефіцієнтів тертя [17 - 20]. Вдосконалення функціональних властивостей таких матеріалів пов'язане з модифікацією структури методом введення армуючих волокнистих і дисперсних наповнювачів.

Одним з перспективних композитних матеріалів є вуглецьфторопластовий матеріал (ВФМ) на основі вуглецевих волокон і фторопластової матриці. ВФМ мають ряд властивостей, переважних для їх використання в підшипниках ковзання, торцевих ущільненнях, транспортерних валяннях, хірургічних імплантатах і т.п [21].

Технологія отримання вуглець - фторопластових матеріалів (ВФМ) припускає отримання препрега шляхом просочення армуючих наповнювачів водною суспензією фторопласту з подальшим процесом сушки, гарячого пресування при температурі 523...553 К і питомому тиску 80...100 МПа.

Склад ВФМ представлено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Вуглецьфторопластові композити

Марка	Наповнювач	Вміст наповнювача, %	Матриця	Вміст матриці, %	Щільність, г/см ³
УФМ – 1	Вуглецеві волокна ВМН-4	72	Фторопласт Ф4	28	1,66
УФМ – 2	Вуглецева тканина ТГН – 2	68	Фторопласт Ф4	32	1,65

Вміст фторопласту Ф4 в УФМ - 2 вище, ніж в УФМ - 1 пояснюється більшою пористістю структури тканини ТГН - 2 відносно джгута вуглецевих волокон ВМН-4.

До експлуатаційних властивостей ВФМ відносяться щільність, коефіцієнти тертя, знос і характеристики міцності в умовах дії агресивних середовищ.

Триботехнічні характеристики ВФМ представлено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 - Триботехнічні властивості вуглець - фторопластових композитів

Марка	Швидкість ковзання, м/с	Питомий тиск, МПа	Коефіцієнт тертя		Знос, мкм/км
			Дослід	Розрахунок	
УФМ – 1	2,80	5,70	0,09	0,083	5,80
	8,40	3,20	0,06	0,064	4,60
УФМ – 2	2,80	5,20	0,09	0,087	4,90
	8,40	3,00	0,05	0,06	4,10

Дослідні значення коефіцієнтів тертя визначено за схемою диск-колодка.

Найбільш близький за структурним складом є вуглецьфторопласт «Флубон» (ТУ 301-05-16), яких отримано на основі фторопласту Ф4 армованого вуглецевими волокнами в об'ємі 15...20 %. «Флубон» має коефіцієнти тертя в межах 0,06...0,34 залежно від величини контактного тиску. Для помірних навантажень коефіцієнт тертя складає 0,06...0,32, для граничних 0,15...0,34.

Розроблений матеріал УФМ - 1 і УФМ - 2 містить вуглецевих волокон 68...72 %. У зв'язку з цим максимальні значення коефіцієнтів тертя не перевищують 0,09.

Вуглецьфторопластові композити мають високу хемостійкість по відношенню до кислот, лугів і органічних розчинників.

В якості прикладу в таблиці 3.3 представлені значення міцності на стискування ВФМ після витримки 1300 і 2200 годин в 50% розчині азотної кислоти при кімнатній температурі.

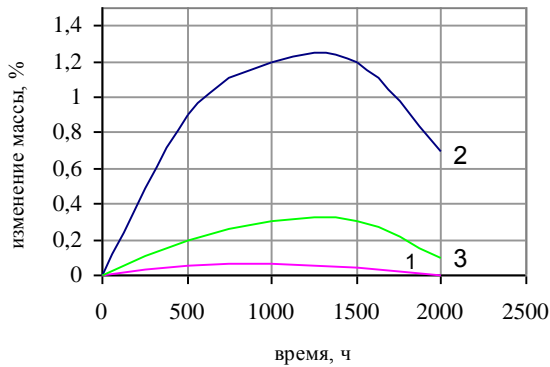
Таблиця 3.3 - Міцність композиту на стискування після витримки в HNO_3 з концентрацією 50%, МПа

Матеріал	Напрямок випробування	0 годин	1300 годин	2200 годин
УФМ – 1	⊥	17,04	16,77	16,58
	//	49,68	48,78	48,30
УФМ – 2	⊥	12,96	12,72	12,59
	//	45,42	44,54	44,10

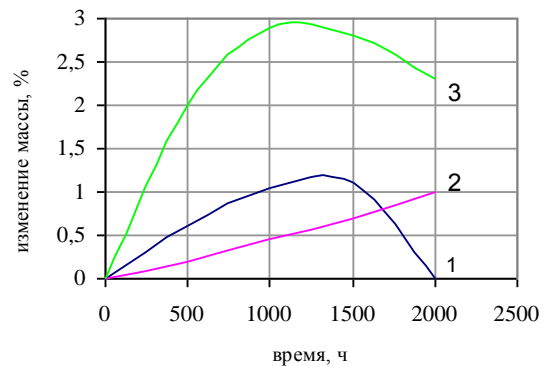
Фактичне зниження межі міцності на стискування за час випробувань не перевищує 2,9 %.

Найбільш характерною властивістю цих матеріалів є висока хемостійкість. Оцінку дії кислих і лужних середовищ на ВФМ оцінювали по зміні відносної маси (Dm/m_0) цього матеріалу в концентрованих азотній, соляній і сірчаній кислотах, а також в 55 %-му розчині лугу при нормальній температурі.

На рисунку 3.1 представлено криві зміни маси ВФМ протягом 2000 годин в 50 % водних розчинах HNO_3 , HCl , H_2SO_4 .



а)



б)

а) – УФМ – 1; б) – УФМ – 2; 1 – HNO_3 ; 2 – HCl ; 3 – H_2SO_4

Рисунок 3.1 - Зміна маси ВФМ при дії агресивних середовищ

Як видно з кривих, представлених на рисунку 3.1, зміна маси ВФМ має екстремальний характер. Впродовж витримки до 1200...1300 годин відбувається зниження маси зразків ВФМ, а при подальшій витримці відбувається набрякання зі збільшенням маси.

Встановлено, що дія кислот і лугів робить різний вплив на хемостійкість ВФМ. Так, при витримці в кислотах на протязі $t = 1300$ годин зафіксовано збільшення маси цього матеріалу за рахунок структурного набрякання, а при подальшій витримці її величина частково знижується із-за поверхневого розчинення. При витримці в розчині лугу на протязі 2200 годин спостерігається рівномірне збільшення маси ВФМ.

Як видно з таблиці 3.2, зафіксовані практично однакові значення коефіцієнта тертя для матеріалів УФМ-1 і УФМ-2 при одній і тій же швидкості ковзання і незначній відмінності величини питомого навантаження. Значення коефіцієнта тертя істотно знижується зі збільшенням швидкості ковзання і зниженням величини питомого навантаження. Величина зносу більшою мірою залежить від швидкості ковзання: при зростанні швидкості ковзання знос дещо збільшується.

Залежність властивостей міцності матеріалів УФМ-1 і УФМ-2 від часу в умовах дії агресивних середовищ (таблиця 3.3) має убуваючий характер, при цьому значення показника міцності на стискування в поперечному перерізі зразків в 2,5...2,9 рази вище, ніж в їх подовжньому напрямі.

Відомі вуглецьвмісні антифрикційні матеріали, вживані у вузлах сухого тертя, мають значення коефіцієнтів тертя в межах 0,12...0,32 і величину зносу - від 0,20 до 0,90 мкм/м [15]. Зіставлення експлуатаційних властивостей вуглецьвмісних антифрикційних матеріалів і матеріалів УФМ-1 і УФМ-2 показує, що останні мають прийнятніші характеристики (таблиця 3.2), особливо в умовах дії агресивних середовищ (рис. 3.1).

Висока хемостійкість і допустима (до 523 К) робоча температура ВФМ обумовлює можливість їх використання у вузлах і облаштуваннях хімічного і металургійного виробництва. Так, наприклад, труби з цього матеріалу рекомендується застосовувати в якості масопроводів для передачі гарячих агресивних середовищ, форсунки - використовувати для барботажу перегрітою парою сірчаної кислоти у ваннах для поверхневої обробки листового прокату і так далі.

Сумісність компонентів ВФМ (вуглецевих волокон і фторопласту) з біологічними тканинами і високі механічні властивості представляють можливість виготовлення на їх основі імплантів для хірургічної медицини.

3.2 Силиційовані вуглець-вуглецеві композиційні матеріали

Вироби з силиційованого композиційного матеріалу широко застосовуються в металургії, хімічному і нафтохімічному машинобудуванні.

У металургії силиційований графіт використовують як арматуру термопар занурення для рідкого чавуну і шлаку; контейнери і трубопроводи для транспортування розплавлених металів; футерувальний матеріал, стійкий в окислювальних середовищах; форми, стійкі до дії розплавленого скла; вироби стійкі в окислювальних газових середовищах при високих температурах.

Захисна арматура термопар занурення з силиційованого графіту витримує до 120 теплостійкостей в інтервалі температур від 293 К до 2273 К, практично не змочується розплавами кольорових металів і має ресурс праці до 20 тис. годин зі зносом не більше 1,0 мм [22].

Силиційований вуглець-вуглецевий композиційний матеріал використовують як вогнетривкий матеріал для машин безперервного лиття заготовок (МБЛЗ).

Хімічна стійкість силиційованого ВВКМ в розплавах кольорових металів вища, ніж в розплавах чорних металів. Стійкість визначалася, методом занурення зразків силиційованого ВВКМ в розплав алюмінію при 1033...1053 К. За 100 годин витримки в розплаві алюмінію зразки не змінювали свого зовнішнього вигляду, втрата маси складала до 1 %.

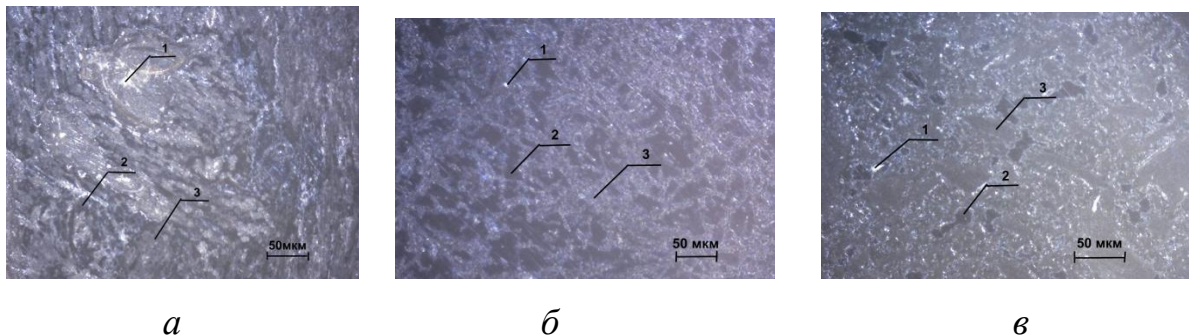
Розроблений підхід апробований на прикладах процесу силиціювання вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів різного типу (таблиця 3.4).

Таблиця 3.4 - Хімічний склад силіційованого вуглецевого композиційного матеріалу

Силіційований ВВКМ	Хімічний склад %							
	<i>SiC</i>		<i>Si</i>		<i>C</i>		<i>SiO₂</i>	
	розрах	дослід	розрах.	дослід	розрах.	дослід	розрах.	дослід
НДІ «Графіт»	53,0	49-52	13,9	10-14	32,0	28-32	-	0,8-1,0
Україна Вуглекомполит	47,0	45-47	22,1	18-22	27,9	26-28	-	0,9-1,2
Розроблений матеріал	30,0	29-32	5,2	3-5	63,9	60-65	-	2,8-3,2

Фактичний хімічний склад силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів визначався хімічним методом по розроблених методиках.

Структури різних типів силіційованих ВВКМ представлені на рисунку 3.2.



a - розроблений матеріал, *б* - «Вуглекомполит», *в* - НДІ «Графіт».

1 – вільний кремній, 2 – вуглець, 3 – карбід кремнію ($\times 120$)

Рисунок 3.2 – Структур силіційованих ВВКМ:

Співвідношення компонентів (1), (2), (3) в силіційованих ВВКМ (рис.3.2) відповідають даним, представленим в таблиці 3.4.

Основними експлуатаційними характеристиками для силіційованих ВВКМ є щільність, модуль пружності, межі міцності на розтягування і стискування.

Основні характеристики силіційованих ВВКМ представлені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 - Фізико-механічні характеристики силіційованих ВВКМ, які визначені перпендикулярно напрямку пресування

Силіційований ВВКМ	Щільність, $\times 10^3$ кг/м ³	Модуль пружності, ГПа	Межа міцності на стискування (\perp шарам), МПа	Межа міцності на стиск ($//$ шарам), МПа
Без захисного покриття на ВВ	2,56...2,65	45...65	130...140	8...11
З захисним покриттям на ВВ	2,23...2,31	114...119	220...240	15...18

Характеристики пружності і міцності розробленого матеріалу в середньому на 100 % перевищують силіційовані ВВКМ на основі волокон без захисного покриття.

Силіційований ВВКМ характеризується досить високою стійкістю до дії різних агресивних середовищ: концентрованих киплячих кислот, розчинів лугів і солей табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Стійкість силіційованого ВВКМ в агресивних середовищах

Реагент	Концентрація, %	Температура середовища, К	Тривалість випробування, доба	Втрата маси, %
Соляна кислота	34	кипіння	60	0,02
Оцтова кислота	98	кипіння	60	0,01
Фосфорна кислота	98	кипіння	60	0,10
Сірчана кислота	98	295	60	0,50
Азотна кислота	63	295	60	0,14
Азотна кислота	80	295	60	0,50
Мурашина кислота	100	373	60	0,01
Плавикова кислота	42	393	30	1,5
Метилхлорид	100	393	60	0,01
Оцтовий ангідрид	70	295	200	0,09
Етилацетат	50	313	300	0,05

ВИСНОВКИ

1. Проведено всебічний аналіз властивостей та промислових особливостей отримання кам'яновугільного коксу. Представлено області застосування коксу та його об'єми застосування в Україні та по всьому світовому металургійному виробництву.

2. З аналізу хімічного складу супутніх речовин органічного та мінерального типів визначено умови шкідливого корозійного впливу на стійкість металевих елементів та вузлів основного технологічного обладнання. Встановлено, що зниження корозійної активності феноло-вмісних компонентів можливе шляхом введення соди Na_2CO_3 в кількості 5...6% по масі.

3. Проведені дослідження по оцінці корозійної стійкості низьколегованих сталей показують, що вони підтверджуються в більшості пітинговою корозією.

4. Запропоновано два типи композиційних матеріалів, які забезпечують корозійну стійкість внутрішніх елементів реакційних колон. Перший тип матеріалів – це вуглець-фторопластові композити. Вони характеризуються високою тимчасовою стійкістю та достатньою механічною міцністю. Другий тип це силіційовані вуглець-вуглецеві композиційні матеріали. Такі композити стійкі в кислих та лужних середовищах, витримують вплив високих температур до 1200 – 1400 К.

5. Проведена оцінка стійкості вуглець-фторопластових матеріалів в кислотах та лугах. Встановлено, що при витримці до 2000 годин в середовищі 50% концентрованої HNO_3 , HCl , та H_2SO_4 втрата маси не перевищує 1,2...1,9%, зниження міцності не більше 2,5%.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Луазон, Р. Кокс [Текст]: научное издание / Р. Луазон, П. Фош, А. Буайе; пер. Г. Ф. Возной // . – М. : Металлургия, 1975. – 520 с.
2. Харлампович, Г. Д. Технология коксохимического производства [Текст]: Учеб. для вузов / Г. Д. Харлампович, А. А. Кауфман. – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.
3. Рынок кокса [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.infogeo.ru/metalls/review/?act=show&rev=171>.
4. Металлургия маркет [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.markmet.ru>– дата обращения.
5. Постоянный технологический регламент цеха смолоперерабатывающего производства ПТР-ЦСПП-05-2011: [Текст] – ПАО «Запорожкокс» г. Запорожье 2011г.
6. Башлай, З.И. Оборудование цехов улавливания и переработки химических продуктов коксования [Текст] / З.И. Башлай. – М.: Металлургия, 1992. – 256 с.
7. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол [Текст]: Учеб. для вузов / А.Н. Чистяков . - Челябинск.: Металлургия, 1990. – 160 с.
8. Ковалев Е.Т. Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов [Текст]: Монография / Е.Т. Ковалев. Харьков.: Контраст, 2001. - 216с.
9. Лившиц Б.Я. Автоматизация переработки каменноугольной смолы [Текст] / Б.Я. Лившиц, А.К. Алексеев, М.Д. Бутузов, Э.С. Розенман, В.И. Донков // М., Металлургия, 1973. - 320 с.
10. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 3. Управление и переработка химических продуктов коксования / Под общ. ред. д.т.н. Е.Т. Ковалева. - Харьков: Издательский дом «ИНЖЭК», 2009. - 432с.

11. Лазорин С.Н. Обезвреживание отходов коксохимических заводов / С.Н. Лазорин, Г.И. Папков, В.И. Литвиненко // М.: Металлургия, 1977. - 238с.
12. Гоголева Т.Я. Химия и технология переработки каменноугольной смолы / Т.Я. Гоголева, В.И. Шустиков // М.: Металлургия, 1992. - 256с.
13. Лазорин С.Н. Каменноугольная смола (получение и переработка) / С.Н. Лазорин, Е.А. Скрипник // М.: Металлургия, 1985. - 118с.
14. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования / М.С. Литвиненко // Киев: Техника, 1974. - 220с.
15. Скачков, В. А. Формирование заготовок углерод-углеродных материалов из водных суспензий [Текст] / В. А. Скачков, С. С. Кудиевский, А. В. Карпенко // Металлургия (Труды ЗГИА). – Запорожье : ЗГИА, 1999. - Вып. 2. – С. 82-87.
16. Буря, А.И. Углерод-углеродные композиты – получение, свойства и применение в электротермии [Текст] / А.И. Буря, В.В. Байгушев, М. В. Бурмистр // Днепропетровск: изд. Федорченко О.О..-2012.- 132 с. - Библ. 115 - 124.
17. Буря, А. И. Об улучшении свойств фенилона путём карбонильного никеля[Текст] / А. И. Буря, А. П. Трофимович, О. Г. Приходько, И. А. Фомичев // Вопросы химии и химической технологии. – Харьков, 1976. – Вып. 42. – С. 101-103.
18. Буря, А. И. Трение и износ фенилона, наполненного силоном [Текст] / А. И. Буря, О. А. Адрианова, А. В. Виноградов // Тез. докл. выездной сессии по трибологии. – Ростов, 1990. – С. 14-15.
19. Буря, А. И. Триботехнические свойства ароматического полиамида фенилона, содержащего ультрадисперсный наполнитель [Текст] / А. И. Буря, О. А. Адрианова, А. В. Виноградов, Н.Т. Варламова // Семинар-смотр "Триболог-8м". – Ростов, 1991. – С. 44-48.
20. Буря, А. И. Исследование эксплуатационных характеристик малонаполненного фенилона [Текст] / А. И. Буря, Н. Т. Арламова // Трение и износ. – 1997. – Т. 18, № 5. – С. 655-662.

21. Скачков, В.А. Эксплуатационные свойства углерод-фторопластовых материалов [Текст] / В. А. Скачков, Р. А. Шаповалов, В. И. Иванов и др. // Металлургия (Научн. труды ЗГИА). – Запорожье : ЗГИА, 2001. – Вып. 5. – С. 82-84.

22. Аристов, Г.Г. Огнеупорные изделия для разливки стали / Г.Г.Аристов // М.: Металлургия, 1968.- 264с.

23. Мостовой, Л.А. Применение силицированного графита в турбинных датчиках расхода / Л.А.Моствой // Конструкционные материалы на основе углерода. Вып.12, 177.- С . 102– 104