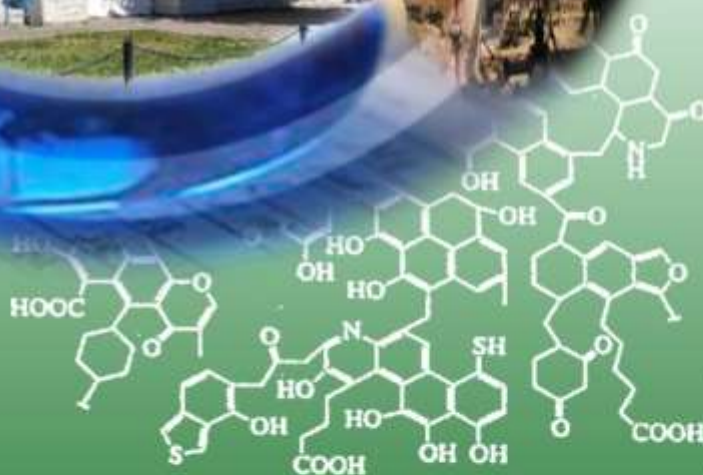




ISSN 1681-309X

# ВуглеХімічний журнал



# 2 2024

Державне підприємство «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)» виконує весь комплекс наукових досліджень щодо вивчення вугілля, підготовки вугільних шихт, коксування вугілля і вугільних шихт, переробки продуктів коксування, очищення стічних вод і захисту навколишнього середовища коксохімічних заводів і виробництв, стандартизації, метрології.



Наказом МОН України від 02.07.2020 № 886

Вуглехімічний журнал включено до категорії **Б** Переліку наукових фахових видань України.

Галузі науки: **технічні, економічні**. Спеціальності: **51; 102; 161**.

Вуглехімічний журнал індексується в міжнародній наукометричній базі

**Index Copernicus**

#### РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

**ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР** – с.н.с., к.т.н. О.Л. Борисенко (м. Харків).

**Технічні науки (102; 161)**

**Заступник головного редактора:** проф., д.т.н. А.Г. Старовойт (м. Дніпро), к.т.н., С.О.Кравченко (м. Харків)

**Члени редколегії:** к.т.н. Л.П. Банніков, (м. Харків), д.т.н. О.Б. Гринишин (м. Львів), ст. досл., к.т.н. О.І. Зеленський (м. Харків), д.ф. В.В., Коваль (м. Харків), доц., д.х.н. В.Ю. Крамаренко (м. Харків), проф., д.т.н. Д.В. Мірошніченко (м. Харків), проф., д.т.н. А. М'яновскі (м. Глівіце, Польща), д.т.н., проф. В.О. Панасенко, проф., д.т.н. С.В. Пиш'єв (м. Львів), д.х.н., Є.О. Посохов (м. Харків), доц.,к.х.н., Т.І. Червінський (м. Львів), проф., д.х.н. Т.Г. Шендрік (м. Київ), доц., к.т.н. І.В. Шульга (м. Харків)

**Економічні науки (051)**

**Члени редколегії:** доц., к.е.н., Л.А. Буркова (м. Кривий Ріг), проф., д.е.н., В.Л. Дікань (м. Харків), проф., д.е.н., О.І. Савченко (м. Харків), доц., к.е.н., М.В. Маслак (м.Харків), доц., к.е.н., Ю.М. Попова (м. Київ), проф., д.е.н., І.М. Посохов (м. Харків), д.е.н. В.І. Рудика (м. Харків), проф., к.е.н., В.О. Черепанова (м. Харків), проф., д.е.н., О.О. Чуприна (м. Київ), проф., д.е.н., В.П. Яновська (м. Київ)

#### ЕКСПЕРТНА ГРУПА

Проф., д.т.н. В.М. Гуляєв, с.н.с., к.т.н. І.Д. Дроздник, проф., д.т.н. О.М. Касімов, проф., д.т.н. Є.Т. Ковальов, к.т.н., доц. Ю.В. Луценко, к.т.н. А.Ю. Мартинова, к.т.н. М.О. Соловійов, с.н.с., д.т.н. Ф.Ф. Чешко

# ВуглеХімічний журнал

# 2

Науково-виробничий  
журнал

Виходить шість номерів  
на рік

Заснований у вересні  
1993 р

ЗАСНОВНИКИ:

Українська науково-  
промислова  
асоціація  
«УКРКОКС»

ДЕРЖАВНЕ  
ПІДПРИЄМСТВО  
«УКРАЇНСЬКИЙ  
ДЕРЖАВНИЙ  
НАУКОВО-  
ДОСЛІДНИЙ  
ВУГЛЕХІМІЧНИЙ  
ІНСТИТУТ  
(УХІН)»

Державне  
підприємство  
«Державний інститут  
по проектуванню  
підприємств  
коксохімічної  
промисловості»  
(ДП «ГИПРОКОКС»)

При передруці матеріалів  
посилання на журнал  
обов'язкове.

За зміст рекламних матері-  
алів редакція  
журналу відповідальності  
не несе.

Ціна договірна.

Зміст

стор.

- Мірошниченко Д.В., Зеленський О.І., Борисенко О.Л., Коваль В.В., Соловйов Є.Л., Пиш'єв С.В.* Вплив добавок на показники якості коксу 3
- Кравченко С.О., Мірошниченко Д.В., Коваль В.В., Соловйов М.О., Абдуллін С.Ю., Гранкин С.Г.* Впровадження технології трамбування на діючих коксових батареях 14
- Владимиренко В.В., Дьякова Н.М., Шульга І.В.* Ефективність використання коксу із заданими значеннями питомого електричного опору 28
- Кучеренко В.О., Тамаркіна Ю.В., Редько А.В.* Перетворення довгополуменевого вугілля в нанопористий вуглецевий матеріал при карбонізації з гідроксидом калію 32
- Дорошенко К.О., Багрова В.В., Савченко В.В., Кедун Т.М.* Сумісність похідних кам'яновугільної смоли при компаундуванні з продуктами піролізу промислових відходів 43
- Кудрявцев Є.І., Казак Л.О.* Призначення, модифікації і експлуатація резервуарного обладнання хімічних цехів коксохімічних виробництв 48

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-2-1-56

# Journal of Coal Chemistry

# 2

## Contents

page.

Bimonthly scientific and  
technical journal  
Founded in 1993

### FOUNDERS:

Ukrainian Scientific-  
Industrial  
Association  
«UKRKOKS»

STATE ENTERPRISE  
«UKRAINIAN  
STATE  
RESEARCH  
INSTITUTE  
FOR CARBOCHEMISTRY  
(UKHIN)»

State enterprise «State  
Institute for Designing  
Enterprises of Coke Oven  
and By-product Plants»  
(SE «GIPROKOKS»)

Mention of the source when  
reprinting papers is  
obligatory.

The Editorial Board is not  
responsible for the content of  
advertising materials.

The price is subject to agree-  
ment.

- Miroshnychenko D.V., Zelenskii O.I., Borysenko O.L., Koval V.V., Solovyov E.L., Pyshyev S.V.** Influence of additives on coke quality parameters 3
- Kravchenko S.O., Miroshnychenko D.V., Koval V.V., Solovyov M.O., Abdullin S.Y., Grankin S.G.** Implementation of tamping technology at operating coke oven batteries 14
- Vladymirenko V.V., Dyakova N.M., Shulga I.V.** Efficiency of coke utilisation with specified values of electrical resistivity 28
- Kucherenko V.O., Tamarkina Y.V., Redko A.V.** Converting long-flame coal into nanoporous carbon material during carbonisation with potassium hydroxide 32
- Doroshenko K.O., Bagrova V.V., Savchenko V.V., Kedun T.M.** Compatibility of coal tar derivatives when compounded with industrial waste pyrolysis products 43
- Kudriavtsev Ye.I., Kazak L.O.** Purpose, modification and operation of capacitive equipment of by-product plants of coke production 48

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-2-1-56

© SE «UKHIN», Journal of Coal Chemistry, 2024  
ISSN 1681-309X

**ВПЛИВ ДОБАВОК НА ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ КОКСУ**© Д.В. Мірошніченко<sup>1</sup>, О.І. Зеленський<sup>2</sup>*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*О.Л. Борисенко<sup>3</sup>, В.В. Коваль<sup>4</sup>*ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна*Є.Л. Соловійов<sup>5</sup>*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*С.В. Пиш'єв<sup>6</sup>*Національний університет «Львівська політехніка», 79013, вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна*<sup>1</sup> Мірошніченко Денис Вікторович, докт. техн. наук, проф., зав. кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива (КТПНГТП), e-mail: [dvmir79@gmail.com](mailto:dvmir79@gmail.com)<sup>2</sup> Зеленський Олег Іванович, канд. техн. наук, ст. досл., докторант КТПНГТП, e-mail: [zelenskii.ukhin@gmail.com](mailto:zelenskii.ukhin@gmail.com)<sup>3</sup> Борисенко Олександр Людвинович, канд. техн. наук, с.н.с., в.о. директора, e-mail: [zd@ukhin.org.ua](mailto:zd@ukhin.org.ua)<sup>4</sup> Коваль Валентин Валерійович, докт. філософії, ст. досл., в.о. ст. наук. співр. вугільного відділу, e-mail: [kovalen79@gmail.com](mailto:kovalen79@gmail.com)<sup>5</sup> Соловійов Євген Леонідович, аспірант КТПНГТП, e-mail: [solovyov.evgen.dnepr@gmail.com](mailto:solovyov.evgen.dnepr@gmail.com)<sup>6</sup> Пиш'єв Сергій Вікторович, докт. техн. наук, проф., проф. кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: [docent\\_s@ukr.net](mailto:docent_s@ukr.net)

Статтю присвячено дослідженню виявлення можливості впливу різних добавок на якість лабораторного коксу, включно з електричним опором його структури. Як модифікатори шихти були використані неорганічні порошки кремнію та карбиду кремнію (карборунду), а також органічна добавка нафтового коксу.

Показано, що для вугільних шихт з поганими коксівними властивостями буде особливо актуальне використання добавок неорганічних порошків. Отримані результати показують, що введення неспікливих неорганічних добавок в кількості від 0,125 до 0,5 % за масою дозволяє регулювати процеси в пластичному стані з метою підвищення міцності коксу. Зокрема, додавання SiC призводить до помітного підвищення індексу гарячої міцності (CSR) і до зниження індексу реакційної здатності (CRI). Поліпшення цих показників коксу при використанні добавок SiC підтверджено аналізом інших фізико-хімічних властивостей коксу. Конкретний вплив подібної модифікації на якість коксу істотно залежить від марочного складу вугільної шихти.

Наведені у статті дані свідчать про збільшення ступеня впорядкованості структури коксу і появи більшої кількості наноструктур при введенні у вугільні шихти добавки нафтового коксу в кількості 5 % за масою. Подібна модифікація шихти призводить також до збільшення виходу валового коксу на 1,2-1,3 %; збільшення загального вмісту сірки в коксі на 0,15-0,23 %; зниження зольності коксу на 0,2-0,3 %; погіршення механічної міцності (P<sub>25</sub> – на 0,1-0,6 %; I<sub>10</sub> – на 0,1-0,2 %) і міцності коксу після реакції (CSR – на 0,6-1,0 %), реакційної здатності (CRI – на 0,2-0,3 %) коксу, а також структурної міцності (СМ на 0,3-0,4 %), абразивної твердості (АТ на 0,7-1,0 мг) і питомого електричного опору (ρ на 0,002-0,007 Ом×см).

Через позитивний вплив вугілля ЦЗФ «Свято-Варваринська» на якісні показники доменного коксу, спостерігається покращення якості коксу, отриманого за більшої дольової участі в шихті цього вугілля. Натомість, при використанні вугільної шихти, що характеризується найнижчим вмістом згаданого вугілля, якість отриманого коксу стрімко знижується.

Ключові слова: вугільна шихта, доменний кокс, якість, модифікація, добавки, нафтовий кокс, карбід кремнію.

Автор для листування О.Л. Борисенко, e-mail: [zd@ukhin.org.ua](mailto:zd@ukhin.org.ua)

\*\*\*\*\*

## Вступ

Відомо, що доменний кокс відіграє дуже важливу роль у виробництві чавуну. З огляду на це, доменний кокс піддається постійному контролю якості для забезпечення його високої міцності і високої стійкості до взаємодії з  $\text{CO}_2$ . З іншого боку, стандартні результати випробувань не дозволяють адекватно прогнозувати поведінку коксу в доменних печах просто тому, що вони не точно відображають реальні умови експлуатації. У доменній печі кокс піддається впливу температур, що перевищують  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , і газів, переважно  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , для зміни його міцності і структури, а випробування комерційно використовуваного коксу обмежуються нижчіми температурами. Наприклад, ISO 4703:2022 визначає обладнання та методи, що використовуються для визначення реакційної здатності кускового коксу (номінальний розмір  $>20\text{ мм}$ ) в газоподібному діоксиді вуглецю при підвищених температурах ( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) та його міцності після реакції з вуглекислим газом шляхом перекидання в циліндричній камері.

Нанотекстура коксу була описана в ряді робіт з застосуванням трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) [1, 2]. Згідно з даними ТЕМ, нанотекстура коксу характеризується доменами молекулярної орієнтації, розмір яких варіюється від  $5\text{ нм}$  до декількох мікрометрів. Домени молекулярної орієнтації (МОД) складаються з поліароматичних основних структурних одиниць, розташованих в складених площинах ароматичних шарів, які або дезорієнтовані, або локально паралельно орієнтовані. Розмір основної поліароматичної структурної одиниці становить близько  $1\text{ нм}$ ; вона утворена поліароматичними шарами (від  $4$  до  $10$  кілець), ізольованими або покладеними один на одного в два або три шари. Оптична мікроскопія класифікує МОД менше  $300\text{ нм}$  як ізотропну текстуру, тоді як МОД  $>300\text{ нм}$  є частиною анізотропної текстури. Ці домени молекулярної орієнтації постійно збільшуються в розмірах з підвищенням температури, навіть вище  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Зміни розподілу пір в вугліці були широко вивчені петрографічними методами [3]. Подібні дослідження показали, що в коксі пористість незначно змінюється при температурі близько  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , але помітно зростає при більш високих температурах. Одне з пояснень того, чому пористість помітно змінюється тільки при більш високих температурах, полягає в тому, що окиснення коксу його власними мінералами, хоча і відбувається при нижчіх температурах, стає набагато інтенсивнішим приблизно при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  [2]. Запропоновано альтернативне пояснення, що при температурах нижче  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  будь-яке збільшення пористості в коксі, утворене перегрупуванням вуглецю, нівелюється плавленням і потоком певного мінерального матеріалу, який блокує пори. При більш високих температурах підвищене упорядкування вуглецю створює пори [4]. Петрографічні методи

мають максимальну роздільну здатність близько  $1\text{ мкм}$ . Проте відомо, що в коксі існують дрібніші пори – нанопори [1], і можна очікувати, що вони також зміняться.

Зниження доступності первинного коксівного вугілля і проблеми, пов'язані з постачанням, змусили коксохімічні підприємства шукати альтернативну сировину і розробляти варіанти шихти з поліпшеними властивостями [5]. За таких умов нафтовий кокс (НК) стає цікавою добавкою у коксохімічному виробництві завдяки своїм властивостям і доступності. Часто припускають, що нафтовий кокс при сумісному коксуванні з кам'яновугільною шихтою поводить себе як інертний матеріал. Таким чином, включення його в суміші для коксування спричинює важливий вплив на властивості металургійного коксу. Протягом багатьох років нафтовий кокс використовується в різних пропорціях (від  $5$  до  $40\text{ мас.}\%$ ) для виробництва металургійного коксу. Проте у багатьох випадках незрозуміло, яким чином і чому на властивості металургійного коксу впливає додавання нафтового коксу. У відповідній літературі можна знайти суперечливі повідомлення, що стосуються корисного [6] або згубного [7] впливу НК на якість кам'яновугільного коксу.

Наразі в Україні більшість коксівного вугілля характеризується підвищеним вмістом сірки і дозволяє виробляти кокс, для якого CRI та CSR в середньому знаходяться в межах  $40\%$  [8]. Крім того, багато вугілля, яке використовується для коксування, є окисненим, що також погіршує показники CRI і CSR виробленого доменного коксу [9-12]. Таким чином, зростає інтерес до модифікації вугілля на стадії перебування в пластичному стані при коксуванні, щоб покращити якість коксу та розширити ресурсну базу для виробництва коксу в умовах поточного дефіциту коксівного вугілля. Одним із підходів є введення в коксівну шихту різноманітних модифікуючих добавок [13].

Залежно від технологічного походження, добавки можна поділити на неорганічні та органічні, а останні – на спікаючі та опіснюючі.

До групи неорганічних добавок можна віднести оксиди, карбонати, карбіди та ін., а до опіснюючих – антрацит, напівкокс, коксовий дріб'язок та пил. Органічні добавки в основному являють собою тверді та рідкі відходи нафтохімічного (кислі гудрони, нафтовий шлам, відпрацьовані масла, мастильно-охолоджуючі рідини) та коксохімічного виробництва (кисла смолка, фуси).

Слід зазначити, що здебільшого внесення в шихту опіснюючих і органічних добавок не визначається тенденцією отримання високоякісного коксу. Найчастіше це викликано необхідністю утилізації виробничих відходів без зниження якісних показників коксу та хімічних продуктів коксування або падінням попиту на кок-

совий дріб'язок та пил (у випадку опіснюючих добавок).

Особливий інтерес викликають мезогенні добавки, наприклад, нафтові і кам'яновугільні пеки, що мають знижену терморективність і в певних умовах переходять у рухливу мезофазу [14]. Цій мезофазі надалі відводиться конкретна роль у процесі спікання вугільних композицій та формуванні міцної структури коксу, що має певні властивості. Це має важливе значення, оскільки основні властивості коксу – міцність, розвиток мікро- і макротріщин, реакційна здатність – пов'язані з його анізотропною текстурою. Відомо, що ефективним є використання наноматеріалів як добавок. Їх введення покращує зносостійкість, міцність, тріщиностійкість та інші характеристики твердих сплавів. Наприклад, як модифікуючі добавки використовували нанопорошки  $Al_2O_3$ , SiC, TiN, TiCN, WC [15].

Рядом авторів [16-18] проводились дослідження впливу добавок мікро- та нанопорошків  $V_4C_3$  та SiC на якість коксу. Було встановлено, що реакція між цими добавками та активним киснем, отриманим із кисневмісних сполук під час карбонізації вугілля, призводить до зменшення реакційної конденсації та зшивання й посилення реакцій вторинного крекінгу. Це призводить до таких явищ як збільшення розміру ароматичного шару та ступеня анізотропії у модифікованій структурі коксу, що відповідає за значне поліпшення якості коксу.

Раніше нами досліджувався вплив кам'яновугільних пеків на спіклівість індивідуального вугілля, що істотно різниться за своїми властивостями. З цією метою нами було обрано два зразки промислових товарних кам'яновугільних пеків, які відрізнялись за основними властивостями, котрі мають визначальне значення для процесу спікання з твердим наповнювачем ( $t_{розм}$ ,  $\mu$ ,  $v^{daf}$ ). При виборі вугілля, враховуючи можливі механізми спікання вугільних зерен у присутності кам'яновугільного пеку, ми орієнтувалися насамперед на вихід летких речовин та пластометричні показники. В якості показника спіклівості вугілля оцінювали міцність кускового залишку після напівкоксування.

Дані дослідження показали вкрай вибірковий вплив кам'яновугільного пеку на процес та властивості продукту коксування індивідуального вугілля. Так, внесення добавки кам'яновугільного пеку у вугілля виявилось здатним як знизити спучування вугілля при коксуванні і поліпшити механічну міцність утвореного коксу (це насамперед можна віднести до вугілля марки «Г»), так і негативно позначитися на властивостях одержуваного коксу й інтенсифікувати фактори серйозного технологічного ризику (наприклад при коксуванні з вугіллям жирних марок).

Тож, враховуючи встановлені результати, що залежать насамперед від суттєво відмінних поміж собою технологічних властивостей індивідуального вугілля, вважаємо доцільнішим дослідити вплив добавок на

процес коксування та якість отриманого коксу саме при їх додаванні до вугільних шихт. Адже зазвичай вони є більш збалансованими за своїми характеристиками, не дивлячись на можливу відмінність їх технологічних параметрів в залежності від доступної сировинної бази підприємства, стану його пічного фонду тощо [19].

У даній роботі був вивчений вплив додавання як неорганічних (мікропорошків карбиду бору та карбиду кремнію (карборунду), так і органічних опіснюючих (нафтового коксу) добавок на якість отриманого коксу, зокрема на питомий електричний опір доменного коксу, який характеризується ступенем впорядкованості його структури [20].

### Методи дослідження

Для визначення якісних показників вугілля, вугільних шихт і отриманого доменного коксу використовувалися наступні стандартні методи:

ISO 17246:2010 Вугілля – Технічний аналіз;

ISO 18283:2022 Вугілля та кокс – Ручний відбір проб;

ISO 17247:2020 Вугілля та кокс – Елементний аналіз;

ISO 334:2020 Вугілля та кокс – Визначення загальної кількості сірки методом Ешка;

ISO 1170:2020 Вугілля та кокс – Розрахунок аналізів за різними станами;

ISO 7404-5:2009 Методи петрографічного аналізу вугілля – Частина 5: Метод мікроскопічного визначення відбивної здатності вітриніту;

ISO 7404-3:2009 Методи петрографічного аналізу вугілля – Частина 3: Метод визначення складу мацеральних груп;

ДСТУ 4703:2022 Кокс – Визначення індексу реакційної здатності коксу (CRI) та міцності коксу після реакції (CSR);

ISO 1953:2015 Кам'яне вугілля – Аналіз розмірів шляхом просіювання;

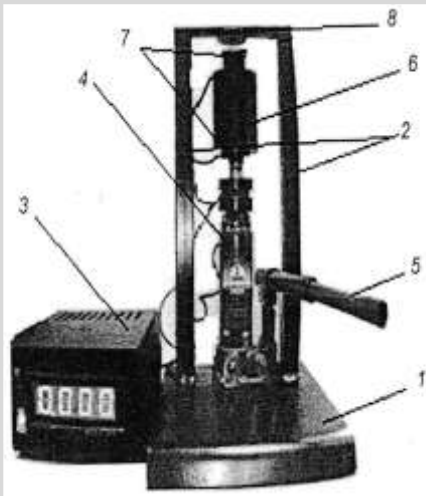
ДСТУ 7722:2015 Кам'яне вугілля. Метод визначення пластометричних показників.

Хімічний склад золи визначали за стандартом – ДСТУ 9045:2020 Паливо тверде. Метод визначення хімічного складу золи. Індекс основності ( $B_b$ ) і відношення основа/кислота ( $I_b$ ) розраховували за рівняннями [21]:

$$B_b = \frac{100A^d (Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{(100 - V^{daf})(SiO_2 + Al_2O_3)} \quad (1)$$

$$I_b = \frac{(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{(SiO_2 + Al_2O_3)} \quad (2)$$

де  $A^d$  – зольність вугілля на сухий стан, %;  $V^{daf}$  – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %.



**Рис. 1** Схема пристрою випробувальної установки для визначення ПЕО коксового порошку:  
 1 – станина; 2 – стелажі; 3 – цифровий вимірювальний блок зі стабілізатором струму і цифровим мілівольтметром; 4 – гідравлічний домкрат, 2 кН; 5 – рукоятка домкрата; 6 – двозондова вимірювальна матриця; 7 – верхній і нижній пуансоны; 8 – переключальник

Показники абразивної твердості по Гінзбургу і структурної міцності по Грязнову виконувалися за авторськими методиками.

Для визначення питомого електричного опору вугільного коксу використовували ДСТУ 8831:2019. Суть цього методу полягає у вимірюванні падіння напруги при проходженні постійного струму через стислий стовп коксу з розміром часток менше 0,2 мм, укладений в матрицю між двома пуансонами (рис. 1).

Коксування вугільних шихт проводилося у лабораторній 5-кілограмовій електропечі (рис. 2). Суть методики полягає в наступному. В електропеч, попередньо розігріту до 1100 °С, встановлювали металеву реторту шириною 150 мм, довжиною 270 мм і висотою 300 мм. У неї завантажували 4,5-5,0 кг випробуваної суміші вугілля заданого класу помелу < 3 мм при масовій частці загальної вологості  $8 \pm 0,5$  %. Щільність завантаження становила  $\sim 800$  кг/м<sup>3</sup>. При досягненні температури  $950 \pm 10$  °С в центрі завантаження дослідження зупинялись. Тривалість експерименту складала 2 години 50 хвилин – 3 години. Гасіння коксу сухе. Кокс зважували та визначали вихід сухого валового коксу.



**Рис. 2** Реторта для коксування вугільної шихти

**Матеріали****1. Шихти з неорганічними добавками мікропорошків кремнію та карбїду кремнію (карборунду)**

Ці добавки вводили у виробничу шихту одного з коксохімічних підприємств України. У табл. 1 наведено склад і характеристики шихти та її компонентів.

Для підвищення якості коксу використовували кристалічні ( $\alpha$ -модифікація) порошки кремнію та карбїду кремнію з різним рівнем подрібнення. Присадки вносили до шихти у кількості 0,125-0,5 % (мас.) шляхом механічного перемішування присадки з навійкою шихти для ящичного коксування (8 кг). Нумерація проб з присадками та їх описання наведені у табл. 2.

Таблиця 1

**Характеристика вугільної шихти**

Компонент	Марка	Вміст, %	R <sub>0</sub> , %	Технічний аналіз, %			у, мм	В <sub>в</sub>
				A <sup>d</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>		
Талдинський-Західний	Г	11	0,640	8,2	0,47	37,0	9	1,25
Усковська	ГЖО	11	0,74	7,6	0,39	37,5	16	3,17
Щедрухинська	Ж	4	0,910	8,7	0,58	34,5	29,0	3,1
Велмор	Ж	13	0,940	7,4	1,07	32,9	24,5	3,04
Кузнецька	Ж	19	0,910	8,3	0,54	33,5	21,5	3,25
Свято-Варваринська	К	27	1,160	8,4	0,64	26,4	12,5	1,95
Березовська	КО	4	1,020	8,4	0,33	25,4	12,0	1,94
Покахонтас	ОС	11	1,570	8,9	0,66	17,8	11,5	1,288
Разом		100	1,010	8,2	0,60	30,3	16,3	2,369

Таблиця 2

**Характеристика модифікуючих добавок**

№ проби	Вид присадки	Кількість присадки в пробі, % (по масі)	Рівень подрібнення присадки, мкм
1	Еталона шихта (без присадок)	–	–
2	Антраценова фракція	0,5	–
3	Антраценова фракція	1,5	–
4	Відпрацьоване моторне мастило	3	–
5	Si	0,25	< 45
6	Si	0,5	< 45
7	$\alpha$ -SiC	0,125	< 90
8	$\alpha$ -SiC	0,25	< 90
9	$\alpha$ -SiC	0,5	< 90
10	$\alpha$ -SiC в/м *	0,125	< 12
11	$\alpha$ -SiC в/м	0,25	< 12
12	$\alpha$ -SiC в/м	0,5	< 12
13	$\alpha$ -SiC в/м + антраценова фр.	0,125 + 1,5	< 12
14	$\alpha$ -SiC в/м + антраценова фр.	0,25 + 1,5	< 12
15	$\alpha$ -SiC в/м + відпрацьоване моторне мастило	0,25 + 3	< 12

\* в/м – вібрмелений

**2. Шихти з органічною опісною (нафтовий коке) добавкою**

Вугільні концентрати (Наїу, марки ДГ; ЦЗФ «Добропільська», марка «Г (Г1)»; ЦЗФ «Мирноградська», марка «Г(Г2)»; ЦЗФ «Свято-

Варваринська», марка «К») вивчалися методами технічного (W<sub>a</sub>, A<sub>d</sub>, S<sub>d</sub><sup>t</sup>, V<sub>d</sub><sup>a</sup><sub>f</sub>), пластометричного (X, Y) і петрографічного (R<sub>0</sub>, петрографічний склад) аналізів. Результати дослідження наведені в табл. 3 і 4.

Аналізуючи наведені дані, можна зробити висновок, що досліджуване вугілля характеризується властивими йому значеннями якісних показників, але необхідно

відзначити знижену зольність вугілля «Г (Г1)» (4,4 %), що може позитивно позначитися на зольності одержуваного з нього коксу.

Таблиця 3

## Технологічні властивості досліджених зразків

Компонент	Марка	Технічний аналіз, %				Пластометричні показники, мм	
		$W^a$	$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	X	Y
Наїу	ДГ	2,2	5,4	1,38	40,2	48	9
ЦЗФ "Добропільська"	Г (Г1)	1,7	4,4	1,33	38,1	44	16
ЦЗФ "Мирноградська"	Г (Г2)	1,1	6,2	1,33	38,7	38	16
ЦЗФ "Свято-Варваринська"	К	1,4	8,6	0,69	28,4	25	15
Нафтовий кокс		0,6	0,5	4,08	13,2	Не визначали	

Таблиця 4

## Петрографічна характеристика досліджених зразків

Компонент	Марка	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Середній довільний показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %					
		Vt	Sv	I	L	$\Sigma FC$		$R_o$	0,50-0,79	0,80-0,89	0,90-1,19	1,20-1,49	1,50-1,69
									Марки вугілля, умовно відповідні стадіям метаморфізму вітриніту				
Наїу	ДГ	68	1	26	5	27	0,68	ДГ+Г	ГЖП+ГЖ	Ж	К	ПС	
ЦЗФ "Добропільська"	Г (Г1)	77	0	19	4	19	0,76	ДГ+Г	ГЖП+ГЖ	Ж	К	ПС	
ЦЗФ "Мирноградська"	Г (Г2)	73	0	22	5	22	1,03	ДГ+Г	ГЖП+ГЖ	Ж	К	ПС	
ЦЗФ "Свято-Варваринська"	К	86	1	10	3	11	1,17	ДГ+Г	ГЖП+ГЖ	Ж	К	ПС	
Нафтовий кокс		Не визначено											

Таблиця 5

## Елементний склад нафтового коксу

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

Таблиця 6

## Гранулометричний склад нафтового коксу

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

Технологічні показники якості нафтового коксу наведені в табл. 4, а елементний і гранулометричний склади – в табл. 5 і 6.

Слід зазначити низьку зольність (0,5 %) і досить високий вміст загальної сірки (4,08 %) в нафтовому коксі. Значення летких речовин (13, 2 %) і вмісту вуглецю (89, 87 %) відповідає вугіллю марки «П».

Коефіцієнт розмолздатності Хардгрова (HGI) досліджуваного нафтового коксу становить 94 одиниці, а індекс Рога (RI), що характеризує його спікливу здатність, - 14 одиниць. Значення HGI і RI також відповідають вугіллю марки «П». З огляду на вищесказане, можна очікувати, що нафтовий кокс у вугільній шихті буде виконувати функцію опіснюючого компонента.

Результати визначення гранулометричного складу нафтового коксу свідчать про те, що для нього характерний вміст класу 0-3 мм на рівні 54,1 %. Беручи до уваги значення його коефіцієнта розмолоздатності Хардгрова (94 одиниці), можна передбачити висновок, що

в процесі його одночасного подрібнення з вугільними компонентами він буде подрібнений щільніше.

Досліджено 4 варіанти вугільних шихт (табл. 7). Варіанти 1 і 2 є типовими варіантами вугільних шихт українських коксохімічних підприємств, які відрізняються вмістом вугілля «К» (52 і 58 %).

Таблиця 7

Варіанти вугільних шихт

Компонент	Марка	Варіант, %			
		1	1+НК	2	2+НК
Нају	ДГ	6	6	6	6
ЦЗФ "Добропільська"	Г (Г1)	21	16	18	13
ЦЗФ "Мирноградська"	Г (Г2)	21	21	18	18
ЦЗФ "Свято-Варваринська"	К	52	52	58	58
Нафтовий кокс		0	5	0	5
Разом		100	100	100	100

Таблиця 8

Технологічні властивості вугільних шихт

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

Таблиця 9

Петрографічна характеристика вугільних шихт

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

У варіантах 1+НК та 2+НК замість вугілля ЦЗФ «Добропільська» марки «Г(Г1)» введено 5 % нафтового коксу. У табл. 8 і 9 показані результати визначення показників технічного, пластометричного і петрографічного аналізів.

Аналізуючи наведені в табл. 8 і 9 результати, можна зробити висновок, що додавання нафтового коксу призводить до зниження зольності (на 0,2 %), вмісту легких речовин (на 1,3 %), товщини пластичного шару (на 1 мм) і показники відбиття вітриніту (на 0,04 %).

### Результати і обговорення

#### 1. Кокс з неорганічними добавками (мікропорошки електрокорунду та карбїду кремнію)

Технічний аналіз коксу, виробленого ящичним коксуванням, підсумовано в табл. 10.

З табл. 10 видно, що введення добавок у шихту в кількості до 0,5 % мас. не впливає на зольність коксу.

У табл. 11 представлено вплив добавок на реакційну здатність CRI і гарячу міцність CSR коксу.

Таблиця 10

## Технічний аналіз коксу

№ проби	A <sup>d</sup> , %	V <sup>daf</sup> , %	S <sup>d</sup> , %
1	11,1	0,6	0,59
2	11,3	0,8	0,54
3	10,3	0,5	0,61
4	11,4	0,5	0,60
5	11,9	0,5	0,54
6	11,4	0,9	0,55
7	11,8	0,7	0,52
8	11,6	1,0	0,57
9	11,9	0,9	0,59
10	11,0	0,7	0,59
11	11,1	0,5	0,57
12	11,0	0,4	0,56
13	10,5	0,8	0,57
14	10,6	0,3	0,53
15	11,2	0,6	0,53

Таблиця 11

## Значення CRI та CSR для виробленого коксу

№ проби	Вид присадки, кількість у пробі (% мас.)	CRI	CSR
1	Еталона шихта (без присадок)	37,4	43,8
2	Антраценова фракція 0,5 %	34,1	46,6
3	Антраценова фракція 1,5 %	33,2	48,4
4	Відпрацьоване моторне мастило 3%	36,6	44,2
5	Si 0,25%	37,9	44,0
6	Si 0,5 %	36,3	43,7
7	$\alpha$ -SiC 0,125 %	<b>34,1</b>	<b>49,3</b>
8	$\alpha$ -SiC 0,25 %	36,1	45,1
9	$\alpha$ -SiC 0,5 %	38,3	41,5
10	$\alpha$ -SiC в/м 0,125 %	37,1	44,3
11	$\alpha$ -SiC в/м 0,25 %	<b>33,4</b>	<b>51,3</b>
12	$\alpha$ -SiC в/м 0,5 %	35,6	45,1
13	$\alpha$ -SiC в/м 0,125 % + антраценова фр. 0,5 %	<b>34,6</b>	<b>49,9</b>
14	$\alpha$ -SiC в/м 0,25 % + антраценова фр. 1,5 %	<b>32,0</b>	<b>52,5</b>
15	$\alpha$ -SiC в/м 0,25 %+ відпрацьоване моторне мастило 3 %	<b>33,0</b>	<b>50,2</b>

Аналізуючи наведені показники, можна стверджувати щодо підвищення якості коксу за допомогою добавок:

- SiC (0,125 %) – зниження CRI на 3,3 % та збільшення CSR на 5,5 %;

- SiC (в/м 0,25 %) – зниження CRI на 4,0 % та збільшення CSR на 7,5 %;

- SiC (в/м 0,125 % + антраценова фр. 0,5 %) – зниження CRI на 2,8 % та збільшення CSR на 6,1 %;

- SiC (в/м 0,25 % + антраценова фр. 1,5 %) – зниження CRI на 5,4 % та збільшення CSR на 8,7 %;

- SiC (в/м 0,25 %+ відпрацьоване моторне мастило 3 %) – зниження CRI на 4,4 % та збільшення CSR на 6,4 %

Додавання добавки впливає на підвищення індексу гарячої міцності (CSR) і мало впливає на індекс реакційної здатності (CRI).

## 2. Кокс з органічною опісною (нафтовий кокс) добавкою

Після коксування визначали валовий вихід коксу, параметри технічного аналізу ( $A^d$ ,  $S^d$ ,  $V^{daf}$ ), механічну міцність ( $M_{25}$ ,  $M_{10}$ ), структурну міцність (CM), абразивну твердість (AT), питомий електричний опір

(ПЕО) коксу. Результати дослідження якості коксу наведені в табл. 12 і 13.

Отримані дані свідчать про те, що, незважаючи на деякий приріст виходу коксу при додаванні НК у шихту, показники міцності знижуються в обох варіантах досліджуваних зразків. Це можна пояснити як фізикохімічними властивостями продуктів взаємодії компонентів пластичної маси вугілля з компонентами нафтового коксу, так і структурою коксового залишку [19].

Таблиця 12

Показники якості отриманого коксу

Варіант	Технічний аналіз, %			Вихід коксу, %	Механічна міцність лабораторного коксу, %		Очікувана механічна міцність виробничого коксу, %	
	Ad	Sdt	Vdaf		Вк	P25	I10	M25
1	10,4	0,86	0,8	70,8	93,2	6,1	90,2	7,6
1+НК	10,2	1,01	0,7	72,0	92,6	6,3	89,6	7,8
2	10,6	0,77	0,8	71,1	93,4	5,8	90,4	7,3
2+НК	10,3	1,00	0,7	72,4	93,3	5,9	90,3	7,4

Таблиця 13

Показники якості отриманого коксу

Варіант	Показник абразивної твердості за Гінзбургом, мг	Показник структурної міцності за Грязновим, %	Реакційна здатність і міцність після реакції, %	
	AT	CM	CRI	CSR
1	59,4	83,3	41,7	40,2
1+НК	58,7	82,9	41,9	39,2
2	59,8	86,3	41,2	40,0
2+НК	58,8	86,0	41,5	39,4

Таким чином, можна констатувати, що введення 5 % нафтового коксу у вугільні шихти призводить до:

- підвищення виходу валового коксу на 1,2-1,3 %;
- зниження зольності коксу на 0,2-0,3 %;
- підвищення вмісту загальної сірки в коксі на 0,15-0,23 %;
- погіршення показників як механічної ( $P_{25}$  – на 0,1-0,6 %;  $I_{10}$  – на 0,1-0,2 %), так і післяреакційної (CSR – на 0,6-1,0 %) міцності, реакційної здатності (CRI – на 0,2-0,3 %) коксу, а також структурної міцності (CM на 0,3-0,4 %), абразивної твердості (AT на 0,7-1,0 мг).

Вплив добавки нафтового коксу на значення електричного опору отриманого за його участю доменного коксу, показано на рис. 3.

Результати, наведені на рис. 3, свідчать про те, що питомий електричний опір  $\rho$  збільшується на 0,002-0,007 Ом $\times$ см при додаванні нафтового коксу. Це може свідчити про впорядкованість доменної структури коксу і появу більшої кількості наноструктур. Крім того, необхідно зазначити, що стрімкіше погіршення якості доменного коксу спостерігається при використанні

вугільної шихти, що характеризується меншим вмістом вугілля ЗФ «Свято-Варваринська». Це свідчить про позитивний вплив цього вугілля на показники якості отриманого за його участю доменного коксу.

Отримані результати свідчать про визначальний вплив показників якості вугілля та вугільної шихти на показники якості одержуваного з них доменного коксу [22-23].

Наші результати добре узгоджуються з результатами роботи [24], де показано, що нафтовий кокс, що є інертним матеріалом, значно погіршує термічну плинність вугілля, хоча певна взаємодія з вугіллям може відбуватися через виділення летких речовин НК, що дещо згладжує його негативну ефект. Крім того, не спостерігалось істотного впливу НК на тип текстури коксу. Усі коксові матриці (фаза зв'язуючого) утворені кільцевими текстурними компонентами, частка яких зменшувалася зі збільшенням участі НК. Крім того, було виявлено, що інертні речовини вугілля більш реакційноздатні щодо  $CO_2$  порівняно з НК. Останнє, разом із негативним впливом НК на коксову структуру та

когезію, може бути визначальним для досягнення вимог CSR для доменної печі.



Рис. 3 Залежність питомого електричного опору від варіанту вугільної шихти

#### 4. Висновки

Аналізуючи результати визначення якості отриманого коксу, можна констатувати, що введення 5 % нафтового коксу у вугільну шихту призводить до збільшення валового виробництва коксу на 1,2-1,3 %; зниження зольності коксу на 0,2-0,3 %; підвищення вмісту загальної сірки в коксі на 0,15-0,23 %; погіршення як механічної ( $P_{25}$  – на 0,1-0,6 %;  $I_{10}$  – на 0,1-0,2 %), так і післяреакційної (CSR – на 0,6-1,0 %) міцності, реакційної здатності (CRI – на 0,2-0,3 %) коксу, а також структурну міцність (СМ на 0,3-0,4 %), абразивну твердість (АТ на 0,7-1,0 мг) і питомий електричний опір ( $\rho$  на 0,002-0,007 Ом\*см). Крім того, слід зазначити, що більш різке погіршення якості доменного коксу спостерігається при використанні вугільної шихти, що характеризується меншим вмістом компоненту ЦОФ «Свято-Варваринська». Це є наслідком позитивного впливу цього вугілля на якісні показники доменного коксу, отриманого з його участю. З іншого боку, враховуючи незначне погіршення показників якості коксу та певні техніко-економічні завдання кожного окремого коксохімічного підприємства, можливе введення до шихти до 5 % нафтового коксу як добавки, що використовується з метою його утилізації та з метою збільшення виходу валового коксу.

Водночас введення певної кількості (0,25 мас. %) неорганічних добавок SiC дозволяє модифікувати процеси, що відбуваються при пластифікації вугільної шихти, з подальшим підвищенням міцності коксу.

Таким чином, показники CRI і CSR коксу покращуються при введенні модифікуючих добавок у вугільну шихту в кількості не більше 0,25 % мас. Вплив добавок SiC на властивості коксу істотно залежить від марочного складу шихти. Запропоновані добавки особливо ефективні в шихті з поганими пластичними властивостями. Добавки можуть бути введені в шихту за допомо-

гою живильника (наприклад, шнекового типу), що подає дозовану кількість добавки (0,25 мас. %) на стрічковий конвеєр із шихтою. Живильник повинен передувати кінцевій дробарці (клас <3 мм). При цьому дробарка також виконує роль змішувача, адже, як відомо, потрібен рівномірний розподіл добавки по всьому об'єму шихти. Іншим варіантом є нагнітання стисненим повітрям у нижній частині силосу для одного порційного компонента. Це передбачає встановлення бункера для добавки в існуючу пневматичну систему.

#### Бібліографічний список

1. Sakurovs R. Nanostructure of cokes / R. Sakurovs, L. Koval, M. Grigor, A. Sokolova, L. de Campo, K. Rehm // *International Journal of Coal Geology*. – 2018. – Vol. 188. – P. 112–120. DOI: 10.1016/j.coal.2018.02.006.
2. Sakurovs R. Effect of high temperature on nanopores in coke / R. Sakurovs, M. Grigor, A. Sokolova, Ya. Mata // *Fuel*. – 2023. – Vol. 334 (2). – P. 126821. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.126821.
3. Suarez-Ruiz I. Applied Coal Petrology. Chapter 2. Basic Factors Controlling Coal Quality and Technological Behavior of Coal / I. Suarez-Ruiz, J.C. Crelling // *Els.; Burlington*, 2008. – P. 193–225. DOI: 10.1016/B978-0-08-045051-3.X0001-2.
4. Zhu Hb. Pore structure evolution during the coke graphitization process in a blast furnace / Hb. Zhu, Wl. Zhan, Zj. He // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2020. – Vol. 27. – P. 1226–1233. DOI: 10.1007/s12613-019-1927-1.
5. Flores B.D. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity / B.D. Flores, I.V. Flores, A. Guerrero, D.R. Orellana, J.G. Pohlmann, M.A. Diez, A.C.F. Vilela // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 155. – P. 97–105. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.04.012.
6. Zorin M.V. Influence of a coking additive from oil refining on coke properties (CRI and CSR) / M.V. Zorin, S.G. Stakheev // *Coke and Chemistry*. – 2015. – Vol. 58. – P. 342–344. DOI: 10.3103/S1068364X15090082.
7. Malaquias B. Effect of high petroleum coke additions on metallurgical coke quality and optical texture / B. Malaquias, V.I. Flores, M. Bagatini // *International Journal of Engineering*. – 2020. – Vol. 73 (2). – P. 189–195. DOI: 10.1590/0370-44672019730097.
8. Miroshnichenko D.V. Oxidation of bituminous coal. 1. Expansion pressure / D.V. Miroshnichenko, Y.S. Kaftan, N.A. Desna // *Coke and Chemistry*. – 2015. – Vol. 58. – P. 376–381. DOI: 10.3103/S1068364X15100051.
9. Miroshnichenko D.V. Oxidation of Pokrovskoe coal in laboratory and natural conditions. 1. Kinetics of oxidation and technological properties / D.V. Miroshnichenko, I.D. Drozdnic, Y.S. Kaftan // *Coke and*

Chemistry. – 2015. – Vol. 58. – P. 79–87. DOI: 10.3103/S1068364X15030059.

10. **Miroshnichenko D.V.** Oxidation of coal in industrial conditions. 2. Modification of the plastic and viscous properties on oxidation / **D.V. Miroshnichenko, N.A. Desna, Y.S. Kaftan** // *Coke and Chemistry*. – 2014. – Vol. 57. – P. 375–380. DOI: 10.3103/S1068364X14100056.

11. **Miroshnichenko D.V.** Influence of oxidation on the packing density of coal / **D.V. Miroshnichenko** // *Coke and Chemistry*. – 2014. – Vol. 57. – P. 183–191. DOI: 10.3103/S1068364X14050068.

12. **Зеленський О.І.** Сучасні напрямки використання неспекаючих добавок у виробництві коксу / **О.І. Зеленський** // *Вуглехімічний журнал*. – 2013. – № 3. – С. 21–28.

13. **Trifanov V.N.** Coke production from coal batch with organic additives / **V.N. Trifanov, P.G. Gorshkov, A.N. Belyanichev** // *Coke and Chemistry*. – 2007. – Vol. 50. – P. 161–168. DOI: 10.3103/S1068364X0706004X.

14. **Пітюлін І.Н.** Науково-технологічні основи створення кам'яновугільних вуглецевмісних матеріалів для великогабаритних електродів / **І.Н. Пітюлін**. – Харків: Контраст, 2004. – 480 с.

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

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

17. **Jayakumari S.** Transformation of  $\beta$ -SiC from Charcoal, Coal, and Petroleum Coke to  $\alpha$ -SiC at Higher Temperatures / **S. Jayakumari, M. Tangstad** //

*Metallurgical and Materials Transactions*. – 2020. – Vol. 51. – P. 2673–2688. DOI: 10.1007/s11663-020-01970-1.

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

19. **Cheshko F.** The pyrolytic interaction of coal tar pitches with various coals / **F. Cheshko, V. Karchakova, V. Koval** // *Petroleum and Coal*. – 2020. – Vol. 62 (4). – P. 1601–1605.

20. **Lyalyuk V.P.** Predicting the reactivity and hot strength of coke on the basis of ash basicity / **V.P. Lyalyuk, V.P. Sokolova, E.O. Shmeltser, D.Yu. Timofeeva, V.V. Beryeza** // *Coke and Chemistry*. – 2014. – Vol. 57. – P. 238–244. DOI: 10.3103/S1068364X14060052.

21. **Miroshnichenko D.V.** Compositions of coals and anthracites as bases for modeling their properties / **D.V. Miroshnichenko, M.L. Ulanovskij** // *Coke and Chemistry*. – 2003. – Vol. 4. – P. 3–7.

22. **Barsky V.** Composition and structure of coal organic mass. 3. dynamics of coal chemical structure during metamorphism / **V. Barsky, G. Vlasov, A. Rudnitsky** // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2011. – Vol. 5 (3). – P. 285–290. DOI: 10.23939/chcht05.03.285.

23. **Miroshnichenko D.V.** Reactivity of coke: Methods of measuring and influence factors / **D.V. Miroshnichenko, M.L. Ulanovskij** // *Coke and Chemistry*. – 2004. – Vol. 5. – P. 21–31.

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

Рукопис надійшов до редакції 21.01.2024 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-2-3-14

Specialty 161. U.D.C. 662.7:552.57

## INFLUENCE OF ADDITIVES ON COKE QUALITY PARAMETERS

© **D.V. Miroshnichenko**, Doctor of Technical Sciences, **O.I. Zelenskii**, Ph.D. in Technical Sciences (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine), **O.L. Borysenko**, Ph.D. in Technical Sciences, **V.V. Koval**, Ph.D. in Technical Sciences (State Enterprise "Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)", 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine), **E.L. Solovyov** (NTU "KhPI"), **S.V. Pyshyev**, Doctor of Technical Sciences (Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine)

*The article is devoted to the study of the possibility of identifying the influence of various additives on the quality of laboratory coke, including the electrical resistance of its structure. Inorganic powders of silicon and silicon carbide (carborundum), as well as an organic additive of petroleum coke, were used as charge modifiers.*

*It is shown that the use of inorganic powder additives will be especially relevant for coal charges with poor coking properties. The obtained results show that the introduction of non-sintering inorganic additives in the amount of 0.125 to 0.5 % by weight allows regulating the processes in the plastic state in or-*



der to increase the strength of coke. In particular, the addition of SiC leads to a significant increase in the hot strength index (CSR) and a decrease in the reactivity index (CRI). The improvement of these coke parameters using SiC additives was confirmed by the analysis of other physical and chemical properties of coke. The specific effect of such a modification on coke quality depends on the grade composition of the coal charge.

The data presented in the article indicate an increase in the degree of orderliness of the coke structure and the appearance of a larger number of nanostructures when petroleum coke additive is introduced into coal blends in the amount of 5 % by weight. Such modification of the charge also leads to an increase in the yield of gross coke by 1.2-1.3 %; an increase in the total sulphur content in coke by 0.15-0.23 %; a decrease in the ash content of coke by 0.2-0.3 %; deterioration of mechanical strength ( $P_{25}$  – oby 0.1-0.6 %;  $\Pi 0$  – by 0.1-0.2 %) and coke strength after reaction (CSR – by 0.6-1.0 %), coke reactivity (CRI – by 0.2-0.3 %), as well as structural strength (SS – by 0.3-0.4 %), abrasive hardness (AH – by 0.7-1.0 mg) and resistivity ( $\rho$  – by 0.002-0.007 Ohm $\times$ cm). Due to the positive impact of Svyato-Varvarinskaya coal on the quality of blast furnace coke, the quality of coke produced with a higher share of this coal in the charge is improving. On the other hand, when using a coal charge characterised by the lowest content of the aforementioned coal, the quality of the coke produced is rapidly decreasing.

Keywords: coal charge, blast furnace coke, quality, modification, additives, petroleum coke, silicon carbide.

Corresponding author O.L. Borysenko, e-mail: [zd@ukhin.org.ua](mailto:zd@ukhin.org.ua)

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-2-14-28

Спеціальність 161. УДК 662.74.2

## ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ТРАМБУВАННЯ НА ДНОЧИХ КОКСОВИХ БАТАРЕЯХ

© С.О. Кравченко<sup>1</sup>

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «ДЕРЖАВНИЙ ІНСТИТУТ ПО ПРОЄКТУВАННЮ ПІДПРИЄМСТВ КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ» (ДП «ГИПРОКОКС»), вул. Сумська, 60, м. Харків, 61002, Україна

Д.В. Мірошніченко<sup>2</sup>

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

В.В. Коваль<sup>3</sup>

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», вул. Весніна, 7, м. Харків, 61000, Україна

М.О. Соловійов<sup>4</sup>, С.Ю. Абдуллін<sup>5</sup>, С.Г. Гранкін<sup>6</sup>

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «ДЕРЖАВНИЙ ІНСТИТУТ ПО ПРОЄКТУВАННЮ ПІДПРИЄМСТВ КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ» (ДП «ГИПРОКОКС»), вул. Сумська, 60, м. Харків, 61002, Україна

<sup>1</sup> Кравченко Сергій Олександрович, канд. техн. наук, в.о. директора, головний інженер, e-mail: [sa.kravchenko@giprokoks.com](mailto:sa.kravchenko@giprokoks.com)

<sup>2</sup> Мірошніченко Денис Вікторович, докт. техн. наук, проф., зав. кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива e-mail: [dvimir79@gmail.com](mailto:dvimir79@gmail.com)

<sup>3</sup> Коваль Валентин Валерійович, PhD, в.о. ст. наук. співр. вугільного відділу, e-mail: [kovalen79@gmail.com](mailto:kovalen79@gmail.com)

<sup>4</sup> Соловійов Михайло Олексійович, канд. техн. наук, заст. головного інженера, e-mail: [solovjov.gpk.ua@gmail.com](mailto:solovjov.gpk.ua@gmail.com)

<sup>5</sup> Абдуллін Сергій Юрійович, нач. коксового відділу (КО), e-mail: [ko.gpk.ua@gmail.com](mailto:ko.gpk.ua@gmail.com)

<sup>6</sup> Олександр Сергійович Гранкін, провідний інженер КО, e-mail: [asgrankin@gmail.com](mailto:asgrankin@gmail.com)

Статтю присвячено перевірці забезпечення відповідної економічності та ефективності виробництва коксу при зниженні рівня споживання дефіцитної сировини з метою оптимізації виробництва в

сучасних умовах працюючого коксохімічного підприємства. Показано, що виробництво доменного коксу за допомогою технології трамбування вугільної шихти дозволяє використовувати велику кількість дешевого газового вугілля без зниження якості отриманого доменного коксу. Проте, незважаючи на те, що дана технологія коксування використовуються вже давно, літературні дані щодо впливу підвищення щільності завантаження на параметри якості коксу недостатні, суперечливі та застарілі.

У статті описано основні технічні рішення щодо переведення діючої коксової батареї з технології насипного методу завантаження камер коксування на технологію завантаження трамбованого вугільного пирога та наведено результати роботи реконструйованої коксової батареї. Даний проєкт розроблено та реалізовано компаніями ДП «ГИПРОКОКС» та HuDe. Розглянуті та порівняні економічні та технологічні показники якості коксу в результаті переведення діючої коксової батареї на технологію завантаження трамбованого вугільного пирога порівняно з параметрами її роботи за технологією насипного методу завантаження камер коксування. Показано, що за контрольний період спостережень (19 міс.) роботи підприємства механічна міцність коксу  $M_{25}$  зростає в середньому з 85,2 до 87,4 %; післяреакційна міцність CSR – з 48,9 до 53,9 %; в той же час, показник стирання  $M_{10}$  знизився з 8,0 до 5,9 %, а реакційної здатності CRI – з 38,0 до 37,2 % відповідно при роботі за допомогою технології трамбування порівняно з роботою за технологією насипного методу. Також кокс, отриманий за використання методу трамбування шихти, характеризується нижчими значеннями зольності та вмісту загальної сірки.

Ключові слова: коксова батарея, завантаження, насипний (гравітаційний) метод, технологія трамбування, вугільний пиріг, властивості коксу.

Автор для листування С.О. Кравченко, e-mail: [sa\\_kravchenko@giprokoks.com](mailto:sa_kravchenko@giprokoks.com)

\*\*\*\*\*

## 1. Вступ

Проблема якості коксу відіграє ключову роль у роботі доменних печей – основного споживача коксу [1-3]. Кокс у доменному процесі виконує наступні функції: енергетичну (забезпечує процес теплом), хімічну (джерело відновних газів і вуглецю для відновлення чавуну) і фізичну (підтримку колони шихтових матеріалів, забезпечення потоку газу крізь піч і потоку рідкого металу в нижні частини печі). Динамічний технологічний розвиток сталеливарної промисловості, який спостерігався в останнє десятиліття, в тому числі щодо роботи доменних печей із зростаючим об'ємом і використанням замісних видів палива (пиловугільне паливо, рідке паливо та природний газ), призвів до зростання важливості фізичної ролі коксу і, як наслідок, підвищення вимог до його параметрів міцності [4-6]. Саме тому ключову роль на даний час відводять параметрам якості коксу, оціненим за методом NSC (Nippon Steel Corporation), тобто CRI (coke reactivity index) і CSR (coke strength after reaction) [7-9].

Досягнення виробниками необхідних показників якості коксу вимагає використання у вихідній суміші великої кількості вугілля найвищої якості (коксівного), що значно збільшує собівартість продукції. Приблизно 75 % витрат на отримання коксу становить вартість приготування вугільної суміші [2]. Загалом на світовому ринку спостерігається дефіцит коксівного вугілля найкращої якості, а його пропозиція характеризується великими коливаннями параметрів якості. Коксівне вугілля більш ніж на 50 % дорожче слабкоспівкливого [10, 11]. Враховуючи зазначене вище, є доцільним виконання досліджень щодо оптимізації виробництва доменного коксу за допомогою технології трамбування, у зв'язку з тим, що ця технологія дозволяє використовувати велику кількість дешевого газового вугілля без зниження якості отриманого доменного коксу [12-15].

В результаті співпраці ДП «ГИПРОКОКС» з провідним німецьким виробником коксових машин та обладнання було розроблено унікальний проєкт з дооснащення діючої коксової батареї, спроектованої для коксування насипної шихти, технологічним обладнанням, що реалізує завантаження трамбованого вугільного пирога.

Відомо, що технологія трамбування вугільної шихти дозволяє істотно скоротити в шихті частку вугілля, що добре спікається. Для традиційного коксування (коксівні печі з насипним завантаженням) необхідно мати в шихті не менше 65 % вугілля, що добре спікається. При коксуванні трамбованої шихти цей показник зменшується *приблизно вдвічі*.

Переваги обраної технології полягають також у наступному:

- використання в шихті дешевшого та доступнішого коксівного вугілля (з високим вмістом легких речовин і слабкою співкливістю);
- розширення сировинної бази;

- досягнення більш високих якісних показників коксу, що отримується з трамбованої шихти порівняно з коксом, виробленим у печах з насипним способом завантаження;

- збільшення виходу коксу з камери коксування;

- підвищення продуктивності доменних печей та ефективності доменного процесу при використанні коксу, виробленого з трамбованої шихти.

Технологія трамбування використовується на ново-збудованих об'єктах або у випадку інвестицій на заміну (включаючи зміну системи виробництва з верхнього завантаження на трамбування). Досягнута щільність завантаження в цьому випадку може перевищувати  $1100 \text{ кг/м}^3$  (на вологий стан), тоді як у випадку системи верхнього завантаження вона знаходиться на рівні  $780\text{--}820 \text{ кг/м}^3$  [16, 17].

Попередніми дослідженнями встановлено, що використання технології трамбування дозволяє очікувати отримання доменного коксу більш високої якості, як за показниками механічної міцності ( $M_{25}$  і  $M_{10}$ ), так і реакційної здатності та післяреакційної міцності (CRI та CSR) [18-20].

Застосування вищезазначених методів також позитивно впливає на екологічність коксохімічного виробництва – за рахунок підвищення продуктивності коксової батареї зменшуються питомі викиди речовин у навколишнє середовище. Тому в останні роки спостерігається зростання інтересу до цієї технології, що виражається в будівництві коксових батарей з технологією трамбування вугільної шихти як в Європі (Німеччина, Польща, Чехія, Україна), так і на сході (Китай та Індія) [21].

Технологія трамбування вугілля перед завантаженням у камеру відома і застосовується у багатьох країнах, при цьому має різне конструктивне виконання та набір обладнання. Однак досі всі комплекси коксових батарей, що працюють на технології трамбування, були спроектовані за окремим дизайном, яким враховувався ряд обмежуючих факторів, що виникають при виробництві коксу з трамбованої шихти. Одним з основних стримувальних факторів для переведення коксових батарей з насипного (гравітаційного) завантаження на технологію трамбування є складність забезпечення стійкості трамбованого пирога. Складно добитися стабільності трамбованого пирога при збільшенні його висоти без значного збільшення ширини пирога, що трамбується. Метою розробки проекту щодо впровадження технології трамбування вугільної шихти на комплексі коксових батарей, початково не призначених для завантаження трамбованої шихти, є можливість отримання на цих батареях коксу вищої якості, навіть при використанні вугілля більш низької якості. Постачальником технології трамбування вугільного

пирога виступила компанія HuDe (Німеччина), один із світових лідерів у цій галузі. При впровадженні технології трамбування збережено, у разі потреби, можливість роботи батареї за технологією насипного (верхнього, гравітаційного) завантаження камер.

## 2. Методи і матеріали

У табл. 1, 2 наведено марочний та компонентний склади відповідно гравітаційної та трамбованої вугільної шихти за контрольний період спостережень (19 місяців).

За вказаний період до складу виробничої шихти, що завантажувалась традиційним гравітаційним методом, входило 5 вугільних концентратів газової групи, 9 – жирної, 15 – коксівної та 4 вугілля пісної групи. За той самий період до трамбованої шихти входило до 4 вугільних концентратів газової групи, 8 – жирної, 11 – коксівної та 4 – пісної групи. Компонентний склад сформовано згідно контрактів підприємства.

Як можна побачити, гравітаційна та трамбована шихти суттєво відрізняються за своїм марочним складом. Так, вміст газового вугілля насипної шихти коливався від 20,17 до 32,70 %; жирного – від 14,50 до 30,00 %; коксівного – від 20,10 до 49,10 %; пісного – від 3,91 до 19,20 %. Натомість, можемо спостерігати суттєве зростання вмісту газового вугілля в трамбованій шихті – від 54,0 до 63,5 %; вміст пісного вугілля також зріс від 4,82 до 24,60 %; при цьому знизився вміст спікливого вугілля – жирного від 11,48 до 20,3 %, а коксівного – від 0 до 20,15 %. Вказана різниця в басейновій належності вугільних концентратів, що входять до складу вугільних шихт, що використовуються при отриманні коксу за використання методів гравітаційного та трамбованого завантаження шихти, стала наслідком відмінностей у вимогах до якості вугільних шихт, підготовлених гравітаційним та трамбованим способом (табл. 3, 4). Зокрема, шихта для трамбування характеризується (в середньому) великими значеннями вологості (11,5 та 8,5 %), виходом летких речовин (32,5 та 30,1 %), насипної щільності ( $1,145$  та  $0,790 \text{ т/м}^3$ ), вмістом класу  $<3,0 \text{ мм}$  (91,5 та 76,8 %) у порівнянні з шихтою, що завантажуються в камеру коксування гравітаційним способом. Навпаки, гравітаційна шихта характеризується високим рівнем спікливості (14 і 17 мм).

Що стосується безпосередньо характеристик, що узагальнюють петрографічні оцінки технологічної цінності шихти ( $C_{ш}$ ,  $K_{ш}$ ), то слід зазначити, що величина комплексного показника  $C_{ш}$  (спікливість шихти) коливається в межах від 40,1 до 53,6 % для гравітаційної шихти та від 11,6 до 25,7 % для трамбованої, а показник  $K_{ш}$  (коксуємість шихти) варіюється від 1,4 до 2,3 для насипної шихти та від 0,4 до 1,1 для трамбованої.

Таблиця 1

## Марочний та компонентний склади гравітаційної вугільної шихти

Вугілля	Марка	Місяць спостереження																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Вугілля газової групи																				
Г1	Г	0	0	2,09	0,10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Г2	ГЖ	0	0	0	0	0	1,66	3,42	2,70	0	3,60	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Г3	ГЖП	0	0	0	0	0	0	0	0	0,03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Г4	ГЖП	25,08	24,67	22,65	24,88	25,53	26,46	22,73	21,97	20,14	21,4	25,00	25,10	27,00	29,90	31,90	30,90	28,60	27,10	17,40
Г5	ГЖ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,60	12,50
Разом газово-го вугілля		25,08	24,67	24,74	24,98	25,53	28,12	26,15	24,67	20,17	25,0	25,0	25,1	27,0	29,9	31,9	30,9	28,6	32,7	29,9
Вугілля жирної групи																				
Ж1	Ж	6,6	0	0	0	0	0	0	0	0	2,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ж2	Ж	0	0	0	0	0	0	0	2,37	5,67	0	6,2	0	0	0	0	0	0	0	0
Ж3	Ж	0	0	0	0	0	2,62	0	9,44	10,94	6,6	10,2	6,10	13,60	5,40	1,60	0	6,0	4,50	3,50
Ж4	Ж	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,10	0	0	0
Ж5	Ж	0,6	3,44	0	2,12	3,91	3,18	4,69	2,04	0,03	1,9		0,60	0	1,0	1,20	7,90	6,5	5,10	7,10
Ж6	Ж	5,0	12,62	15,02	1,81	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,60	12,10
Ж7	Ж	0,01	7,04	8,97	7,78	11,43	9,19	5,54	9,70	2,68	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ж8	Ж	9,7	0,59	0	0	0	0	0	0	4,93	9,2	10,6	9,40	7,40	12,50	11,70	13,80	7,70	5,10	4,80
Ж9	Ж	0	0	4,74	8,19	8,78	4,51	11,71	5,77	3,29	4,6	3,0	5,90	5,6	0,2	0	0	0	0	0
Разом жирно-го вугілля		21,91	23,69	28,73	19,9	24,12	19,5	21,94	29,32	27,54	25,1	30,0	22,0	26,6	19,1	14,5	23,8	20,2	20,3	27,5
Вугілля коксівної групи																				
К1	К	9,8	12,78	0,57	13,45	11,50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К2	К	0	0	0,51	0	0	15,72	16,01	12,07	10,15	12,7	15,8	13,7	11,2	0	0	0	0	0	0
К3	КЖ	0	0	0	0	0	0	0,03	0,94	3,56	0	0	2,0	0,3	1,7	2,3	1,5	3,6	4,0	3,5
К4	К	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0,8	0	0	0	0	0
К5	К	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,1	2,5
К6	К	0	0	0	0	0	0	0	2,1	5,66	2,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К7	К	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,00	1,80
К8	К	0	0	0	0	0	0	0	0,99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К9	КП	7,6	3,59	12,68	5,36	6,38	8,76	13,2	10,53	9,4	8,9	8,0	9,9	11,4	14,2	14,70	15,9	18,50	12,7	13,4
К10	К	2,0	0	0	0	0	0	0	0	2,52	4,6	6,0	9,4	10,6	2,40	0	0	0	0	0
К11	К	0	0	1,98	6,24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К12	К	0	0	0	0	4,94	13,77	10,74	6,18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К13	К	0	0	0	0	0	0	0	5,05	3,69	0	0	0	0	0	0	5,00	0	0	0
К14	К	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17,3	17,20	1,10	0	0	0
К15	К+КЖ	29,7	27,0	26,28	22,50	18,91	8,17	2,67	0	8,2	8,0	2,7	9,5	2,1	0	6,5	2,6	8,9	15,7	11,5
Разом коксів-ного вугілля		49,1	43,37	42,02	47,55	41,73	46,42	42,65	37,86	43,18	36,3	32,5	44,5	35,8	36,4	40,7	26,1	32,0	35,3	30,9
Вугілля пісної групи																				
П1	КС	0,01	6,07	4,11	6,39	7,84	5,91	7,21	1,01	1,25	3,2	3,9	0	0	0	0	0	0	0	0
П2	КС	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,30
П3	П	0	0	0	0	0	0,05	2,05	7,14	7,89	10,4	8,6	8,4	10,6	14,6	12,9	19,2	19,2	11,6	11,4
П4	СС	3,9	2,2	0,40	1,18	0,78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,10	0
Разом пісного вугілля		3,91	8,27	4,51	7,57	8,62	5,96	9,26	8,15	9,14	13,6	12,5	8,4	10,6	14,6	12,9	19,2	19,2	11,7	11,7
Усього		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Таблиця 2

## Марочний та компонентний склади трамбованої вугільної шихти

Вугілля	Марка	Місяць спостереження																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Вугілля газової групи																				
Г1	Г	0	0	0	9,55	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Г2	ГЖ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Г4	ГЖП	0	59,6	60,01	50,28	60,10	57,33	59,06	60,20	59,9	59,8	59,5	59,4	60,1	60,7	63,5	62,4	58,7	55,4	49,7
Г5	ГЖ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	4,3
Разом газового вугілля		0	59,6	60,01	59,83	60,1	57,33	59,06	60,2	59,9	59,8	59,5	59,4	60,1	60,7	63,5	62,4	58,7	55,5	54,0
Вугілля жирної групи																				
Ж1	Ж	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ж2	Ж	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ж3	Ж	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,2	0	0	0	0
Ж5	Ж	0	0	0	0	0	2,67	8,71	10,66	11,4	12,2	11,9	12,2	11,6	10,5	9,1	10,3	9,4	6,5	1,7
Ж6	Ж	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ж7	Ж	0	0	0	9,06	11,48	9,69	8,64	6,35	3,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ж8	Ж	0	15,33	14,81	3,64	0	0	0	0	5,4	8	8,4	8	8,1	8	4,2	4,6	7,3	13,6	16,1
Ж9	Ж	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Разом жирного вугілля		0	15,33	14,81	12,7	11,48	12,36	17,35	17,01	20,2	20,2	20,3	20,2	19,7	18,5	14,5	14,9	16,7	20,1	17,8
Вугілля коксівної групи																				
К1	К	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К2	К	0	0	0	0	0	9,42	3,68	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К3	КЖ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К6	К	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К8	К	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К9	КП	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К10	К	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К11	К	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К12	К	0	0	0	0	2,72	3,83	2,19	2,70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К13	К	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
К15	К+КЖ	0	20,15	16,72	13,05	13,37	4,87	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,7
Разом коксівного вугілля		0	20,15	16,72	13,05	16,09	18,12	5,87	2,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,7
Вугілля пісної групи																				
П1	КС	0	0	3,30	7,31	8,61	6,27	4,51	4,59	4,9	7,1	1,7	0	0	0	0	0	0	0	0
П2	КС	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,2	7,5	7,3	7,3	7,9	9,6	9,0	7,7	11,8
П3	П	0	0	0	0	0	5,92	13,21	15,50	15,0	12,9	13,3	12,9	12,9	13,5	14,1	13,1	15,0	15,2	10,7
П4	СС	0	4,92	5,16	7,11	3,72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,6	1,5	0
Разом пісного вугілля		0	4,92	8,46	14,42	12,33	12,19	17,72	20,09	19,9	20	20,2	20,4	20,2	20,8	22	22,7	24,6	24,4	22,5
Усього		0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Таблиця 3

## Технологічні властивості насипної вугільної шихти

Місяць	Технічний аналіз, %				Насипна щільність, т/м <sup>3</sup>		Пластометричні показники, мм		Гранулометричний склад (мм), %				B <sub>b</sub>	C <sub>ш</sub> , %	K <sub>ш</sub>
	W <sub>r</sub> <sup>t</sup>	A <sup>d</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	Факт.	Суха	x	y	<0,16	<3,0	3–6	>6			
1	9,3	8,8	0,80	30,6	0,798	0,725	37,0	17,0	16,8	79,8	10,5	9,7	1,05	53,6	2,3
2	8,6	8,7	0,76	31,0	0,799	0,733	35,0	17,0	18,3	79,8	10,3	9,9	1,30	52,3	2,3
3	8,3	8,9	0,67	30,0	0,800	0,739	35,0	17,0	17,9	80,2	9,8	10,0	0,92	52,1	2,1
4	8,5	8,6	0,56	29,7	0,791	0,723	35,0	17,0	18,8	79,7	11,7	8,6	0,85	52,0	2,0
5	8,4	8,6	0,66	30,7	0,793	0,727	35,0	17,0	19,5	80,1	12,3	7,6	0,97	50,6	2,1
6	8,1	8,5	0,62	30,6	0,793	0,730	34,0	17,0	17,9	79,7	12,3	8,0	0,97	49,5	2,2
7	8,1	8,3	0,55	30,4	0,794	0,730	33,5	17,0	18,7	80,1	11,5	8,4	1,09	48,9	2,1
8	7,7	8,2	0,61	30,4	0,787	0,725	32,0	17,0	17,6	80,7	11,7	7,6	0,89	44,7	1,9
9	8,0	8,5	0,62	30,1	0,791	0,728	34,0	17,0	19,6	80,0	12,2	7,8	0,76	46,4	1,8
10	8,9	8,4	0,58	30,0	0,790	0,719	36,0	17,0	19,3	81,1	11,1	7,8	1,18	46,9	1,8
11	9,6	8,3	0,63	30,2	0,785	0,708	35,0	17,0	17,8	80,6	11,7	7,7	1,04	49,2	2,0
12	9,4	8,5	0,64	29,8	0,792	0,718	35,0	17,0	18,5	80,1	11,5	8,4	1,07	49,2	2,0
13	9,5	8,2	0,60	29,9	0,789	0,714	35,0	17,0	18,1	80,6	11,9	7,5	1,04	47,2	1,9
14	9,2	8,3	0,49	29,2	0,784	0,715	35,0	17,0	18,0	80,5	11,5	8,0	1,45	43,0	1,5
15	9,0	8,5	0,46	29,8	0,785	0,715	36,0	17,0	18,4	81,0	11,7	7,3	1,46	40,1	1,4
16	8,2	8,4	0,50	30,0	0,788	0,723	35,0	17,0	18,2	80,2	12,2	7,6	2,40	41,9	1,5
17	8,1	8,9	0,49	30,0	0,792	0,728	33,0	17,0	18,4	80,5	12,2	7,3	2,01	40,2	1,5
18	7,8	8,8	0,52	29,9	0,781	0,720	33,0	17,0	18,5	80,8	12,4	6,8	1,74	41,9	1,7
19	7,5	8,7	0,57	29,9	0,786	0,727	33,0	17,0	19,0	81,2	11,6	7,2	2,30	43,7	1,8
Максимальне	9,6	8,9	0,80	31,0	0,800	0,739	37,0	17,0	19,6	81,2	12,4	10,0	2,40	53,6	2,3
Мінімальне	7,5	8,2	0,46	29,2	0,781	0,708	32,0	17,0	16,8	79,7	9,8	6,8	0,76	40,1	1,4
Середнє	8,5	8,5	0,60	30,1	0,790	0,724	35,0	17,0	18,4	80,4	11,6	8,1	1,30	47,0	1,9

Для визначення якісних показників вугілля, вугільних шихт і отриманого доменного коксу використовувалися наступні стандартні методи:

ISO 17246:2010 Вугілля – Технічний аналіз;

ISO 18283:2022 Вугілля та кокс – Ручний відбір проб;

ISO 17247:2020 Вугілля та кокс – Елементний аналіз;

ISO 334:2020 Вугілля та кокс – Визначення загальної кількості сірки методом Ешка;

ISO 1170:2020 Вугілля та кокс – Розрахунок аналізів за різними станами;

ISO 7404-5:2009 Методи петрографічного аналізу вугілля – Частина 5: Метод мікроскопічного визначення відбивної здатності вітриніту;

ISO 7404-3:2009 Методи петрографічного аналізу вугілля – Частина 3: Метод визначення складу мацеральних груп;

ISO 18894:2018 Кокс – Визначення індексу реакційної здатності коксу (CRI) та міцності коксу після реакції (CSR);

ISO 1953:2015 Кам'яне вугілля – Аналіз розмірів шляхом просіювання;

ДСТУ 7722:2015 Кам'яне вугілля. Метод визначення пластометричних показників.

Хімічний склад золи визначали за стандартом – ДСТУ 9045:2020 Паливо тверде. Метод визначення хімічного складу золи. Індекс основності (B<sub>b</sub>) розраховували за рівнянням:

$$B_b = \frac{100 A^d (Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{(100 - V^{daf})(SiO_2 + Al_2O_3)}; \quad (1)$$

де A<sup>d</sup> – зольність вугілля на сухий стан, %; V<sup>daf</sup> – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %. Спікливість шихти C<sub>ш</sub> розраховується за формулою (2):

$$C_{ш} = \frac{\sum(0,90-1,49)Vt}{100}; \quad (2)$$

де  $\sum(0,9-1,49)$  – вміст складових вітриніту з величиною показника відбиття від 0,90 до 1,49 %; Vt – вміст мацералів групи вітриніту, %.

Показник коксівності  $K_{ш}$  розраховується за такою формулою (3):

$$K_{ш} = \frac{\sum(0,90-1,49)Vt/100 + L}{\sum FC + \sum(\geq 1,70)Vt/100}; \quad (3)$$

де  $\sum(0,90-1,49)$  – вміст складових вітриніту з величиною показника відбиття від 0,90 до 1,49 %; Vt – вміст мацералів групи вітриніту, %; L – вміст мацералів групи ліптиніту, %;  $\sum FC$  – сума опіснюючих мацералів  $(I+2/3Sv)\%$ ;  $\sum(\geq 1,70)Vt/100$  – вміст складових вітриніту з величиною показника відображення 1,70% і більше.

Таблиця 4

## Технологічні властивості грамбованої вугільної шихти

Місяць	Технічний аналіз, %				Насипна щільність, т/м <sup>3</sup>		Пластометричні показники, мм		Гранулометричний склад (мм), %				$B_b$	$C_{ш}, \%$	$K_{ш}$
	$W_t^r$	$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	Факт.	Суха	x	y	<0,16	<3,0	3–6	>6			
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	10,9	8,1	0,52	33,3	1,072	1,014	46,0	14,0	21,2	92,1	6,7	1,2	1,76	22,8	1,0
3	11,9	8,1	0,53	33,1	1,154	1,017	46,0	14,0	21,6	91,9	6,9	1,2	1,76	25,7	1,1
4	11,6	7,9	0,48	32,7	1,150	1,017	45,0	14,0	22,3	91,4	7,1	1,5	1,24	25,1	1,0
5	11,8	8,1	0,51	33,0	1,153	1,017	45,0	14,0	22,5	92,1	6,9	1,0	1,34	24,1	1,0
6	11,9	8,0	0,50	32,5	1,154	1,017	43,0	13,0	23,7	92,0	7,1	0,9	1,71	24,8	1,1
7	11,2	7,9	0,49	32,3	1,145	1,017	44,0	13,0	23,1	91,5	7,4	1,1	2,60	23,8	1,0
8	11,2	8,2	0,53	32,1	1,145	1,017	42,0	13,0	20,9	90,7	8,0	1,3	2,84	17,9	0,8
9	11,0	7,8	0,54	33,0	1,143	1,017	43,0	14,0	23,3	91,2	7,6	1,2	3,12	18,4	0,8
10	11,9	8,0	0,50	33,1	1,154	1,017	46,0	13,0	22,8	91,2	7,6	1,2	3,24	19,1	0,7
11	10,8	8,0	0,50	32,7	1,140	1,017	44,0	14,0	21,9	91,7	7,3	1,0	3,32	19,5	0,8
12	10,8	7,7	0,52	32,5	1,140	1,017	46,0	14,0	20,9	91,2	7,6	1,2	3,37	18,3	0,7
13	11,2	7,8	0,49	32,4	1,145	1,017	45,0	14,0	22,4	91,7	7,0	1,3	3,32	17,4	0,7
14	11,3	7,6	0,45	32,3	1,147	1,017	45,0	14,0	21,9	92,0	6,8	1,2	3,22	18,6	0,7
15	11,7	8,0	0,42	32,1	1,152	1,017	45,0	14,0	22,8	91,3	7,5	1,2	3,04	11,6	0,4
16	11,6	8,3	0,46	32,4	1,150	1,017	45,0	14,0	20,2	90,9	7,8	1,3	3,17	12,5	0,5
17	11,6	8,3	0,47	31,6	1,150	1,017	44,0	14,0	20,0	91,2	7,5	1,3	3,09	16,4	0,6
18	11,9	8,1	0,48	32,0	1,154	1,017	44,0	14,0	21,7	91,9	7,1	1,0	2,84	18,0	0,7
19	11,9	8,0	0,53	31,5	1,154	1,017	45,0	13,0	21,4	91,3	7,3	1,4	2,21	23,6	0,9
Максимальне	11,9	8,3	0,54	33,3	1,154	1,017	46	14	23,7	92,1	8,0	1,5	3,37	25,7	1,1
Мінімальне	10,8	7,6	0,42	31,5	1,072	1,014	42	13	20,0	90,7	6,7	0,9	1,24	11,6	0,4
Середнє	11,5	8,0	0,50	32,5	1,145	1,017	45	14	21,9	91,5	7,3	1,2	2,60	19,9	0,8

Для розробки проекту було обрано модель велико-вантажної печі, яка з одного боку має найкращий показник щодо співвідношення інвестицій до виробленої продукції, але з іншого боку вимагає нестандартних рішень, що пред'являються до методу трамбування та завантаження вугільних пирогів.

Основні параметри коксової батареї наведені у табл. №5.

Слід акцентувати увагу на показниках висоти камери коксування та вугільного пирога. Підготовка вугільного пирога висотою понад 6,5 метрів за ширини 415 мм є складним технологічним завданням. У конструкції коксових машин приймалися нові технічні рішення, які уточнювалися під час пуско-налагоджувальних робіт.

Таблиця 5

## Основні параметри коксової батареї

Найменування показників	Одиниця виміру	Величина
Система обігріву	ПВР, обігрів коксовим газом	
Підведення опалювального газу	нижній	
Кількість печей у батареї	шт.	41x2
Об'єм камери коксування	м <sup>3</sup>	51,0
Розміри камери коксування:		
довжина загальна	мм	16820/17056*
корисна	мм	15980
висота загальна	мм	7000/7100*
корисна	мм	6700
ширина камери середня	мм	480/465*
Ширина простінки середня	мм	1090
Конусність	мм	50
Товщина стіни, що гріє.	мм	105
Відстань між осями печей	мм	1570
Обіг печей	час	19
Потужність коксової батареї по коксу 6% вологості	тис. т/рік	1140

\* показники у гарячому стані.

Параметри трамбованого вугільного пирога представлені табл. 6.

Таблиця 6

## Параметри трамбованого вугільного пирога

Найменування показників	Одиниця виміру	Величина
Розміри трамбованого вугільного пирога:		
довжина	мм	15982
висота	мм	6515
ширина	мм	415
Об'єм вугільного пирога	мм	43,21
Щільність вугільного пирога:	т/м <sup>3</sup>	1,16
- вологість 11%.		1,032
- на суху масу		

Основним інструментом для підготовки трамбованого пирога є механізм трамбувального візка зі штангами, що падають. До цього механізму висуваються особливі вимоги. З одного боку, для забезпечення міцності коксового пирога механізм повинен мати достатню енергію трамбування і, відповідно, мати збільшену вагу молотків трамбування в порівнянні з існуючими аналогами. З іншого боку, механізм повинен забезпечувати високу швидкість підйому трамбувальних штанг, що дозволяє вписуватися в циклограму підготовки та завантаження печі.

У результаті завдання з підготовки пирога було успішно вирішено під час розробки цього проекту. Для

вирішення комплексного завдання щодо забезпечення завантаження коксового пирога в камери, з урахуванням їх фактичного стану, спільно з фахівцями HuDe (Німеччина) розроблена унікальна система, що дозволяє без ручного переналаштування механізмів завантажувальної машини, в автоматичному режимі адаптувати висоту та нахил посадкового піддону за геометричними характеристиками кожної окремої камери. Параметри записані в пам'ять машини і автоматично встановлюються при виборі чергової камери в роботу.

На рис. 1, 2 представлені світлини встановленої трамбувальної машини.



Рис. 1 Трамбувальна машина. Вигляд ззовні



Рис. 2 Трамбувальна машина. Вигляд зсередини

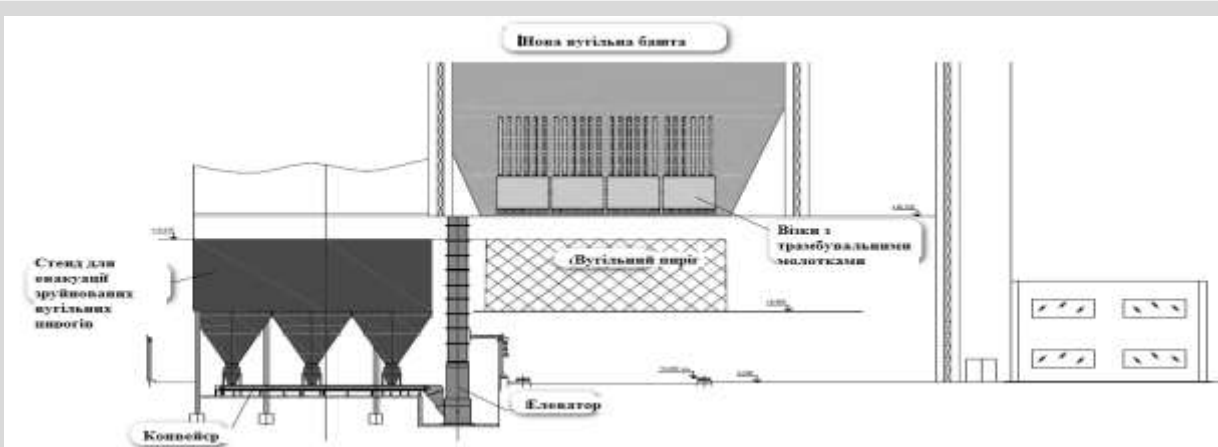


Рис. 3 Загальний план-схема трамбувальної установки

На рис. 3 надано загальну план-схему установки трамбувальної машини.

Оскільки при впровадженні в експлуатацію технології трамбування вугільної шихти збільшується щільність вугільного завантаження в камері коксування, період коксування порівняно з традиційною технологією гравітаційного завантаження був збільшений і становить 22,5 години. Потужність коксової батареї при цьому періоді коксування залишиться на колишньому рівні і становитиме 1,14 млн т коксу 6 %-ї вологості на рік. При реалізації завантаження коксової батареї, що діє, трамбованою шихтою повністю зберігаються всі об'єкти інфраструктури батареї з додаванням об'єктів, необхідних для технології трамбування, а також з реконструкцією деяких існуючих будівельних конструкцій. Впровадження в експлуатацію технології трамбування вугільної шихти здійснюється в умовах діючого коксового цеху.

Для забезпечення коксової батареї шихтою придатною для трамбування використовуються існуючі об'єкти ділянки вуглепідготовки, які забезпечують прийом і зберігання вугілля, що надходить, його дозування і остаточне подрібнення шихти. В існуючому відділенні дроблення компоненти вугільної шихти реалізовані технічні рішення щодо подрібнення на молоткових дробарках до крупності 90 % + 1 % класу менше 3,15 мм і щодо зволоження з подальшим контролем вологості шихти по тракту подачі у вугільну вежу [22]. Після подрібнення шихта за допомогою трубчастого конвеєра (що дозволяє уникнути додаткових витрат на пристрій перевантажувальних станцій) подається на нову вугільну вежу, обладнану в нижній частині стаціонарними трамбуваннями. З робочими приміщеннями вугільної вежі заблоковано приміщення стенду для заміни трамбувальних візків та ремонту трамбувальних штанг, які мають спільні шляхи для переміщення трамбувальних візків.

Транспортування та завантаження в камеру коксування трамбованого пирога здійснюється новою завантажувальною машиною. Подача вугільного пирога в піч здійснюється на піддоні разом зі заблокованою з ним стопорною стійкою, що виконує при трамбуванні функцію задньої стінки камери трамбування. У процесі трамбування і завантаження вугільного пирога просипи шихти, що утворюються, надходять на стрічковий конвеєр, розташований під трамбувальною камерою завантажувальної машини, і періодично скидаються в накопичувальну ємність з подальшим вивозом автотранспортом. Для видачі коксу з печі використовується коксовиштовхувач. Для забезпечення правильної роботи нової завантажувальної машини, її

точної фіксації при постановці на піч передбачено реконструкцію шляхів коксовиштовхувача, з установкою упорних рейок. Ремонт та обслуговування комплекту коксових машин (коксвиштовхувач та завантажувальна машина) передбачаються на новому кінцевому майданчику. Модернізована батарея оснащена новими сучасними та ефективними системами збору та очищення газів, що відходять при завантаженні та обслуговуванні печі, встановлених що на новій завантажувальній машині, то і на існуючому коксовиштовхувачі.

Після переведення коксової батареї на технологію трамбування вугільної шихти зберігається можливість експлуатації коксової батареї з використанням верхнього завантаження.

### 3. Результати і обговорення

У табл. 7 та 8 представлені технологічні властивості, показники міцності, а також показники реакційної здатності і післяреакційної міцності коксів, отриманих з гравітаційної та трамбованої шихт.

Аналізуючи дані, табл. 7 та 8, можна зробити висновок про суттєве покращення всіх досліджуваних показників якості отримуваних коксів за використання методу трамбування шихти порівняно з гравітаційним методом. Так механічна міцність  $M_{25}$  зросла в середньому на 2,2 %, а після реакційна CSR – на 5,0 %, при цьому середні показники стирання  $M_{10}$  та реакційної здатності CRI навпаки знизились на 2,01 та 0,2 % відповідно. Також кокс, отриманий за використання методу трамбування шихти, характеризується більш низькими значеннями зольності (на 0,3 %) та вмісту загальної сірки (на 0,1 %).

Отримані нами результати максимально узгоджуються з подібними дослідженнями, які були проведені в Австралії на *Plawara Coke Company (ICC)* [23]. Порівняно з коксом, отриманим із гравітаційної шихти, кокс, отриманий із трамбованої шихти, характеризувався дещо вищим значенням індексу CSR та аналогічним значенням індексу CRI. Натомість, оцінювання впливу щільності вугільної шихти на якість коксу під час промислових випробувань на коксохімічному заводі *Sesa Kembla* (двопродуктовий коксохімічний завод в Індії) [24], не показало змін показників CSR та CRI. У роботі [25] дослідження проводили в пілотній печі з використанням промислової шихти для шихти з щільністю 926 і 996 кг/м<sup>3</sup>. Встановлено, що збільшення щільності в досліджуваному діапазоні позитивно вплинуло на індекс CSR, який збільшився з 57,5 до 62,9 %.

Таблиця 7

## Технологічні властивості, показники міцності та показники реакційної здатності коксів із гравітаційної вугільної шихти

Місяць	Технічний аналіз, %		Механічна міцність, %		Реакційна здатність та післяреакційна міцність, %	
	A <sup>d</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	M <sub>25</sub>	M <sub>10</sub>	CSR	CRI
1	11,6	0,67	85,4	8,0	48,1	36,8
2	11,6	0,66	85,0	7,9	49,6	37,1
3	11,8	0,62	85,0	7,8	48,0	38,8
4	11,6	0,51	84,6	7,9	47,5	38,6
5	11,6	0,54	84,8	7,8	47,0	38,5
6	11,5	0,54	84,2	8,0	47,7	37,3
7	11,7	0,51	84,1	7,9	48,2	38,4
8	11,4	0,55	84,0	8,0	46,6	39,7
9	11,4	0,57	85,1	7,9	48,9	38,7
10	11,6	0,52	85,4	8,0	48,5	38,6
11	11,2	0,54	85,5	8,0	50,5	37,6
12	11,4	0,55	85,8	7,9	50,8	37,8
13	11,3	0,53	86,0	7,9	52,2	36
14	11,3	0,44	85,2	7,9	50,9	37,2
15	11,4	0,42	85,6	8,0	50,7	36,8
16	11,6	0,45	85,2	8,1	49,0	38,9
17	12,2	0,45	85,4	8,4	48,2	38,5
18	12,4	0,47	86,5	8,4	49,6	37,5
19	12,1	0,50	85,9	7,8	47,4	40,0
Максимальне	12,4	0,7	86,5	8,4	52,2	40,0
Мінімальне	11,2	0,4	84,0	7,8	46,6	36,0
Середнє	11,6	0,5	85,2	8,0	48,9	38,0

Позитивний вплив використання технології трамбування (по відношенню до гравітаційної) спостерігався в [26]. Випробування проводились для трьох типів вугільних сумішей. Кокс, вироблений із трамбованих сумішей, характеризувався вищим значенням індексу CSR та нижчим значенням індексу CRI. Інші дослідники [27] виявили, що кокс, отриманий з використанням технології трамбування, характеризувався подібним значенням індексу реакційної здатності CRI та вищим індексом CSR.

У широкодоступній літературі немає відомостей про вплив вмісту слабкоспікливого вугілля в коксівній суміші на параметри текстури і структури, що формують параметри якості коксу.

Що стосується параметра M<sub>10</sub> коксу, то загалом дослідники доходять згоди, що він покращується з ущільненням вугільної шихти [28-30], тоді як для M<sub>40(25)</sub> робиться висновок, що трамбування вугільної шихти (тобто підвищення її щільності) у деяких випадках покращує якість коксу [29, 31], а в деяких не покращує або може навіть погіршити якість [28].

Відзначимо, що середня ринкова вартість гравітаційної вугільної шихти склала 349,0 \$/т, а трамбованої – 316,5 \$/т. Тож використання технології трамбування дозволяє знизити вартість вугільної шихти на 32,5 \$/т.

Таблиця 8

## Технологічні властивості, показники міцності та показники реакційної здатності коксів із трамбованої вугільної шихти

Місяць	Технічний аналіз, %		Механічна міцність, %		Реакційна здатність та післяреакційна міцність, %	
	A <sup>d</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	M <sub>25</sub>	M <sub>10</sub>	CSR	CRI
1	-	-	-	-	-	-
2	11,6	0,50	89,3	6,1	54,5	38,5
3	11,6	0,47	89,0	5,7	55,7	37,0
4	11,5	0,41	88,0	6,4	51,1	38,0
5	11,5	0,43	87,1	6,9	49,3	37,9
6	11,8	0,45	87,3	6,5	50,0	38,2
7	11,7	0,43	87,9	5,6	53,1	38,1
8	12,0	0,47	87,6	6,1	50,4	39,3
9	11,2	0,48	85,9	5,7	53,4	38,7
10	11,7	0,44	85,8	5,6	55	38,9
11	11,4	0,44	86,8	5,7	55,1	38,4
12	10,8	0,45	86,6	5,5	55,1	37,7
13	10,8	0,40	86,4	5,6	55,4	37,3
14	10,5	0,39	85,5	5,5	58,1	36,3
15	10,7	0,38	86,7	5,6	54,6	38,6
16	11,4	0,39	87,1	5,9	53,4	38,8
17	11,5	0,40	88,8	6,0	56,1	36,1
18	11,3	0,44	89,1	6,1	57,0	36,0
19	11,1	0,45	88,8	6,0	53,6	36,9
Максимальне	12,0	0,5	89,3	6,9	58,1	39,3
Мінімальне	10,5	0,40	85,5	5,5	49,3	36,0
Середнє	11,3	0,40	87,4	5,9	53,9	37,8

## 4. Висновки

ДП «ГИПРОКОКС» та компанією NuDe розроблено та реалізовано проєкт з переведення діючої коксової батареї з технології гравітаційного методу завантаження камер коксування на технологію завантаження трамбованого вугільного пирога. Прийняті рішення дозволили реалізувати проєкт із максимальним збереженням існуючої інфраструктури та мінімальним набором додаткових об'єктів. При цьому збережено можливість роботи коксової батареї й на гравітаційному завантаженні за традиційною технологією – у разі змін кон'юнктури сировинної бази коксування.

У процесі проєктування та впровадження реалізовано цілу низку нових технічних рішень, що дозволяють забезпечити стабільну та успішну роботу обладнання та споруд коксової батареї та прилеглої інфраструктури.

Висота камери коксування 7 метрів за середньої ширини 480 мм робить цей проєкт унікальним для сучасної технології трамбування у світовому масштабі.

Використання технології трамбування дозволило збільшити вміст слабкоспівного газового вугілля (Г, ГЖ, ГЖП) з близько 25 % (при з технології гравітаційного методу завантаження) до 70 %.

Технологія трамбування вугільної шихти забезпечує отримання доменного коксу високої якості з використанням у шихті до 70 % газового та слабоспівного вугілля. При цьому якість виробленого металургійного коксу покращується в порівнянні з коксом, що отримується при коксуванні шихти за традиційною технологією. Так механічна міцність M<sub>25</sub> зросла в середньому на 2,2 %, а після реакційна CSR – на 5,0 %, при цьому середні показники стирання M<sub>10</sub> та реакційної здатності CRI навпаки знизились на 2,01 та 0,2 % відповідно. Також кокс, отриманий за використання методу трамбування шихти, характеризується більш низькими значеннями зольності (на 0,3 %) та вмісту загальної сірки (на 0,1 %).

Використання технології трамбування дозволяє також знизити вартість вугільної шихти на 32,5 \$/т.

Враховуючи суттєву різницю у вартості шихти для коксування при гравітаційному завантаженні та шихти для коксування при завантаженні за допомогою трамбування, термін окупності інвестицій, необхідних для реконструкції, становить менше 1 року.

Подібні проекти з переводу коксових батарей, що діють, можуть бути реалізовані на існуючих коксових батареях для підвищення якісних показників виробленого коксу і для суттєвого підвищення економічних показників роботи коксохімічних підприємств.

#### Бібліографічний список

1. **Kosyrzyk L.** Optimization of Thermal Parameters of the Coke Oven Battery by Modified Methodology of Temperature Measurement in Heating Flues as the Management Tool in the Cokemaking Industry / **L. Kosyrzyk, S. Stelmach, K. Gaska, A. Generowicz, N. Iwaszczuk, D. Kardaś** // *Energies*. – 2021. – Vol. 14. – P.904. doi: 10.37247/ADERES2EDN.2.2021.25.

2. **Karcz A.** Increasing chances of utilizing the domestic coking coal resources through technological operations in coal blend preparation / **A. Karcz, A. Strugała** // *Mineral Resource Management*. – 2008. – Vol.24. – P.5-18.

3. **Ahmed H.** New Trends in the Application of Carbon-Bearing Materials in Blast Furnace Iron-Making / **H. Ahmed** // *Minerals*. – 2018. – Vol.8. – P.561. doi: 10.3390/min8120561.

4. **Zolotuchin J.A.** Quality Requirements on Coke for Blast Furnaces Operating with Coal-Dust Fuel / **J.A. Zolotuchin, N.S. Andrejczikov, J.B. Kukolev** // *Coke and Chemistry*. – 2009. – Vol. – 52. – P.110.

5. **Zhou D.** Production and Development of Large Blast Furnaces from 2011 to 2014 in China / **D. Zhou, S. Cheng, Y. Wang, X. Jiang** // *ISIJ International*. – 2015. – Vol. 55. – P. 2519. doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-353.

6. **Żarczyński P.** Studies on the Possibility of Extending Coal Resources for Coke Production through the Application of Coal Predrying / **P. Żarczyński, A. Strugała** // *Energy Fuels*. – 2018. – Vol. 32 (5). – P. 5666. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03473.

7. **Li K.** The evolution of structural order, microstructure and mineral matter of metallurgical coke in a blast furnace: A review / **K. Li, R. Khanna, J. Zhang, Z. Liu, V. Sahajwalla, T. Yang, K. Deven** // *Fuel*. – 2014. – Vol. 133. – P.194-215. doi: 10.1016/j.fuel.2014.05.014.

8. **Tiwari H.P.** Potential Use of High Ash Indian Medium Coking Coal in Stamp Charged Coke Making / **H.P. Tiwari, S.K. Haldar, A. Das, P. Mishra, A. Kumar, P. Khattri** // *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. – 2017. – Vol. 39. – P. 101-111. doi: 10.1080/19392699.2017.1305959.

9. **Nag D.** Prediction of Coke CSR from Ash Chemistry of Coal Blend / **D. Nag, S.K. Haldar, P.K. Choudhary,**

**P.K. Banerjee** // *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. – 2009. – Vol. 29. – P. 243-250. doi: 10.1080/19392690903218117.

10. **Global coking coal price forecast by type 2023-2027** Published by Statista Research Department, Dec 22, 2023 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.statista.com/statistics/779868/forecasted-price-of-coking-coal-by-type/>.

11. **European Commission.** Study on the EU's List of Critical Raw Materials, Factsheets on Critical Raw Materials; European Union: Luxembourg, 2020. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://dx.doi.org/10.2873/11619>. doi: 10.2873/11619.

12. **Miroshnichenko D.V.** Oxidation of bituminous coal. 1. Expansion pressure / **D.V. Miroshnichenko, Y.S. Kaftan, N.A. Desna, A.V. Sytnik** // *Coke and Chemistry*. – 2015. – Vol. 58 (10). – P. 376-381. DOI: 10.3103/S1068364X15100051.

13. **Miroshnichenko D.V.** Oxidation of pokrovskoe coal in laboratory and natural conditions. 1. Kinetics of oxidation and technological properties / **D.V. Miroshnichenko, I.D. Drozdник, Y.S. Kaftan, N.A. Desna** // *Coke and Chemistry*. – 2015. Vol. 58( 3). – P. 79-87. DOI: 10.3103/S1068364X15030059.

14. **Miroshnichenko D.V.** Oxidation of coal in industrial conditions. 2. Modification of the plastic and viscous properties on oxidation / **D.V. Miroshnichenko, N.A. Desna, Y.S. Kaftan** // *Coke and Chemistry*. – 2014. – Vol. 57(10). – P. 375-380. DOI: /10.3103/S1068364X14100056.

15. **Miroshnichenko D.V.** Influence of oxidation on the packing density of coal / **D.V. Miroshnichenko** // *Coal and Chemistry*. – 2014. – Vol. 57( 5). – P. 183-191. DOI: 10.3103/S1068364X14050068.

16. **Topilnytskyy P.** Physico-chemical properties and efficiency of demulsifiers based on block copolymers of ethylene and propylene oxides / **P. Topilnytskyy, V. Romanchuk, S. Boichenko, Y. Golych** // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2014. – Vol. 8(2). – P. 211-218. DOI: 10.23939/chcht08.02.211.

17. **Yakovlieva A.** Energy Efficient Renewable Feedstock for Alternative Motor Fuels Production: Solutions for Ukraine / **Yakovlieva A., S. Boichenko** – *Systems, Decision and Control in Energy I. Studies in Systems, Decision and Control*. Springer, Cham. – 2020. – Vol. 298. – P. 247-259. DOI: 10.1007/978-3-030-48583-2\_16.

18. **Arendt P.** CRI and CSR – An assessment of influential factors / **P. Arendt, F. Huhn, H. Kühn, G. Sbiereczik** // *Cokemaking International*. – 2000. – Vol.12 (1). – P. 62-68.

19. **Tiwari H.P.** Prospect of stamp charge coke making at Tata Steel: an experience / **H. P. Tiwari, S. K. Haldar, P. Mishra, A. Kumar, S. Dutta, A. Kumar** // *Metall. Res.*

Technol. – 2017. – Vol. 114 (5). – P. 501. DOI: 10.1051/metal/2017046.

20. **Prasad H.M.** Production of high CSR coke by Stamp charging-possibilities and limitation / **H.M. Prasad, B.K. Singh, A. Chatterjee** // *Cokemaking International*. – 1999. – Vol. 1. – P. 50.

21. **Rudyka V.I.** Innovations in World Cokemaking Technologies: A Report on the ESTAD 2019 Steel Conference / **V.I. Rudyka, S.A. Kravchenko, M.A. Solovjov, V.P. Malyna** // *Coke and Chemistry*. – 2020. – Vol. 63. – P. 283–293. DOI: 10.3103/S1068364X20060071.

22. **Miroshnichenko D.** Effect of the quality indices of coal on its grindability / **D. Miroshnichenko, V. Koval, O. Bogoyavlenska, S. Pyshyev, E. Malyi, M. Chemerinskiy** // *Mining of Mineral Deposits*. – 2022. – Vol. 16 (4). – P. 40–46. DOI: 10.33271/mining16.04.040.

23. **Sakurovs R.** Influence of gas composition on the reactivity of cokes / **R. Sakurovs, L. Burke** // *Fuel Process. Technol.* – 2011. – Vol. 92 (6). – P. 1220–1224. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.01.019.

24. **Veit G. F.X.** Combining stamp charging with the heat recovery process / **G. Veit, P. D’Lima** // *AISE Steel Technology*. – 2002. – Vol. 19. – P. 24–29.

25. **Nyathi M.S.** Impact of Oven Bulk Density and Coking Rate on Stamp-Charged Metallurgical Coke Structural Properties / **M.S. Nyathi, R. Kruse, M. Mastalerz, D. Blish** // *Energy Fuels*. – 2013. – Vol. 27 (12). – P. 76–78. DOI: 10.1021/ef401750u.

26. **Díaz-Estébanez M. A.** Coal for metallurgical coke production: Predictions of coke quality and future requirements for cokemaking / **M. A. Díaz-Estébanez, R. Alvarez, C. Barriocanal** // *International Journal of Coal Geology*. – 2002. – Vol. 50(1). – P. 389–412. DOI: 10.1016/S0166-5162(02)00123-4.

27. **Zhang Y.** Effects of stamp-charging coke making on strength and high temperature thermal properties of coke / **Y. Zhang, J. Bai, J. Xu, X. Zhong, Z. Zhao, H. Liu** // *Journal of Environmental Sciences*. – 2013. – Vol. 25 (1). – P. 190–195. DOI: 10.1016/S1001-0742(14)60654-9.

28. **Janta F.** Experience in determining the functional dependence of coke quality indicators on the method of filling coke chambers and density / **F. Janta** // *Koks Smoła Gaz*. – 1965. – Vol. 10. – P. 225.

29. **Byrtus F.** Research on the use of high compaction of coal charge for the production of metallurgical coke / **F. Byrtus, A. Foerster** // *Works Inst. Metall. Gliw.* – 1952. Vol. 4. – P. 213.

30. **Kalinowski B.** Influence of coal charge concentration on coke strength parameters. **B. Kalinowski, A. Grossman, B. Kowalski** // *Hutnik*. – 1955. Vol. 7–8. P. 247.

31. **Leibroch H.** Coke production from low-coking coal blends by densification / **H. Leibroch, H. Petak** // *Fuel Processing Technology*. – 1983. – Vol. 7 (2). – P. 91–107. DOI: 10.1016/0378-3820(83)90029-2.

Рукопис надійшов до редакції 12.01.2024

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-2-14-28

Specialty 161. U.D.C. 662.74.2

## IMPLEMENTATION OF TAMPING TECHNOLOGY AT OPERATING COKE OVEN BATTERIES

© **S.O. Kravchenko**, Ph.D. in Technical Sciences (STATE ENTERPRISE "STATE INSTITUTE FOR DESIGNING ENTERPRISES OF COKE OVEN AND BY-PRODUCT PLANTS" (SE "GIPROKOKS"), 61002, 60 Sumska str., Kharkiv, Ukraine), **D.V. Miroshnychenko**, Doctor of Technical Sciences (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine), **V.V. Koval**, Ph.D. in Technical Sciences (STATE ENTERPRISE "UKRAINIAN STATE RESEARCH INSTITUTE FOR CARBOCHEMISTRY (UKHIN)", 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine), **M.O. Solovyov**, Ph.D. in Technical Sciences, **S.Y. Abdullin, S.G. Grankin** (SE "GIPROKOKS")

*The article is devoted to verification of ensuring the appropriate economy and efficiency of coke production while reducing the level of consumption of scarce raw materials in order to optimise production in the current conditions of a coke-chemical enterprise. It is shown that the production of blast furnace coke using the technology of tamping the coal charge allows the use of a large amount of cheap gas coal without reducing the quality of the resulting blast furnace coke. However, despite the fact that this coking technology has been in use for a long time, the literature data on the impact of increasing the loading density on coke quality parameters is insufficient, contradictory and outdated.*

*This article describes the main technical solutions for the conversion of an existing coke oven battery from the bulk coking chamber loading technology to the tamped coal cake loading technology and presents the results for the reconstructed coke oven battery. This project was developed and implemented by SE "GIPROKOKS" and HuDe. The economic and technological indicators of coke quality as a result*



of the conversion of the existing coke oven battery to the technology of loading a tamped coal cake were considered and compared with the parameters of its operation using the technology of bulk loading of coking chambers. It is shown that during the control period of observations (19 months) of the enterprise's operation, the mechanical strength of M25 coke increased on average from 85.2 to 87.4 %; post-reaction strength CSR – from 48.9 to 53.9 %; at the same time, the abrasion index M10 decreased from 8.0 to 5.9 %, and the reactivity CRI – from 38.0 to 37.2 %, respectively, when working using the tamping technology compared to the bulk method. In addition, the coke obtained by using the charge tamping method is characterised by lower values of ash and total sulphur content.

Keywords: coke oven battery, charging, bulk (gravity) method, tamping technology, coal cake, coke properties.

Corresponding author S.O. Kravchenko, e-mail: [sa\\_kravchenko@giprokoks.com](mailto:sa_kravchenko@giprokoks.com)

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-2-28-32

Спеціальність 161, 051. УДК 661.66.2:537.311/312

## ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ КОКСУ ІЗ ЗАДАНИМИ ЗНАЧЕННЯМИ ПИТОМОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ

© В.В. Владимиренко<sup>1</sup>, Н.М. Дьякова<sup>2</sup>

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

І.В. Шульга<sup>3</sup>

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна

<sup>1</sup> Владимиренко Владислава Віталіївна, аспірантка кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: [vladislavavladimirenko@gmail.com](mailto:vladislavavladimirenko@gmail.com)

<sup>2</sup> Дьякова Наталія Миколаївна, ст. викладач кафедри економіки бізнесу і міжнародних економічних відносин, e-mail: [Nataliya.Dyakova@khpri.edu.ua](mailto:Nataliya.Dyakova@khpri.edu.ua)

<sup>3</sup> Шульга Ігор Володимирович, к.т.н., доц., с.н.с., зав. коксового відділу, e-mail: [ko@ukhin.org.ua](mailto:ko@ukhin.org.ua)

У статті показано, що забезпечення заданих значень питомого електричного опору коксу для різних напрямків його використання дозволяє досягти позитивного ефекту в металургійному виробництві. Зазначено, що питомий електричний опір коксу для сучасних доменних печей з використанням пило-вугільного палива має бути мінімальним. Це забезпечується належною кінцевою температурою коксування, яка дає можливість отримати кокс із потрібним рівнем готовності – кінцева температура має бути не меншою за 1100 °С. При цьому знижується не лише питомий електричний опір коксу, але і його реакційна здатність. Однозначно підвищується післяреакційна міцність коксу. Це дає можливість скоротити витрату коксу на виплавку чавуну та підвищити продуктивність доменних печей. Це дає можливість отримати додатковий прибуток на рівні 377,20 грн/т коксу. Питомий електричний опір феросплавного коксу, на відміну від доменного коксу, має бути якомога вищим, що збільшуватиме кількість тепла, яке виділяється в електричному колі феросплавних печей та використовується для здійснення ендотермічних реакцій відновлення. Тому для отримання феросплавного коксу достатні менший рівень готовності коксу та нижчі кінцеві температури коксування. Використання такого коксу дає можливість підвищити продуктивність електропечей для виплавки феросплавів, скоротити витрати сировини та електроенергії. Додатковий прибуток при цьому за наведеними у статті результатами становить 4741,37 грн/т коксу. Середньозважена ефективність вико-

ристання в національному господарстві коксу із заданими значеннями питомого електричного опору, визначена за обсягами використання коксу в різних виробництвах, становить 464,48 грн./т коксу.

Ключові слова: кокс кам'яновугільний, опір питомий електричний, доменне виробництво, феросплавне виробництво, економічна ефективність.

Автор для листування І.В. Шульга, e-mail: [ko@ukhin.org.ua](mailto:ko@ukhin.org.ua)

\*\*\*\*\*

**З**абезпечення заданих значень питомого електричного опору коксу для різних напрямків його використання дозволяє досягти позитивного ефекту в металургійному виробництві. Нижче розглянуті техніко-економічні аспекти ефективності двох основних напрямків використання коксу, що найсуттєвіше відрізняються вимогами до питомого електричного опору.

### Доменне виробництво

Питомий електричний опір коксу для сучасних доменних печей з використанням пилувугільного палива має бути мінімальним. Це забезпечується належною кінцевою температурою коксування, яка дає можливість отримати кокс із потрібним рівнем готовності – кінцева температура має бути не меншою за 1100 °С [1]. За такого рівня температур питомий електричний опір коксу, згідно із отриманою нами залежністю, має становити не більше, ніж:

$$\rho = 3,82e^{-0,00293T} = 3,82 \times 2,72^{-0,00293 \cdot (1100+273)} = 0,07 \text{ Ом}\cdot\text{см.} \quad (1)$$

Зменшення питомого електричного опору коксу призводить до відповідного поліпшення показників реакційної здатності та післяреакційної міцності коксу, оскільки, всі ці показники в кінцевому підсумку спричинені удосконаленням структури коксу, зокрема – збільшенням ділянок з анізотропною структурою.

При оцінці впливу на роботу доменних печей показників індексу реакційної здатності *CRI* та міцності залишку коксу після реакції *CSR* слід мати на увазі, що для їх покращення (зменшення реакційної здатності та збільшення післяреакційної міцності) слід зменшувати зольність та сірчистість коксу і шихти, з якої він отриманий. Ці показники вже враховані в нормативах витрати коксу. За таких умов на підставі аналізу результатів низки дослідних доменних плавок на коксі поліпшеної якості встановлено, зокрема, що зниження реакційної здатності коксу *CRI* на 1 % (внаслідок поліпшення хімічного складу мінеральної частини коксу) призводить до зменшення його питомої витрати на виплавку чавуну в середньому на 0,55 % та збільшення продуктивності доменної печі в середньому на 0,4 %. Оскільки показники реакційної здатності *CRI* та післяреакційної міцності *CSR* взаємопов'язані, то враховувати треба лише один з них, тобто в окремому урахуванні післяреакційної міцності *CSR* необхідності немає [2].

Керівним документом ТОВ «МЕТІНВЕСТХОЛДІНГ» РД 3409 3721 2015 «Доменні печі. Нормативи витрати коксу та продуктивності» [3] використані аналогічні принципи оцінки впливу на роботу доменних печей показників індексу реакційної здатності *CRI* та міцності залишку коксу після реакції *CSR*. Прийнято, що збільшення показника післяреакційної міцності коксу *CSR* на 1 % дає можливість зменшити витрату коксу на 0,7 % для доменних печей з використанням пилувугільного палива та 0,54 % для доменних печей без використання пилувугільного палива. Також прийнято, що продуктивність доменної печі зростає на 0,49 % за збільшення показника післяреакційної міцності коксу *CSR* на 1 %. Зміна індексу реакційної здатності *CRI* коксу окремо не враховується.

Виконані в лабораторній печі ДП «УХІН» з електричним обігрівом дослідні коксування виробничої шихти одного з провідних коксохімічних підприємств України дозволили спрогнозувати рівень післяреакційної міцності коксу, отриманого за кінцевої температури 1100 °С – 45,2 %.

Мінімальний рівень температур, достатній для отримання доменного коксу з питомим електричним опором не вище 0,1 Ом·см, визначений на підставі цих коксувань, становить 957 °С. Післяреакційна міцність коксу *CSR* за цієї температури – 43,9 %.

Таким чином, зменшення питомого електричного опору коксу з 0,1 Ом·см до 0,07 Ом·см призводить до одночасного збільшення показника післяреакційної міцності коксу *CSR* на:

$$45,2 - 43,9 = 1,3 \% \quad (2)$$

Це, згідно із РД 3409 3721 2015, призводить до наступного поліпшення показників роботи доменних печей:

– зменшення витрати коксу на:

$$0,7 \times 1,3 = 0,91 \% \quad (3)$$

де 0,7 %/% – нормативне значення зменшення витрати коксу за поліпшення показника його післяреакційної міцності *CSR*;

– підвищення продуктивності доменної печі на:

$0,49 \times 1,3 = 0,64 \%$ , (4)  
де  $0,49 \%$  – нормативне значення збільшення продуктивності доменної печі за поліпшення показника після реакційної міцності коксу CSR.

В натуральному виразі показники технічної ефективності використання доменного коксу поліпшеної якості в розрахунку на 1 млн т доменного коксу виглядають наступним чином.

Економія коксу в т:

$$\frac{1000000 \times 0,91}{100} = 9100. \quad (5)$$

Збільшення виробництва чавуну в т:

$$\frac{1000000 \times 0,64}{0,390 \times 100} = 16410, \quad (6)$$

де  $0,390$  т/т ( $390$  кг/т) – питома витрата коксу доменного за виплавки чавуну з використанням пиловугільного палива.

У вартісному виразі загальний ефект складатиме в грн./т коксу:

– від економії коксу:

$$\frac{9100 \times 485,82 \times 36,57}{1000000} = 161,67; \quad (7)$$

де  $485,82$  \$/т – середня ціна коксу доменного за його імпорту в Україну, розрахована за даними [4]:

$$\frac{174500}{359,19} = 485,82; \quad (8)$$

де  $174500$  тис \$ – загальний імпорту коксу в Україну у вартісному виразі за 2022 р.;  $359,19$  тис т – те ж у натуральному виразі;  $36,57$  – курс долара до гривні за даними НБУ за 15.06.2023 р [5];

– від збільшення виробництва чавуну:

$$\frac{16410 \times 359,14 \times 36,57}{1000000} = 215,53; \quad (9)$$

де  $359,14$  \$/т – середня ціна чавуну за його експорту з України, розрахована за даними [6]:

$$\frac{48510}{135,07} = 359,14; \quad (10)$$

де  $48510$  тис \$ – загальний експорт чавуну з України у вартісному виразі за січень 2023 р.;  $135,07$  тис т – те ж у натуральному виразі.

– разом:

$$161,67 + 215,53 = 377,20 \text{ грн/т коксу.} \quad (11)$$

### Феросплавний кокс

Питомий електричний опір феросплавного коксу, на відміну від коксу доменного, має бути якомога вищим, що збільшуватиме кількість тепла, яке виділятиметься в електричному колі феросплавних печей та використовуватиметься для здійснення ендотермічних реакцій відновлення. Тому для отримання феросплавного коксу достатні менший рівень готовності коксу та нижчі кінцеві температури коксування.

Для оцінки ефективності застосування у феросплавному виробництві коксу з більшим питомим електричним опором ми скористались результатами досліджень, виконаних на Нікопольському заводі феросплавів під керівництвом вчених ДМетІ за участі фахівців УкрНДІ-спецсталь (м. Запоріжжя) [7]. Отримані при цьому результати наведені в таблиці.

Показники використання різних типів коксу в феросплавному виробництві за отримання товарного силікомарганцю [7]

Показники	Числові значення для:		Зміна, % («+» - збільшення; «-» - зменшення)
	Коксового горіху	Феросплавного коксу	
Продуктивність феросплавної печі, т/добу	3,72	3,90	+4,84
Питомі витрати матеріалів, кг/т:			
– кокс	643,4	643,9	+0,08
– кварцит	433,8	399,3	-7,95
Питома витрата електроенергії, кВт·год/т	5487,3	5184,0	-5,52

Як бачимо, використання замість коксового горіху спеціального феросплавного коксу в цілому справило позитивний вплив на техніко-економічні показники виробництва: продуктивність електропечі для виплавки феросплавів зросла на  $4,84 \%$ , витрата кварциту – сировини для отримання силікомарганцю – зменшилась на  $7,95 \%$ , питома витрата електроенергії знизилась на  $5,52 \%$ .

В натуральному виразі показники технічної ефективності використання спеціального феросплавного коксу з підвищеним питомим електричним опором в розрахунку на 1 млн т використаного коксу виглядають наступним чином.

Збільшення виробництва силікомарганцю в т:

$$\frac{1000000 \times 4,84}{0,6434 \times 100} = 75225. \quad (12)$$

Економія кварциту в т:

$$\frac{1000000 \times (0,4338 - 0,3993)}{0,6434} = 53621. \quad (13)$$

Економія електроенергії в млн. кВт·годин:

$$\frac{5487,3 - 5184,0}{0,6434} = 471,4. \quad (14)$$

Додаткова витрата коксу в т:

$$\frac{1000000 \times 0,08}{100} = 800. \quad (15)$$

У вартісному виразі загальний ефект складатиме в грн./т коксу:

– від збільшення виробництва силікомарганцю:

$$\frac{75225 \times 33000}{1000000} = 2482,43; \quad (16)$$

де 33000 грн/т – ціна 1 т силікомарганцю [8];

– від економії кварциту:

$$\frac{53621 \times 2580}{1000000} = 138,34; \quad (17)$$

де 2580 грн/т – ціна 1 т кварциту [9];

– від економії електроенергії:

$$471,4 \times 4,51 = 2126,04; \quad (18)$$

де 4,51 грн/кВт·годину – середньодобова ціна електроенергії РДН (ринок на добу наперед) для промислових споживачів [10].

Додаткові витрати на кокс:

$$\frac{800 \times 6800}{1000000} = 5,44; \quad (19)$$

де 6800 грн/т – ціна коксового горіху [11].

Разом додатковий прибуток від використання феросплавного коксу з підвищеним питомим електричним опором буде алгебраїчною сумою:

$$2482,43 + 138,34 + 2126,04 - 5,44 = 4741,37 \text{ грн/т.} \quad (20)$$

Для визначення середньозваженої ефективності застосування в національному господарстві коксу з різними значеннями питомого електричного опору використали дані про обсяги споживання коксу в різних виробництвах [12], згідно з якими в доменному виробництві споживається 75,0 % всього виробленого коксу, а у феросплавному виробництві – 1,5 %. Тоді середньозважена ефективність використання в національному господарстві коксу з різними значеннями питомого електричного опору становитиме в грн./т коксу:

$$\frac{377,20 \times 75,0 + 4741,37 \times 1,5}{75,0 + 1,5} = 464,48. \quad (21)$$

## Висновки

1. Економічний ефект від використання в доменному виробництві коксу високої готовності із впорядкованою структурою та низькими значеннями питомого електричного опору становить 377,20 грн/т коксу.

2. Економічний ефект від використання у феросплавному виробництві коксу з високим питомим електричним опором складає 4741,37 грн/т коксу.

3. Середньозважена ефективність використання в національному господарстві коксу з різними значеннями питомого електричного опору, визначена за обсягами використання коксу в різних виробництвах, становить 464,48 грн./т коксу

## Бібліографічний список

1. **Філатов Ю.В.** Теорія та практика виробництва та застосування доменного коксу покращеної якості / **Ю.В. Філатов, Є.Т. Ковальов, І.В. Шульга [та ін.]**. – К.: Наукова думка, 2011. – 128 с.

2. **Ярошевський С.Л.** Ресурсозберігаючі технології металургійного виробництва на основі використання українського вугілля / **С.Л. Ярошевський А.В. Ємченко, І.В. Шульга [та ін.]**. – Харків: Контраст, 2012. – 204 с.

3. **Кассім Д.О.** Вдосконалення доменної технології за рахунок покращення якості шихтових матеріалів і газодинамічних умов роботи доменної печі / **Д.О. Кассім**: дис. на здобуття вченого ступеня докт. техн. наук. за спец. 05.16.02 – Дніпро: НМетАУ, 2020. – 320 с. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [https://nmetau.edu.ua/file/diss\\_kassim.pdf](https://nmetau.edu.ua/file/diss_kassim.pdf).

4. **Експорт коксу з України впав на 98 %** / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://minprom.ua/news/291000.html>.

5. **Колісниченко В.** Україна в січні 2023 р. збільшила експорт чавуну на 38,6 %м./м / **В. Колісниченко** / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://gmk.center.ua/news/ukraina-v-sichni-2023-roku-zbilshila-eksport-chavunu-na-38-6-m-m/>.

6. **Курс долара до гривні** / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://minfin.com.ua/currency/usd/>.

7. **Нефьодов Ю.А.** Перспективи використання відновника з газового вугілля, що слабо спікається, для виплавки сплавів марганцю / **Ю.А. Нефьодов, І.А. Соколовська, О.Ф. Букварьова [та ін.]** // Кокс і хімія. – 1988. – № 12. – С. 20-22.

8. **ТОВ "ЄВРОІНОКС"** / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://euroinox.in.ua/ua/p1109280964-silikomarganets-mns17.html>.

9. **Кварцовий пісок сухий** / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.olx.ua/d/uk/obyavlenie/kvartsevyuy-pesok-suhoy-kvartsoviy-psok-fr-0-2-0-4-0-4-0-8-i-t-d-IDC1Sff.html>.

10. **Підприємства ГМК попередили про можливу зупинку виробництва через підвищення цін на електроенергію** / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.railinsider.com.ua/pidpryyemstva-gmk-poperedyly-pro-mozhlyvu-zupynku-vyrobnyctva-cherez-pidvyshhennya-czin-na-elektroenergiyu/>.

11. Коксовий горіх (фр. 20-40) / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://flagma.ua/uk/koksovy-oreh-fr20-40-o8655990.html>.

12. Шульга І.В. Кокс, його застосування та властивості / І.В. Шульга // Довідник коксохіміка. –Т. 2.

Виробництво коксу. § 1.2. – Харків: ВД «ІНЖЕК», 2014. – С. 25-32.

Рукопис надійшов до редакції 19.06.2023 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-2-28-32

Specialty161, 051. U.D.C. 661.66.2:537.311/.312

## EFFICIENCY OF COKE UTILISATION WITH SPECIFIED VALUES OF ELECTRICAL RESISTIVITY

© V.V. Vladymirenko, N.M. Dyakova (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine), I.V. Shulga, Ph.D. in Technical Sciences, (State Enterprise "Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)", 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine)

*The article shows that ensuring the specified values of coke resistivity for different directions of its use allows achieving a positive effect in metallurgical production. It is noted that the resistivity of coke for modern blast furnaces using pulverised coal should be minimal. This is ensured by the proper final coking temperature, which makes it possible to obtain coke with the required level of readiness – the final temperature should be at least 1100 °C. This reduces not only the specific electrical resistance of coke, but also its reactivity. The post-reaction strength of the coke is also significantly increased. This makes it possible to reduce coke consumption for pig iron production and increase the productivity of blast furnaces. As a result, it can be achieved the generation of an additional profit of UAH 377.20 per ton of coke. The resistivity of ferroalloy coke, unlike blast furnace coke, should be as high as possible, which will increase the amount of heat generated in the electric circuit of ferroalloy furnaces and used for endothermic reduction reactions. Therefore, lower coke readiness and lower final coking temperatures are sufficient to produce ferroalloy coke. The use of such coke makes it possible to increase the productivity of electric furnaces for smelting ferroalloys and reduce the consumption of raw materials and electricity. According to the results presented in this article, the additional profit is 4741.37 UAH per ton of coke. The weighted average efficiency of the use of coke with given values of resistivity in the national economy, determined by the volume of coke use in various industries, is 464.48 UAH per ton of coke.*

Keywords: coal coke, electrical resistivity, post-reaction strength, blast furnace production, ferroalloy production, economic efficiency.

Corresponding author I.V. Shulga, e-mail: [ko@ukhin.org.ua](mailto:ko@ukhin.org.ua)

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-2-32-43

Спеціальність 161. УДК 552.576.1: 66.040.2: 661.183.2

## ПЕРЕТВОРЕННЯ ДОВГОПОЛУМЕНЕВОГО ВУГІЛЛЯ В НАНОПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ ПРИ КАРБОНІЗАЦІЇ З ГІДРОКСИДОМ КАЛІЮ

© В.О. Кучеренко<sup>1</sup>, Ю.В. Тамаркіна<sup>2</sup>, А.В. Редько<sup>3</sup>

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, 02160, м. Київ, вул. Харківське шосе, 50, Україна

<sup>1</sup> Кучеренко Володимир Олександрович, докт. хім. наук, с.н.с., зав. відділом хімії вугілля (ВХВ), e-mail: [V.O.Kucherenko@nas.gov.ua](mailto:V.O.Kucherenko@nas.gov.ua)

<sup>2</sup> Тамаркіна Юлія Володимирівна, канд. хім. наук, с.н.с., старш. наук. співр. ВХВ, e-mail: [Tamarkina@nas.gov.ua](mailto:Tamarkina@nas.gov.ua)

<sup>3</sup> Редько Анастасія Володимирівна, провідний інженер ВХВ, e-mail: [redkoav0@gmail.com](mailto:redkoav0@gmail.com)

Статтю присвячено дослідженню змін супрамолекулярної і пористої структури довгополуменового вугілля при його перетворенні в нанопористий матеріал в процесі карбонізації з гідроксидом калію при малому співвідношенні КОН/вугілля  $R_{\text{КОН}} = 1,0$  г/г.

Зразки вуглецевих матеріалів (ВМ) отримували в аргоні нагріванням (4 град/хв) до заданої температури  $t$  (в межах 350-825 °С), ізотермічною витримкою 1 год; охолодженням, відмивкою від луку та сушкою. Зразки позначено як ВМ( $t$ ). Визначено вихід ВМ та елементний склад. Супрамолекулярну структуру ВМ вивчено методом РФА (Bruker D8). Визначено міжшарову відстань у кристалітах  $d_{002}$ , висоту  $L_c$ , середній діаметр  $L_a$  і об'єм кристаліта  $V_{кр}$ , інтенсивність  $I_{002}$  рефлексу (002). За низькотемпературними (77 К) ізотермами адсорбції-десорбції азоту методом 2D-NLDFT-HS розраховано (програма SAIEUS) інтегральні та диференціальні залежності питомої поверхні  $S_{DFT}$  (м<sup>2</sup>/г) та об'єму пор  $V$  (см<sup>3</sup>/г) від середнього діаметру пор ( $D$ , нм). З них розраховано об'єми ультрамікропор ( $V_{umi}$ ), супермікропор ( $V_{smi}$ ) та мікропор ( $V_{mi}$ ). Загальний об'єм пор обчислений за кількістю азоту, адсорбованого при відносному тиску  $p/p_0 \sim 1.0$ . Аналогічно визначено питомі поверхні ультрамікропор ( $S_{umi}$ ), супермікропор ( $S_{smi}$ ) та мікропор ( $S_{mi}$ ).

Встановлено, що в умовах лужної карбонізації з КОН довгополуменеве вугілля перетворюється у ВМ з виходом 45,3-70,2 %, питомою поверхнею до 1530 м<sup>2</sup>/г та загальним об'ємом адсорбуючих пор до 1,091 см<sup>3</sup>/г. З підвищенням температури вміст вуглецю ВМ знижується з 77,2 % до 71,3 % (при 500 °С), а потім зростає до 85,9 % (при 825 °С). Вміст кисню зростає до максимального при 500 °С за рахунок реакцій, в яких КОН є донором О-атомів, а потім знижується внаслідок термодеструкції функціональних груп та конденсаційних реакцій, які збільшують розміри поліаренів вторинного каркасу ВМ та утворюють між ними одинарні  $C_{ar}-C_{ar}$  зв'язки. Основні зміни супрамолекулярної структури відбуваються вище 400 °С та ведуть до збільшення  $d_{002}$  з 0,407 нм до 0,446 нм, зменшення  $L_c$  з 0,872 нм до 0,699 нм та зростання розмірів поліаренів  $L_a$  з 1,46 нм до 3,30 нм. Судячи зі зменшення інтенсивності  $I_{002}$  в  $\sim 3$  рази, вміст кристалітів зі зростанням температури суттєво зменшується, а ступінь аморфності просторового каркасу ВМ зростає. Знайдено, що термоініційовані реакції вугілля з КОН формують переважно пори з  $D \leq 5$  нм. Зі зростанням температури загальний об'єм пор та об'єм мікропор монотонно збільшуються. Величини  $V_{umi}$  та  $V_{smi}$  зростають до 600 °С, а при 600-825 °С об'єм  $V_{umi}$  знижується, оскільки ультрамікропори ( $D \leq 0,7$  нм) трансформуються в супермікропори ( $D = 0,7-2,0$  нм) за рахунок вигорання стін пор. Частка об'єму ультрамікропор максимальна (23,9%) у зразка ВМ(600). Частка питомої поверхні ультрамікропор максимальна (56,3 %) у ВМ(500). Частка поверхні мікропор є домінуючою (92,6-97,0 %) у ВМ, отриманих при  $t \geq 450$  °С. Розподіли об'єму та питомої поверхні пор характеризуються максимумами, які відповідають субнанопорам з  $D \leq 1$  нм, супермікропорам та мезопорам з  $D = 3-5$  нм. Для зразків ВМ, отриманих при 450-750 °С, максимумами супермікропор відсутні, але їх утворення відбувається. Визначено, що найбільші мікропористі ВМ утворюються при 785-825 °С і характеризуються питомою поверхнею 1514-1522 м<sup>2</sup>/г, об'ємом пор 1,047-1,091 см<sup>3</sup>/г та поверхнею мікропор 1415-1443 м<sup>2</sup>/г, що складає не нижче 93 % загальної поверхні.

Ключові слова: довгополуменеве вугілля, лужна обробка, карбонізація, вуглецевий матеріал, супрамолекулярна структура, пористість.

Автор для листування Ю.В. Тамаркіна, e-mail: [tamarkina@nas.gov.ua](mailto:tamarkina@nas.gov.ua)

\*\*\*\*\*

## Вступ

Карбонізація (700-900 °С) викопного вугілля та інших вуглецьвмісних органічних речовин, попередньо оброблених гідроксидом калію, є поширеним методом отримання нанопористих вуглецевих матеріалів (ВМ) з високою питомою поверхнею (S). При початкових співвідношеннях КОН/вихідна речовина  $R_{кон} \geq 3$  г/г утворюються матеріали з  $S \geq 3000$  м<sup>2</sup>/г, наприклад, ВМ з кам'яновугільного пеку (3145 м<sup>2</sup>/г) [1], коксу (3950 м<sup>2</sup>/г) [2], фенолформальдегідної смоли ( $\leq 3595$  м<sup>2</sup>/г) [3], поліакрилонітрилу (3751 м<sup>2</sup>/г) [4], різних видів біомаси (3250-3977 м<sup>2</sup>/г) [5-9]. Повідомлено про отримання ВМ навіть з  $S \geq 4000$  м<sup>2</sup>/г, а саме ВМ з антрациту (4012 м<sup>2</sup>/г) [10] та карбамід-формальдегідної смоли (4547 м<sup>2</sup>/г) [11]. В таких умовах виходи кінцевих продуктів зазвичай малі ( $\leq 20$  %), а застосування великої кількості луку створює значні технологічні та екологічні проблеми при виділенні ВМ із карбонізованої суміші. Це зумовлює необхідність досліджень, націлених на зниження кількості КОН, та пошук інших ефективних пороутворюючих реагентів, зокрема, солей калію (карбонату, ацетату, оксалату, силікату та інших) [12, 13].

Раніше вивчено пористу структуру ВМ, отриманих лужною карбонізацією викопного вугілля різного ступеня метаморфізму ( $C^{daf} = 70,0-95,6\%$ ) при невисокому співвідношенні  $R_{KOH} = 1$  г/г [14]. Встановлено, що матеріали з найбільш розвиненою поверхнею утворюються з кам'яного вугілля низького СМ з вмістом вуглецю  $C^{daf} = 78-81\%$ . Зокрема, довгополуменеве вугілля (пласт І<sub>4</sub>) при  $R_{KOH} = 1$  г/г і 800 °С (ізотермічна витримка 1 год) утворює нанопористий матеріал  $S \geq 1500$  м<sup>2</sup>/г, що є високим значенням для процесу отримання ВМ при малих співвідношеннях  $R_{KOH}$ .

Мета даної роботи – дослідження змін супрамолекулярної і пористої структури довгополуменевого вугілля при його перетворенні в нанопористий матеріал в процесі карбонізації з гідроксидом калію при малому співвідношенні  $KOH/вугілля$   $R_{KOH} = 1,0$  г/г.

### Матеріали і методи досліджень

Для досліджень обрано зразок довгополуменевого вугілля вугільного пласта з геологічним індексом  $k_8$  (розмір частинок 0,16-0,25 мм). Зразок характеризується вологістю  $W^a=10,9\%$ , зольністю  $A^d = 1,8\%$ , виходом летких продуктів  $V^{daf} = 44,8\%$ . Елементний склад органічної вугільної речовини (% daf): С – 78,6; Н – 5,5; N – 1,9; S – 1,2; O – 12,8 (за різницею).

Обробку вугілля гідроксидом калію виконували імпрегнаванням в три стадії:

1) змішування висушеного 10 г вугілля та 33,3 г водного розчину  $KOH$  (30 %) для забезпечення вагового співвідношення  $KOH/вугілля - R_{KOH}=1,0$  г/г;

2) витримка 24 год при 20-30°C;

3) видалення водної фази при 90-100°C та залишкової води при 120±10°C (120±10°C, ≥2 год).

Карбонізацію імпрегнованого вугілля (~40 г) виконували в потоці аргону нагріванням зі швидкістю 4 град/хв до заданої температури  $t$ , ізотермічною витримкою 1 год при температурі  $t$  та охолодженням до  $t \leq 50$  °С. Утворений вуглецевий продукт послідовно відмивали від сполук калію (переважно  $KOH$ ,  $KHCO_3$ ,  $K_2CO_3$ ) водою, розчином  $HCl$  (0.1 М) і знов водою до від'ємної реакції на іони  $Cl^-$  (за  $AgNO_3$ ), потім сушили (120±5 °С) до постійної ваги і визначали вихід  $Y$  (%). Похибка визначення виходу ВМ становить ±2 %. Синтезовані за різних температур зразки позначено  $ВМ(t)$ : наприклад,  $ВМ(800)$  – зразок, отриманий при  $t = 800$ °С.

Елементний склад ВМ визначено аналізатором Carlo Erba 1106.

Просторову структуру ВМ вивчено методом РФА за допомогою дифрактометра Bruker D8. Умови запису дифрактограм: випромінювання  $CuK_\alpha$  (30 кВт, 50 мА, довжина хвилі  $\lambda = 0,154$  нм), крок сканування – 0,019 град, час накопичення сигналу – 20 с/крок. Для подальшого аналізу дифрактограму просторового каркасу ВМ відокремлювали від вузьких рефлексів мінеральних

компонентів інтерполяцією, а потім здійснювали деконволюцію з виділенням «класичної»  $\gamma$ -смуги, рефлексів (002) та (100) [15]. Визначали такі параметри супрамолекулярної структури: міжшарову відстань у кристалах  $d_{002}$ , висоту  $L_c$ , середній діаметр  $L_a$  і об'єм кристаліта  $V_{кр}$ , інтенсивність  $I_{002}$  (отн. ед.) рефлексу (002), а також число поліаренових шарів  $N=(L_c/d_{002})+1$ . Величину  $d_{002}$  розраховано за формулою Бреґга  $d_{002}=\lambda/2\sin\theta_{002}$ , величину  $L_c$  визначено за формулою Шеррера  $L_c = 0,9\lambda/\beta_{002}\cos\theta_{002}$ , величину  $L_a$  – за формулою Уоррена  $L_a = 1,84\lambda/\beta_{100}\cos\theta_{100}$ , де  $\theta_{002}$  та  $\theta_{100}$  – кутове положення рефлексів (002) і (100), відповідно;  $\beta_{002}$  та  $\beta_{100}$  – ширина (в радіанах) на половині висоти рефлексів (002) і (100), відповідно [15, 16]. Експериментально визначені похибки становлять ±0,004 нм ( $d_{002}$ ), ±0,006 нм ( $L_c$ ), ±0,02 нм ( $L_a$ ), ±0,05 нм<sup>3</sup> ( $V_{кр}$ ), ±0,3 ( $N_{кр}$ ). [17].

Характеристики пористості НВМ визначено за ізо-термами низькотемпературної (77 К) адсорбції-десорбції азоту (прилад Sorptomatic 1990, Thermo Finnigan, США), який аналізує пори починаючи з відносного тиску  $p/p_0 = 10^{-6}-10^{-7}$ . Перед вимірюваннями зразки ВМ дегазували 20 год (260 °С). Загальний об'єм пор  $V$  (см<sup>3</sup>/г) визначали за кількістю  $N_2$ , адсорбованого при відносному тиску  $p/p_0 \sim 1.0$ . Методом 2D-NLDFT-HS (2-Dimensional Non-local Density Functional Theory, Heterogenous Surface) [18, 19] (програма SAIEUS) розраховували інтегральні та диференційні залежності питомої поверхні  $S_{DFT}$  (м<sup>2</sup>/г) та об'єму пор  $V$  (см<sup>3</sup>/г) від середнього діаметру пор ( $D$ , нм). З інтегральних залежностей « $V - D$ » та « $S_{DFT} - D$ » визначали об'єми ультрамікропор ( $V_{umi}$ ), супермікропор ( $V_{smi}$ ) та мікропор ( $V_{mi}$ );  $V_{mi} = V_{umi} + V_{smi}$ . Сумарний об'єм мезо- і макропор розраховували за різницею  $V_{me+ma} = V_t - V_{mi}$ . Аналогічно визначали питому поверхню ультрамікропор ( $S_{umi}$ ), супермікропор ( $S_{smi}$ ), мікропор ( $S_{mi}$ ) та сумарну поверхню мезо- і макропор ( $S_{me+ma}$ ). Позначення пор та їх середні діаметри прийняті відповідно до рекомендації IUPAC [20]: ультрамікропори ( $D \leq 0,7$  нм), супермікропори ( $D = 0,7-2,0$  нм), мікропори ( $D \leq 2,0$  нм). Зазначені категорії пор об'єднуються терміном «нанопори» з верхньою межею  $D \leq 100$  нм [20]. Також розраховували частки ( $P_v$ , %) об'єму різних пор у загальному об'ємі адсорбуючих пор та частки поверхні ( $P_s$ , %) в загальній питомій поверхні ( $S_{DFT}$ ).

### Результати та обговорення

Температура карбонізації істотно впливає на вихід та елементний склад ВМ (табл. 1). Вихід знижується до 45,3 % у ВМ(825) майже лінійно (рис. 1, лінія 1) у відповідності з кореляційним рівнянням  $Y = 97,56 - 0,066 \cdot t$  ( $R^2 = 0,981$ ). Відповідно, вихід летких продуктів зростає з підвищенням  $t$  до 54,7 % внаслідок термодеструкції органічної вугільної речовини [21] та тер-

моініційованих реакцій структурних фрагментів вугілля з КОН [22].

Вміст вуглецю знижується до мінімального значення (72,6 %) у зразка VM(500), а потім збільшується до максимальної величини (87,5 %) у VM(825) (рис. 1, лінія 2). Вміст кисню та сірки ( $S^{d+O^d}$ ) зі зростанням температури змінюється антибатно вмісту вуглецю (рис. 1, лінія 3). Оскільки вміст сірки у вихідному ву-

гіллі відносно мал ( $S^{daf} = 1,2 \%$ ), а лужна обробка додатково видаляє сірку зразків [23], можна вважати, що зміна параметру  $S^{d+O^d}$  з температурою визначається зміною вмісту кисню. Вміст водню мало змінюється при карбонізації до 350 °С, а потім наближається до значення  $H^d = 1,0 \%$ . Вміст азоту знижується до нуля у зразків VM(750) – VM(825). За зміною вмісту вуглецю та кисню виділяються дві температурні області.

Таблиця 1

Вихід та елементний склад VM, отриманих карбонізацією з КОН

Зразок	t, °C	Y, %	A <sup>d</sup> , %	C <sup>d</sup> , %	H <sup>d</sup> , %	N <sup>d</sup> , %	S <sup>d+O<sup>d</sup></sup> , %
Д			1,8	77,2	5,4	1,9	13,7
VM(350)	350	70,2	2,5	73,7	4,6	1,4	17,8
VM(400)	400	68,8	2,3	74,0	3,6	1,3	18,8
VM(450)	450	66,5	2,1	73,2	2,6	1,3	20,8
VM(500)	500	65,1	1,9	71,3	2,2	1,2	23,4
VM(550)	550	61,5	1,8	72,2	1,8	1,1	23,1
VM(600)	600	58,8	1,6	72,7	1,7	0,6	23,4
VM(650)	650	56,5	1,3	74,5	1,6	0,3	22,3
VM(700)	700	49,3	1,2	77,7	1,1	0,2	19,8
VM(750)	750	47,7	0,9	79,7	1,1	0	18,3
VM(785)	785	45,9	0,9	84,9	1,0	0	13,2
VM(800)	800	45,5	0,9	85,5	1,0	0	12,6
VM(825)	825	45,3	0,9	85,9	1,0	0	12,2

Область I ( $\leq 500$  °C) визначається реакціями накопичення кисню, в яких гідроксид калію виступає донором O-атомів. До них відноситься гетероліз етерів  $Ar-C(O)-R + KOH \rightarrow Ar-COOK + HO-R$ , розщеплення C-C зв'язків, а також N-, O- і S-вміщуючих гетероциклів [22–24]. Наслідком таких реакцій є розколювання каркасоутворюючих ланцюгів вугілля з утворенням гуматів калію, які є інтермедіатами при формуванні вторинного просторового каркасу VM [25]. Підвищення вмісту кисню також відбувається внаслідок реакцій лужного дегідровання аренів ( $Ar-H + KOH \rightarrow ArOK + H_2$ ) і алканів ( $Ar-CH_2-R + KOH \rightarrow Ar-CH(OK)-R + H_2$  [26, 27]) та деалкілювання  $Ar-R + KOH \rightarrow Ar-OK + HR$ , де  $HR = C_nH_{2n+2}$  ( $n \leq 4$ ) [28].

Область II ( $> 500$  °C) визначається домінуванням реакцій термодеструкції функціональних груп з виділенням CO та CO<sub>2</sub> та конденсаційними процесами, що збільшують розміри ароматичних фрагментів вторинного каркасу VM та утворюють між ними одинарні C<sub>ар</sub>-C<sub>ар</sub> зв'язки [29]. В області II також перебігають реакції утворення K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O та металевого калію за рахунок відновлення катіонів K<sup>+</sup> електронами вуглецевого каркасу при 400-700 °C (зафіксовано вихід 0,04-0,328 ммоль/г [30, 31]). Сукупність цих реакцій веде до видалення деякого числа C-атомів, що визначає кінцевий

вихід VM (Y = 45,3-70,2 %), його елементний склад, супрамолекулярну та пористу структуру.

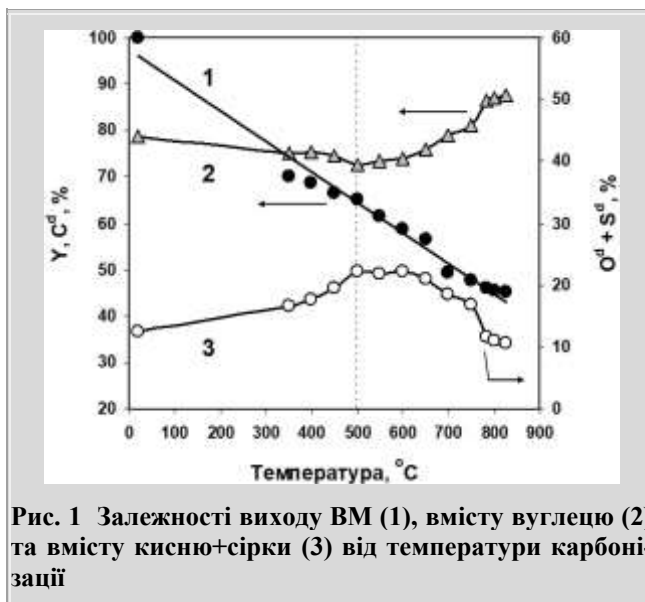


Рис. 1 Залежності виходу VM (1), вмісту вуглецю (2) та вмісту кисню+сірки (3) від температури карбонізації

Зі зростанням температури карбонізації змінюється супрамолекулярна структура VM (табл. 2). При нагрі-

ванні до 450 °С міжшарова відстань змінюється мало, виявляючи тенденцію до зниження, але потім різко підвищується з 0,400 до 0,440 нм при 650 °С (рис. 2, лінія 1). Висота кристалітів при  $t \leq 400$  °С практично не змінюється (рис. 2, лінія 2), а далі знижується з 0,872 нм до  $L_c = 0,709$  нм, тобто зменшується на 19%. Середня кількість поліаренових шарів у кристаліті варіюється у відносно вузьких межах ( $N = 2,60-3,20$ ) і виявляє тенденцію знижуватися зі зростанням температури

(табл. 2). Середній діаметр поліаренового шару  $L_a$  до 450 °С змінюється несуттєво, а в інтервалі  $t = 450-825$  °С зростає приблизно в 2,2 рази. Середній об'єм кристалітів  $V_{кр}$  мало змінюється до 500 °С, але суттєво підвищується зі зростанням температури до 825 °С (рис. 3, лінія 1). Антибатно параметру  $V_{кр}$  змінюється інтенсивність рефлексу  $I_{002}$  на дифрактограмах ВМ (рис. 3, лінія 2).

Таблиця 2

## Характеристики супрамолекулярної структури ВМ, отриманих карбонізацією з КОН

t, °С	Структурні параметри					
	$d_{002}$ , нм	$L_c$ , нм	$L_a$ , нм	$V_{кр}$ , нм <sup>3</sup>	N	$I_{002}$ , відн.од.
20	0,407	0,872	1,46	1,46	3,14	18800
350	0,395	0,871	1,45	1,44	3,20	17900
400	0,402	0,850	1,55	1,60	3,11	17700
450	0,400	0,802	1,50	1,41	3,00	18300
500	0,408	0,789	1,70	1,79	2,94	18400
550	0,417	0,730	1,65	1,56	2,75	16500
600	0,431	0,751	1,87	2,06	2,74	17000
650	0,440	0,709	2,10	2,47	2,61	15200
700	0,435	0,709	2,61	3,39	2,63	15000
750	0,442	0,723	2,73	4,23	2,64	11000
785	0,446	0,699	3,20	5,62	2,57	10600
800	0,441	0,704	3,24	5,80	2,57	7400
825	0,437	0,701	3,30	5,99	2,60	6600

У процесі лужної карбонізації збільшення температури сприяє структурному розупорядкуванню просторового каркасу ВМ, що спричиняє зростання значень  $d_{002}$ . Характер змін  $d_{002}$  якісно подібний до змін, які вперше встановлено для ВМ, отриманих карбонізацією викопного вугілля ( $C^{daf} = 84,5\%$ ) з КОН за умови  $R_{кон} = 4$  г/г [26]).

Зі зростанням значень  $t$  в інтервалі 600-850 °С загальний вміст кристалітів в аморфному каркасі ВМ зменшується за рахунок просторового розупорядкування. Внаслідок цього спостерігається різке зниження інтенсивності  $I_{002}$  (рис. 3, лінія 2), яка зазвичай пропорційна вмісту фази, яка реєструється методом РФА. Відповідно, у складі ВМ залишаються найбільш упорядковані графітоподібні кристаліти, інертніші до дії гідроксиду калію.

Характеристики пористої структури ВМ визначено за ізотермами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, які для більшості зразків відносяться до типу II з гістерезисом типу H4 за класифікацією IUPAC [20]. Вони демонструють різкі висхідні гілки в області низьких значень  $p/p_0$  (прояв мікропористості), петлю гістерезису при  $p/p_0 = 0,4-0,9$  (капілярна конденсація у мезопорах) та зростання об'єму азоту при  $p/p_0 \rightarrow 1,0$

(заповнення макропор). На ізотермі зразка ВМ(400) додатково є присутність гістерезису низького тиску – перевищення десорбційної гілки над адсорбційною в області малих значень  $p/p_0 \leq 0,4$ . Ізотерма зразка ВМ(350) показує майже повну відсутність адсорбції азоту при  $p/p_0 \leq 0,8$ , що свідчить про відсутність мікропор. На рис. 4 наведено залежності об'єму пор  $V$  від їхнього середнього діаметра  $D$ , які розраховано методом 2D-NLDFT. Зразок ВМ(350) (рис. 4, лінія 1) містить тільки мезопори ( $D \geq 10$  нм) і макропори. У зразку ВМ(400) помітно формується мікропориста структура (пори з  $D \leq 2$  нм) та утворюються мезопори в інтервалі  $D = 2-5$  нм. В інших зразках ВМ(400)–ВМ(825) основна частка новоутворених пор припадає на пори з  $D \leq 5$  нм, мезопористість при  $D = 5-20$  нм розвинута слабо, а пори з  $D \geq 20$  нм утворені помітно (рис. 4). Із залежностей об'єму пор  $V$  від  $D$  розраховано параметри пористої структури ВМ (табл. 3).

З підвищенням температури отримання зразків ВМ загальний об'єм адсорбуючих пор  $V$  збільшується в 6,2 рази і задовільно описується лінійним кореляційним рівнянням  $V = 0,0018 \cdot t - 0,3703$  ( $R^2 = 0,983$ ), яке передається лінією 1 на рис. 5.

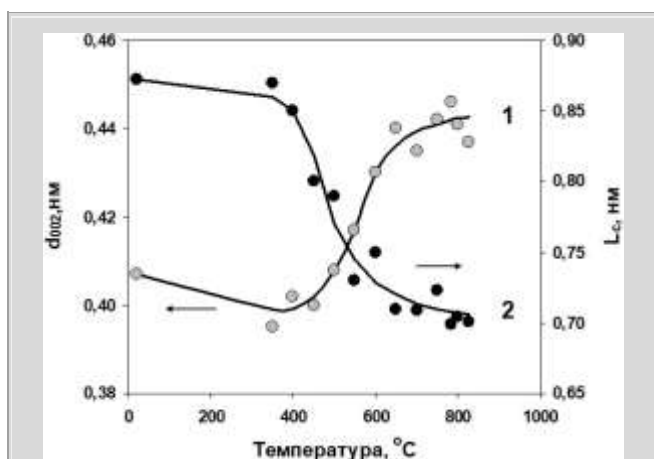


Рис. 2 Міжшарова відстань (1) і висота (2) кристалів ВМ, отриманих карбонізацією довгополуменевого вугілля з КОН

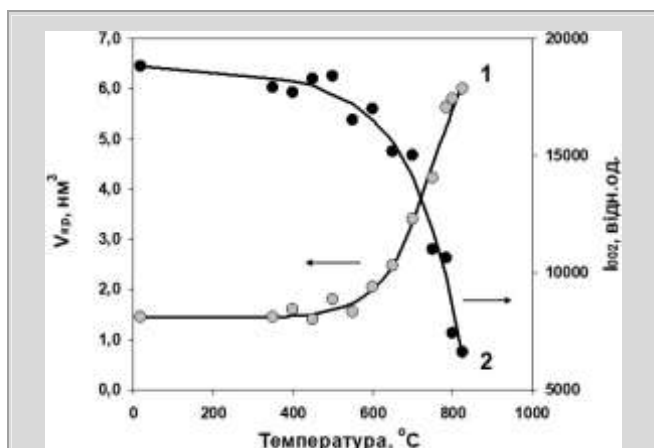


Рис. 3. Об'єм (1) та інтенсивність (2) рефлексу (002) кристалів ВМ, отриманих карбонізацією довгополуменевого вугілля з КОН

Об'єм мікропор також лінійно збільшується зі зростанням температури (рис. 5, лінія 2) відповідно до рівняння  $V_{mi} = 0.0012 \cdot t - 0.3963$  ( $R^2 = 0.992$ ). Температурні залежності об'ємів  $V_{umi}$  та  $V_{smi}$  складніші. Їх значення збільшуються однаково при нагріванні до 550-600 °С, а за більш високих температур (600-825 °С) змінюються різноспрямовано. Об'єм супермікропор підвищується (рис. 5, лінія 3), а об'єм ультрамікропор (рис. 5, лінія 4) знижується, оскільки ультрамікропори ( $D \leq 0,7$  нм) трансформуються в супермікропори ( $D = 0,7-2,0$  нм).

В просторовому каркасі усіх зразків ВМ присутні мезопори та макропори (табл. 3). Зразок ВМ(350) містить тільки такі пори. Підвищення температури карбонізації до 400 °С збільшує їх об'єм до  $V_{me+ma} = 0,283$  см<sup>3</sup>/г. Для зразків ВМ(400) – ВМ(550) значення  $V_{me+ma}$  змінюються мало, а при подальшому підвищенні тем-

ператури від 550 °С до 825 °С зростають в 1,6 рази (до  $V_{me+ma} = 0,482$  см<sup>3</sup>/г).

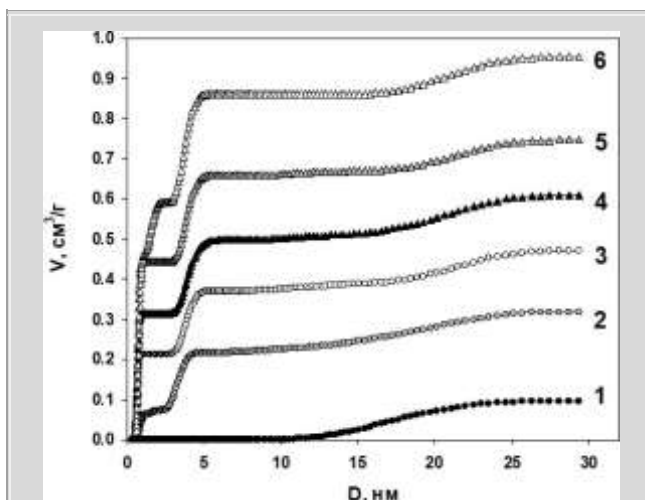


Рис. 4 Інтегральні залежності об'єму пор від середнього діаметра D для зразків ВМ, отриманих за 350 °С (1), 400 °С (2), 500 °С (3), 600 °С (4) 700 °С (5) та 825 °С (6)

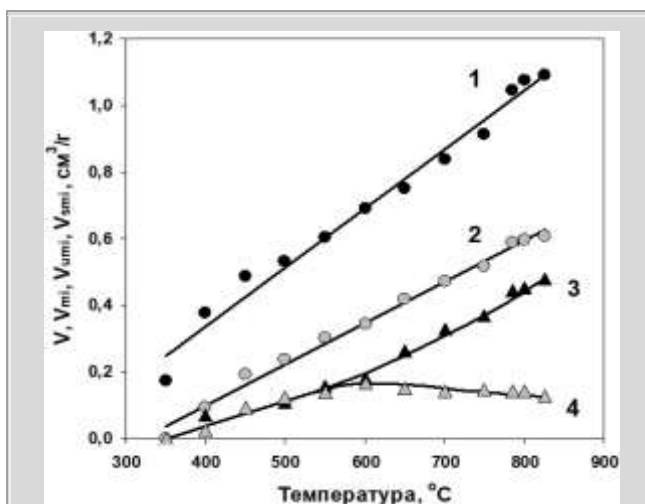


Рис. 5 Залежності об'ємів пор зразків ВМ від температури лужної карбонізації: 1 – V, 2 –  $V_{mi}$ , 3 –  $V_{umi}$ , 4 –  $V_{smi}$

Частка об'єму мікропор збільшується зі зростанням температури карбонізації з виходом на плато (~56 %) для зразків ВМ(700) – ВМ(825), а частка об'єму мезо- та макропор відповідно знижується з 100 % до 44 % (табл. 4). Частка об'єму ультрамікропор змінюється екстремально з максимумом, який відповідає зразку ВМ(600) (23,9 %) і далі знижується до 11,7 % у зразка ВМ(825).

Таблиця 3

## Параметри пористої структури ВМ, отриманих карбонізацією з КОН

Зразок	Об'єм пор, см <sup>3</sup> /г					Питома поверхня пор, м <sup>2</sup> /г				
	V	V <sub>umi</sub>	V <sub>smi</sub>	V <sub>mi</sub>	V <sub>me+ma</sub>	S <sub>DFT</sub>	S <sub>umi</sub>	S <sub>smi</sub>	S <sub>mi</sub>	S <sub>me+ma</sub>
ВМ(350)	0,175	0	0	0	0,175	11,1	0	0	0	11,1
ВМ(400)	0,378	0,025	0,070	0,095	0,283	250	91	108	199	51
ВМ(450)	0,486	0,096	0,096	0,192	0,294	589	315	235	550	39
ВМ(500)	0,532	0,126	0,111	0,237	0,295	725	408	285	693	32
ВМ(550)	0,602	0,141	0,160	0,301	0,301	894	447	413	860	34
ВМ(600)	0,691	0,165	0,180	0,345	0,346	1021	526	464	990	31
ВМ(650)	0,750	0,151	0,266	0,417	0,333	1176	481	660	1141	35
ВМ(700)	0,837	0,144	0,327	0,471	0,366	1318	447	821	1268	50
ВМ(750)	0,913	0,149	0,368	0,517	0,396	1426	428	937	1365	61
ВМ(785)	1,047	0,145	0,445	0,590	0,457	1522	458	985	1443	79
ВМ(800)	1,074	0,142	0,454	0,596	0,478	1530	440	977	1417	113
ВМ(825)	1,091	0,128	0,481	0,609	0,482	1514	405	1010	1415	99

Таблиця 4

## Частки об'єму і питомої поверхні різних пор ВМ, отриманих карбонізацією з КОН

Зразок	Частки об'єму пор P <sub>V</sub> , %				Частки питомої поверхні пор P <sub>S</sub> , %			
	P <sub>V(umi)</sub>	P <sub>V(smi)</sub>	P <sub>V(mi)</sub>	P <sub>V(me+ma)</sub>	P <sub>S(umi)</sub>	P <sub>S(smi)</sub>	P <sub>S(mi)</sub>	P <sub>S(me+ma)</sub>
ВМ(350)	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0
ВМ(400)	6,6	18,5	25,1	74,9	32,4	47,2	79,6	20,4
ВМ(450)	19,8	19,8	39,5	60,5	53,5	39,9	93,4	6,6
ВМ(500)	23,7	20,9	44,5	55,5	56,3	39,3	95,6	4,4
ВМ(550)	23,4	26,6	50,0	50,0	50,0	46,2	96,2	3,8
ВМ(600)	23,9	26,0	49,9	50,1	51,5	45,4	97,0	3,0
ВМ(650)	20,1	35,5	55,6	44,4	40,9	56,1	97,0	3,0
ВМ(700)	17,2	39,1	56,3	43,7	33,9	62,3	96,2	3,8
ВМ(750)	16,3	40,3	56,6	43,4	30,0	65,7	95,7	4,3
ВМ(785)	13,8	42,5	56,4	43,6	30,1	64,7	94,8	5,2
ВМ(800)	13,2	42,3	55,5	44,5	28,8	63,9	92,6	7,4
ВМ(825)	11,7	44,1	55,8	44,2	26,8	66,7	93,5	6,5

Питома поверхня  $S_{DFT}$  збільшується з підвищенням температури карбонізації (рис. 6). Залежність  $S_{DFT}$  від  $t$  краще передається логарифмічною залежністю  $S_{DFT} = 1785 \cdot \ln(t) - 10397$  ( $R^2 = 0,993$ ) порівняно з лінійною ( $R^2 = 0,968$ ). Значення питомої поверхні мікропор близькі до величин  $S_{DFT}$  та змінюються аналогічно:  $S_{mi} = 1707 \cdot \ln(t) - 9949$  ( $R^2 = 0,988$ ). Температурна залежність поверхні ультрамікропор  $S_{umi}$  є екстремальною з максимумом для зразка ВМ(600) у відповідності до змін їх об'єму  $V_{umi}$  (рис. 5, лінія 4). Дані на рис. 6 показують, що при  $t > 600$  °С питома поверхня супермікропор перевищує поверхню ультрамікропор. Таким чином, встановлено перерозподіл пор у мікропористому діапазоні ( $\leq 2$  нм) зі зростанням температури лужної кар-

бонізації. За нашою інформацією, такий ефект у літературі не описано.

Для низки зразків від ВМ(350) до ВМ(825) частка поверхні мікропор  $P_{S(mi)}$  швидко зростає і у матеріалів, отриманих при  $t \geq 450$  °С, є домінуючою ( $P_{S(mi)} = 92,6-97,0$  %) (табл. 4). Частка поверхні ультрамікропор зростає від нуля до  $P_{S(umi)} = 56,3$  % у ВМ(500) і далі знижується до 26,8 %. Відповідно підвищується внесок супермікропор, оскільки  $S_{mi} = S_{umi} + S_{smi}$ . Внесок сумарної питомої поверхні мезо- і макропор  $P_{S(me+ma)}$  є істотним тільки у зразків ВМ, отриманих за температури  $\leq 400$  °С. Для інших ВМ значення цього параметру є малими та знаходяться в інтервалі  $P_{S(me+ma)} = 3,0-7,4$  %. Зростання температури активації сприяє формуванню мікропористості ВМ, але змінює домінування у мікро-

пористому діапазоні від ультрамікропор до супермікропор.

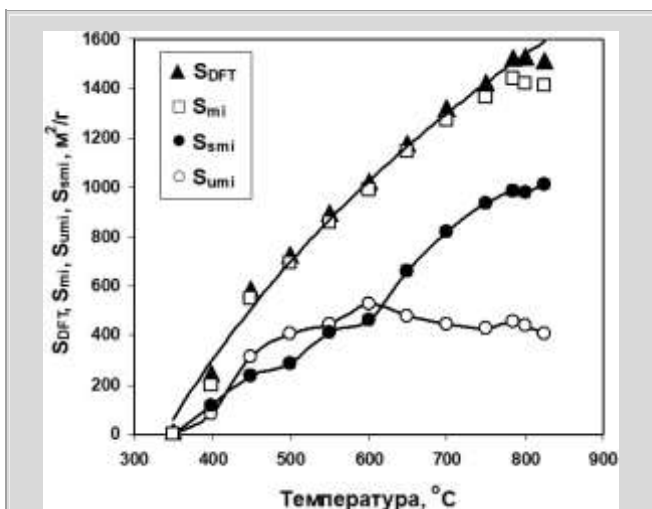


Рис. 6 Температурні залежності загальної поверхні ( $S_{DFT}$ ) та питомої поверхні мікропор ( $S_{mi}$ ), ультрамікропор ( $S_{umi}$ ) і супермікропор ( $S_{smi}$ )

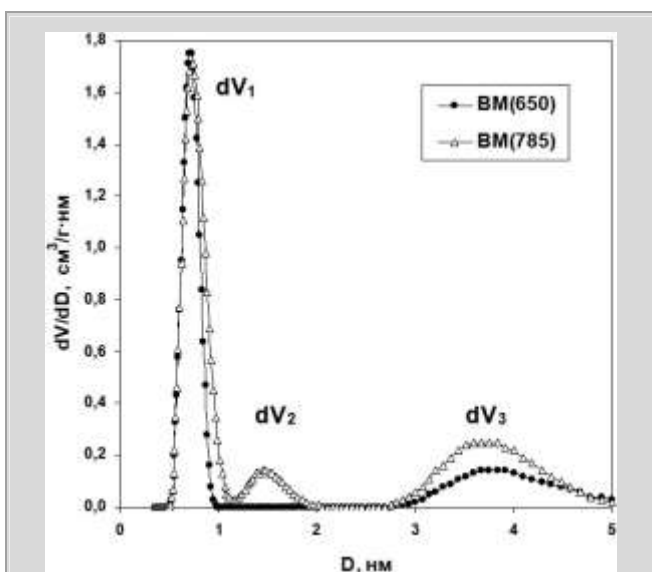


Рис. 7 Два види розподілу пор за розмірами зразків ВМ

Інтегральні залежності об'єму пор від їх розмірів (рис. 4) свідчать, що збільшення температури карбонізації призводить до зростання величини  $V$  за рахунок пор з  $D \leq 5$  нм. У цьому діапазоні діаметрів пор зразки ВМ (крім ВМ(350), у якому пори з  $D \leq 5$  нм відсутні) показують два види розподілу пор за розмірами. Перший вид (рис. 1, лінія 1) характеризується трьома максимумами величин  $dV/dD$ , які виявляються в

ділянці пор з  $D \leq 1$  нм (максимум  $dV_1$ ), супермікропор ( $dV_2$ ) та мезопор з  $D = 3-5$  нм ( $dV_3$ ). Цим самим інтервалам  $D$  відповідають три максимума ( $dS_1$ ,  $dS_2$  і  $dS_3$ ) на кривих розподілу питомої поверхні  $S_{DFT}$  за діаметром пор. Такий вид показують зразки ВМ(400), ВМ(785), ВМ(800) та ВМ(825). Інші зразки показують другий тип розподілу (рис. 7, лінія 2), в якому збільшення супермікропор є малим, відповідні їм максимумами не зафіксовано, тобто  $dV_2 = 0$  та  $dS_2 = 0$ .

Але утворення супермікропор відбувається і проявляється низхідними гілками на максимумах  $dV_1$  та  $dS_1$ , значення яких прагнуть до нуля вже в області супермікропор ( $D = 0.7-2.0$  нм). Спостерігається інтервал діаметрів пор, які взагалі не утворюються у досить великому інтервалі температур карбонізації  $t = 450-750$  °С. Для одержаних зразків ВМ верхні та нижні межі зазначених інтервалів в залежності від температури карбонізації наведені на рис. 8 і включають супермікропори ( $D = 0.96-2.00$  нм) та мезопори малих діаметрів ( $D = 2.0-2.82$  нм). Зі зростанням  $t$  верхня межа виявляє тенденцію знижуватися (рис. 8, лінія 1). Нижня межа інтервалу майже не змінюється до 700 °С, але різко зростає за  $t \geq 750$  °С (лінія 2). При лужній карбонізації бурого вугілля в таких умовах утворюються пори всіх діаметрів [32] і подібну картину не зафіксовано.

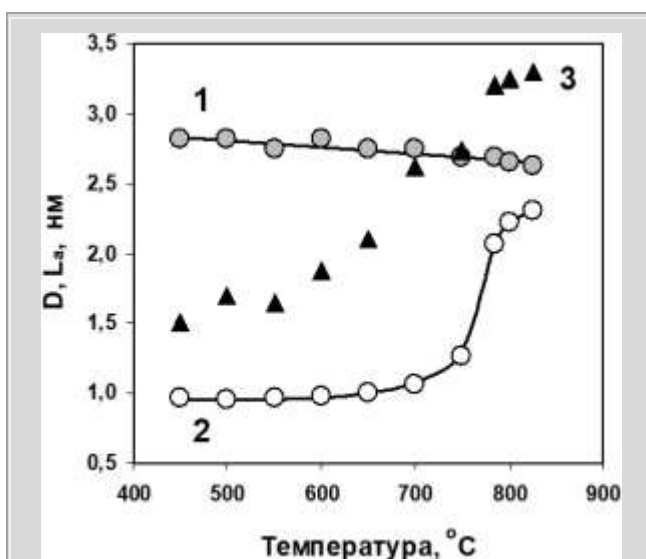


Рис. 8 Верхня (1) та нижня (2) межі діаметрів пор, в яких пористість не розвивається, та середній діаметр (3) поліаренів ВМ

Можна припустити, що поява вищезгаданого інтервалу обумовлена властивостями супрамолекулярного вторинного каркасу ВМ, який утворюється з поліаренових (графенових) фрагментів каркасу вихідного вугілля Д. За даними РФА (табл. 2), середній діаметр

поліаренів вихідного вугілля та ВМ варіюється в інтервалі  $L_a = 1,45-3,30$  нм. Ці значення мають той самий порядок величин, що і інтервал діаметрів пор на рис. 8. Щойно формується порожнина майбутньої пори відповідних розмірів, поліарени її заповнюють (наприклад, упаковуються в кристаліт) і, в результаті, такі пори в каркасі ВМ відсутні. Утворенню дрібніших і більших пор поліарени не заважають внаслідок розбіжності розмірів. Крім того, при термолізі поліарени зв'язуються одинарними  $C_{ar}-C_{ar}$  зв'язками, що фіксує їхню стеричну розорієнтацію відносно один одного. Це є просторовою передумовою існування пор інших діаметрів, насамперед ультрамікропор з  $D \leq 0.7$  нм.

Отримані дані свідчать, що початковою стадією формування мікропористої структури ВМ з довгополуменового вугілля є утворення ультрамікропор. Їхня питома поверхня  $S_{umi}$  збільшується зі зростанням температури до  $600$  °С випереджаючими темпами (табл. 3). При подальшому підвищенні температури до  $825$  °С середній діаметр ультрамікропор збільшується за рахунок видалення С-атомів стінок пор (у вигляді CO і CO<sub>2</sub>) і вони трансформуються в супермікропори, що відбивається низхідними гілками температурних залежностей  $V_{umi}$  та  $S_{umi}$  (рис. 5, табл. 3). Загалом питома поверхня ВМ, отриманих при температурах  $\geq 450$  °С, визначається на 93-98 % загальною мікропористістю зразків.

### Висновки

1. В умовах лужної карбонізації ( $\leq 825$  °С) з гідроксидом калію довгополуменове вугілля перетворюється в вуглецевий матеріал (ВМ) з питомою поверхнею до  $1530$  м<sup>2</sup>/г та загальним об'ємом адсорбуючих пор до  $1,091$  см<sup>3</sup>/г.

2. Зі зростанням температури карбонізації з  $350$  до  $825$  °С вихід ВМ лінійно знижується з  $70,2$  до  $45,3$  %. Вміст кисню зростає до максимального при  $550 \pm 50$  °С за рахунок реакцій, в яких КОН є донором О-атомів, а потім знижується внаслідок термодеструкції. Вміст вуглецю змінюється антибатно і зростає до  $85,9$  %.

3. Основні зміни супрамолекулярної структури відбуваються за температур карбонізації вище  $400$  °С та ведуть до збільшення міжшарової відстані кристалітів, зменшення їх висоти та зростання розмірів поліаренових фрагментів просторового каркасу ВМ.

4. Термоініційовані реакції вугілля з КОН формують переважно пори з  $D \leq 5$  нм. Розподіли об'єму та питомої поверхні пор характеризуються максимумами, відповідними мікропорам з  $D \leq 1$  нм, супермікропорам з  $D = 0,7-2,0$  нм та мезопорам з  $D = 3-5$  нм. Для зразків ВМ, отриманих при  $450-750$  °С, максимуми супермікропор відсутні, але їх утворення відбувається.

5. Найбільш мікропористі ВМ утворюються при  $785-825$  °С і характеризуються питомою поверхнею  $1514-1522$  м<sup>2</sup>/г, об'ємом пор  $1,047-1,091$  см<sup>3</sup>/г та по-

верхнею мікропор  $1415-1443$  м<sup>2</sup>/г, що складає не нижче  $93$  % загальної поверхні.

### Бібліографічний список

1. **Wei F.** Synthesis of porous carbons from coal tar pitch for high-performance supercapacitors / **F. Wei, H. Zhang, X. He, H. Ma, S. Dong, X. Xie** // *New carbon materials*. – 2019. – Vol. 34. – Is. 2. – P. 132-139. DOI: 10.1016/S1872-5805(19)60006-5.

2. **Mochizuki T.** Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation / **T. Mochizuki, M. Kubota, H. Matsuda, L.F. D'Elia Camacho** // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 144. – P. 164-169. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.12.012.

3. **Heimböckel R.** Increase of porosity by combining semi-carbonization and KOH activation of formaldehyde resins to prepare high surface area carbons for supercapacitor applications / **R. Heimböckel, S. Kraas, F. Hoffmann, M. Fröba** // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 427. – Part A. – P. 1055-1064. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.08.095.

4. **Li Y.** KNO<sub>3</sub>-mediated synthesis of high-surface-area polyacrylonitrile-based carbon material for exceptional supercapacitors / **Y. Li, Y. Liang, H. Hu, H. Dong, M. Zheng, Y. Xiao, Y. Liu** // *Carbon*. – 2019. – Vol. 152. – P. 120-127. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.06.001.

5. **Yakaboylu G.A.** Preparation of highly porous carbon through slow oxidative torrefaction, pyrolysis, and chemical activation of lignocellulosic biomass for high-performance supercapacitors / **G.A. Yakaboylu, T. Yumak, C. Jiang, J.W. Zondlo, J. Wang, E.M. Sabolsky** // *Energy Fuels*. – 2019. – Vol. 33. – Is. 9. – P. 9309-9329. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01260.

6. **Liang Y.** Hierarchical porous carbons from biowaste: Hydrothermal carbonization and high-performance for Rhodamine B adsorptive removal / **Y. Liang, G. Huang, Q. Zhang, Y. Yang, J. Zhou, J. Cai** // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 330. – Article 115580. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115580>.

7. **Du Z.** Obtaining high-value nitrogen-containing carbon nanosheets with ultrahigh surface area from waste sludge for energy storage and wastewater treatment / **Z. Du, Q. Wang, Y. Du, Q. Xu, D. Wang, W. Zhang** // *Sci. Total Environ.* – 2021. – Vol. 805. – Article 150353. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150353.

8. **Zhao R.** Ultrahigh-surface-area and N,O co-doping porous carbon derived from biomass waste for high-performance symmetric supercapacitors / **R. Zhao, X. Yang, Z. She, Q. Wu, K. Shi, Q. Xie, Y. Ruan** // *Energy Fuels*. – 2023. – Vol. 37. – Is. 4. – P. 3110-3120. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c02916.

9. **Liu Z.** Trichoderma bridges waste biomass and ultrahigh specific surface area carbon to achieve a high-

- performance supercapacitor / **Z. Liu, J. Hu, F. Shen, D. Tian, M. Huang, J. He, J. Zou, L. Zhao, Y. Zeng** // *Journal of Power Sources*. – 2021. – Vol. 497. – Article 229880. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229880.
10. **Hamyali H.** Anthracite coal-derived activated carbon as an effectiveness adsorbent for superior gas adsorption and CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> selectivity: Experimental and DFT study / **H. Hamyali, F. Nosratinia, A. Rashidi, M. Ardjmand** // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 10. – Is. 1. Article 107007. DOI: 10.1016/j.jece.2021.107007.
11. **Tiwari D.** Adsorption of CO<sub>2</sub> on KOH activated, N-enriched carbon derived from urea formaldehyde resin: kinetics, isotherm and thermodynamic studies / **D. Tiwari, H. Bhunia, P.K. Bajpai** // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 439. – P. 760-771. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.12.203.
12. **Gao Y.** Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review / **Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, A. Li** // *Science of the Total Environment*. – 2022. – Vol. 746. – Article 141094. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141094.
13. **Singh G.** Recognizing the potential of K-salts, apart from KOH, for generating porous carbons using chemical activation / **G. Singh, A.M. Ruban, X. Geng, A. Vinu** // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 451. – Part 4. – Article 139045. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139045.
14. **Тамаркіна Ю.В.** Активоване лугом вивопне вугілля. Мікропориста структура та здатність адсорбувати фенольні сполуки / **Ю.В. Тамаркіна, В.М. Аніщенко, А.М. Редько., В.О. Кучеренко** // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2022. – Том. 13. – № 1. – С. 111-124. DOI: 10.15407/hftp13.01.111.
15. **Li M.** Aggregate structure evolution of low-rank coals during pyrolysis by in-situ X-ray diffraction / **M. Li, F. Zeng, H. Chang, B. Xu, W. Wang** // *International Journal of Coal Geology*. – 2013. – Vol. 116-117. – P. 262-269. DOI: 10.1016/j.coal.2013.07.008.
16. **Li H.** Structural evolution characteristics of lignite during pyrolysis based on alkaline-oxygen oxidation, NMR and FTIR / **H. Li, Y. Hou, Z. He, J. Wei, S. Ren, W. Wu** // *The Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2023. – Vol. 172. – Article 105980. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.105980.
17. **Тамаркіна Ю.В.** Изменение надмолекулярной структуры ископаемых углей при активации гидроксидом калия / **Ю.В. Тамаркіна, В.А. Сабєрова, Р.Д. Мысык, В.А. Кучеренко** // *Углекимический журнал*. – 2019. – №4. – С.4-11. DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-4-4-11.
18. **Jagiello J.** 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation / **J. Jagiello, J.P. Olivier** // *Carbon*. – 2013. – Vol. 55. – P. 70-80. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.12.011.
19. **Jagiello J.** Development of a simple NLDFT model for the analysis of adsorption isotherms on zeolite templated carbon (ZTC) / **J. Jagiello, T. Kyotani, H. Nishihara** // *Carbon*. – 2020. – Vol. 169. – P. 205-213. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.06.032.
20. **Thommes M.** Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / **M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing** // *Pure Appl. Chem*. – 2015. – Vol. 87. – Is. 9-10. – P. 1051-1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
21. **Саранчук В.И.** Термохімічна деструкція вугілля / **В.И. Саранчук, Л.Ф. Бутузова, В.Н. Минкова**. – Київ: Наукова думка, 1993. – 222 с.
22. **Тамаркіна Ю.В.** Alkaline activation of coals and carbonbase materials / **Yu.V. Tamarkina, V.A. Kucherenko, T.G. Shendrik** // *Solid Fuel Chemistry*. – 2014. – Vol. 48. – № 4. – P. 251-259. DOI: 10.3103/S0361521914040119.
23. **Utz B.R.** Nucleophilic properties of molten hydroxides in the desulfurization of coal and model compounds / **B.R. Utz, M.A. Nowak, D.J. Fauth** // *Proceedings of 1989 ICCS, October 23-27, Tokyo, Japan*, Vol. 1. – P. 197-200.
24. **Несміянов А.М.** Початки органічної хімії / **А.М. Несміянов, Н.А. Несміянов**. – М.: Хімія, 1974. – Т. 2. – 744 с.
25. **Тамаркіна Ю.В.** Утворення гуматів калію при лужній активації бурого вугілля / **Ю.В. Тамаркіна, В.О. Сабєрова, В.О. Кучеренко** // *Питання хімії та хімічної технології*. – 2019. – № 6. – С. 221-227. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-221-227.
26. **Yoshizawa N.** XRD-evaluation of KOH activation process and influence of coal rank / **N. Yoshizawa, K. Maruyama, Y. Yamada, E. Ishikawa, M. Kobayashi, Y. Toda, M. Shiraishi** // *Fuel*. – 2002. – Vol. 81. – Is. 13. – P. 1717-1722. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00101-1.
27. **Lillo-Rodenas M.A.** About reactions occurring during chemical activation with hydroxides / **M.A. Lillo-Rodenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano** // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – Is. 7. – P. 1371-1375. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.01.008.
28. **Тамаркіна Ю.В.** Утворення алканів C1-C4 при лужній активації бурого вугілля / **Ю.В. Тамаркіна, В.О. Тамко, В.О. Кучеренко, Т.Г. Шендрік** // *Журнал прикладної хімії*. – 2013. – Т. 86. – Вип. 12. – С. 1226-1831. DOI: 10.1134/S1070427213120045.
29. **Saberova V.A.** Changing the structure of brown coal by alkaline activation with thermal shock / **V.A. Saberova, Yu.V. Tamarkina, V.A. Kucherenko** // *Solid Fuel Chemistry*. – 2019. – Vol. 53. – Is. 3. – P. 135-144. DOI: 10.3103/S036521919030091.
30. **Yang T.** Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide

activation / T. Yang, A.C. Lua // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – Vol. 63. – Is. 1-3. – P.113-124. DOI: 10.1016/S1387-1811(03)00456-6.

31. Xiao R. The effects of hydrogen on KOH activation of petroleum coke / R. Xiao, S. Xu, Q. Li, Y. Su // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2012. – Vol. 96. – P. 120-125. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.03.013.

32. Кучеренко В.О. Вплив температури на розвиток поверхні буровугільних матеріалів при лужній активації з тепловим ударом В.О. Кучеренко, Ю.В.Тамаркіна, В.А. Сабєрова // *Питання хімії та хімічної технології*. – 2019. – № 1. – С. 100-106. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-100-106.

Рукопис надійшов до редакції 01.11.2023 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-2-32-43

Specialty 161. U.D.C. 552.576.1: 66.040.2: 661.183.2

## CONVERTING LONG-FLAME COAL INTO NANOPOROUS CARBON MATERIAL DURING CARBONISATION WITH POTASSIUM HYDROXIDE

© V.O. Kucherenko, Doctor of Chemical Sciences, Y.V. Tamarkina, Ph.D. in Chemical Sciences, A.V. Redko (L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 02160, Kyiv, Kharkiv Highway St., 50, Ukraine)

*The article is devoted to the study of changes in the supramolecular and porous structure of long-flame coal during its transformation into a nanoporous material in the process of carbonisation with potassium hydroxide at a low KOH/coal ratio  $R_{\text{KOH}} = 1.0$  g/g.*

*Samples of carbonaceous materials (CM) were prepared in argon by heating (4 deg/min) to a given temperature  $t$  (in the range of 350-825 °C), isothermal holding for 1 h, cooling, alkali washing, and drying. The samples are denoted as CM( $t$ ). The yield and elemental composition of CM were determined. The supramolecular structure of the CM was studied by XRD (Bruker D8). The interlayer distance in crystallites  $d_{002}$ , height  $L_c$ , average diameter  $L_a$  and crystallite volume  $V_c$ , intensity  $I_{002}$  of the reflex (002) were determined. Based on the low-temperature (77 K) nitrogen adsorption-desorption isotherms by the 2D-NLDFT-NS method, the integral and differential dependences of the specific surface area of  $S_{\text{DFT}}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) and the pore volume  $V$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) on the average pore diameter ( $D$ , nm) were calculated (SAIEUS software). From these, the volumes of ultramicropores ( $V_{\text{umi}}$ ), supermicropores ( $V_{\text{smi}}$ ), and micropores ( $V_{\text{mi}}$ ) were calculated. The total pore volume was calculated from the amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of  $p/p_0 \sim 1.0$ . Similarly, the specific surfaces of ultramicropores ( $S_{\text{umi}}$ ), supermicropores ( $S_{\text{smi}}$ ), and micropores ( $S_{\text{mi}}$ ) were determined.*

*It has been established that under conditions of alkaline carbonisation with KOH, long-flame coal is converted into CM with a yield of 45.3-70.2 %, a specific surface area of up to 1530  $\text{m}^2/\text{g}$  and a total volume of adsorbing pores of up to 1.091  $\text{cm}^3/\text{g}$ . With increasing temperature, the carbon content of CM decreases from 77.2 % to 71.3 % (at 500 °C), and then increases to 85.9 % (at 825 °C). The oxygen content increases to a maximum at 500 °C due to reactions in which KOH is a donor of O-atoms, and then decreases due to thermal destruction of functional groups and condensation reactions that increase the size of polyarenes of the secondary framework of the CM and form single  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$  bonds between them. The main changes in the supramolecular structure occur above 400 °C and lead to an increase in  $d_{002}$  from 0.407 nm to 0.446 nm, a decrease in  $L_c$  from 0.872 nm to 0.699 nm, and an increase in the size of polyarenes  $L_a$  from 1.46 nm to 3.30 nm. Judging by the  $\sim 3$ -fold decrease in the  $I_{002}$  intensity, the crystallite content decreases significantly with increasing temperature, and the degree of amorphousness of the spatial framework of the CM increases. It was found that the thermally initiated reactions of coal with KOH form mainly pores with  $D \leq 5$  nm. With increasing temperature, the total pore volume and micropore volume increase monotonically. The values of  $V_{\text{umi}}$  and  $V_{\text{smi}}$  increase up to 600 °C, and at 600-825 °C, the volume of  $V_{\text{umi}}$  decreases, since ultramicropores ( $D \leq 0.7$  nm) are transformed into supermicropores ( $D = 0.7$ -2.0 nm) due to the burnout of pore walls. The proportion of ultramicropore volume is maximum (23.9 %) in the sample CM(600). The proportion of the specific surface area of ultramicropores is maximum (56.3 %) in CM(500). The proportion of the micropore surface is dominant*

(92.6-97.0 %) in the CM obtained at  $t \geq 450$  °C. The distributions of pore volume and specific surface area are characterised by maxima corresponding to subnanopores with  $D \leq 1$  nm, supermicropores and mesopores with  $D = 3-5$  nm. For the CM samples obtained at 450-750 °C, there are no supermicropore maxima, but their formation occurs. It was determined that the most microporous CM are formed at 785-825 °C and are characterised by a specific surface area of 1514-1522 m<sup>2</sup>/g, a pore volume of 1.047-1.091 cm<sup>3</sup>/g, and a micropore surface area of 1415-1443 m<sup>2</sup>/g, which is not less than 93 % of the total surface.

Keywords: long-flame coal, alkaline treatment, carbonisation, carbonaceous material, supramolecular structure, porosity.

Corresponding author Y.V. Tamarkina, e-mail: [tamarkina@nas.gov.ua](mailto:tamarkina@nas.gov.ua)

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-2-43-48

Спеціальність 161. УДК 662.749.3

## СУМІСНІСТЬ ПОХІДНИХ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ ПРИ КОМПАУНДУВАННІ З ПРОДУКТАМИ ПІРОЛІЗУ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ

© К.О. Дорошенко<sup>1</sup>, В.В. Багрова<sup>2</sup>

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна

В.В. Савченко<sup>3</sup>, Т.М. Кедун<sup>4</sup>

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

<sup>1</sup> Дорошенко Кристина Олександрівна, м.н.с. хімічного відділу, e-mail: [ko@ukhin.org.ua](mailto:ko@ukhin.org.ua)

<sup>2</sup> Багрова Валентина Валеріївна, с.н.с. відділу аналітичних досліджень, стандартизації, метрології і екології, e-mail: [aisim@ukhin.org.ua](mailto:aisim@ukhin.org.ua)

<sup>3</sup> Савченко Віталій Володимирович, аспірант кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива (КТПНГТП), e-mail: [korbinity@gmail.com](mailto:korbinity@gmail.com)

<sup>4</sup> Кедун Тетяна Миколаївна, аспірант КТПНГТП, e-mail: [tatanakedun07@gmail.com](mailto:tatanakedun07@gmail.com)

У статті показано, що забезпечення енергетичної безпеки вимагає комплексного підходу, включно з пошуком і впровадженням нових джерел котельного палива. Коксохімічне виробництво і піроліз сукупних продуктів коксування кам'яного вугілля належать до перспективних напрямків, здатних збалансувати вимоги енергетичної ефективності й екологічної стійкості та можуть зіграти ключову роль у забезпеченні сталого енергетичного майбутнього України.

Продемонстровано, що напівпродукти, отримані в процесі коксохімічного виробництва, представляють собою перспективне джерело пічного палива. Розробка нових рецептур дозволяє не лише підвищувати енергетичну ефективність, але й зменшувати негативний вплив на навколишнє середовище. Піроліз вторинних ресурсів відкриває можливості для розширення джерел отримання енергоносіїв, що стає ключовим аспектом для забезпечення енергетичної безпеки держави.

Висвітлено відповідні дослідження. Для їх проведення взято зразок смоли кам'яновугільного походження, який не використовується для виробництва товарних марок електродного пеку в коксохімічному виробництві, та піролізну рідину, що утворилася в процесі переробки гумових автомобільних шин. Оцінку сумісності зазначених матеріалів проводили на основі виявлення або відсутності осаду на дні контейнера після термостатування. Результати показали, що сумісність піролізної рідини та кам'яновугільної смоли досить низька, граничне сумісне розчинення спостерігається при змішуванні 20 % смоли піролізного виробництва та 80 % кам'яновугільної смоли. Визначено коефіцієнт флокуляції, котрий становить 0,7 одиниць. Це характеризує систему як більш схильну до утворення осадів.

*Незастосовність формули розрахунку несумісності нафти (API MPMS 12.3) свідчить про інший механізм сольватації кам'яновугільної та піролізної смол, ніж нафтових матеріалів.*

Ключові слова: : кам'яновугільна смола, котельне паливо, нерозчинні в хіноліні речовини, піролізна рідина, сумісність, сольватація

Автор для листування Т.М. Кедун, e-mail: [tatanakedun07@gmail.com](mailto:tatanakedun07@gmail.com)

\*\*\*\*\*

На сучасному етапі розвитку суспільства актуальність проблеми енергетичної безпеки стає дедалі гострішою. Важливого значення набуває вибір ефективних і стійких джерел енергії. Котельні, що відіграють важливу роль в енергетичному балансі, перебувають у центрі уваги під час пошуку сучасних, екологічно чистих і ефективних палив. Для котельних палив особливої значущості набуває необхідність залучення нових джерел отримання, до котрих належать коксохімічне виробництво, а також піроліз супутніх продуктів різних виробництв та побутових відходів. Традиційні види палива, на зразок вугілля та нафти, мають деякі недоліки в контексті екологічної стійкості та ефективності [1]. Це стимулює пошук нових, сучасніших рішень для забезпечення енергетичної безпеки України.

Кам'яновугільна смола є складною фізико-хімічною системою, що потребує різних технологічних підходів до її використання та утилізації [2-3]. Важливою її характеристикою є дисперсність [4-5], котра у даному контексті є небажаною, оскільки спричинює постійний ризик утворення осадів при зберіганні та переробці. Продукти та напівпродукти коксохімічного виробництва взагалі є відносно новим і перспективним джерелом сировини для пічного палива. Розроблення нових рецептур не тільки дає змогу забезпечувати енергетичну ефективність, а й здатне знизити негативний вплив на навколишнє середовище. Піроліз супутніх продуктів сприяє не лише утилізації відходів, а й диверсифікації джерел енергії, що є ключовим фактором для підвищення енергетичної безпеки. Проте існують технологічні та економічні виклики, що потребують додаткових досліджень та інженерних рішень у цьому напрямі.

Піролізна рідина наразі використовується в якості заміни дизельного палива, мазутів у печах. Однією з проблем використання подібних палив є забезпечення стабільності показників при зміні якості сировини, що піролізується, та запобігання утворення осадів при зберіганні. Усі ці проблеми можна було б вирішувати за допомогою компаундування з більш багатотоннажними продуктами прогнозованої якості. Такими компонентами, на нашу думку, можуть виступати кам'яновугільна смола коксохімічного походження та продукти її часткової переробки. Утворення нових сумішей коксохімічного виробництва та піролізу супутніх продуктів приносить низку зисків, таких як зниження залежності від традиційних сировинних джерел та зменшення обсягів викидів парникових газів у довкілля.

Для наших досліджень було вибрано зразок коксохімічного компонента палива – смолу кам'яновугільну, що не знаходить застосування для виробництва електродного пеку товарних марок. Визначення показників якості кам'яновугільної смоли здійснювали стандартизованими методами аналізу властивостей кам'яновугільної смоли відповідно до ТУ У 19.1-00190443-100: 2016. Компонентний склад смол визначали хроматографічним методом (методика МВВ УХІН 06.07; АЦП Мета-Хром; хроматограф ЦВЕТ-500М, робочий детектор – ПД). Результати наведено у табл. 1.

Як випливає з наведеної характеристики, смола характеризується високим вмістом води та нерозчинних у хіноліні речовин, що ускладнює її застосування для отримання електродного пеку. До недоліків цієї сировини з точки зору кваліфікованої переробки можна віднести низький вихід оливи при фракціонуванні.

У якості піролізної рідини застосовано рідину з підприємства України, що переробляє гумові відходи (автомобільні шини). Визначення показників якості здійснювали наступними стандартизованими методами аналізу:

– масова частка води за ДСТУ ГОСТ 2477:2021 (ГОСТ 2477-2014) Нафта та нафтопродукти. Метод визначення вмісту води;

– густина за ДСТУ EN ISO 3675:2012 Нафта сира та нафтопродукти рідкі. Метод лабораторного визначення густини ареометром (EN ISO 3675:1998, IDT);

– в'язкість кінематична за ДСТУ ГОСТ 33:2003 (ИСО 3104-94) Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості (ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94), IDT);

– зольність за ДСТУ EN ISO 6245:2012 Нафтопродукти. Метод визначення золи (EN 6245:2002, IDT);

– теплота згоряння за ДСТУ ASTM D4809:2020 (ASTM D4809-18, IDT) Палива рідкі. Метод визначення теплої згоряння рідких вуглеводневих палив у калориметричній бомбі (точний метод).

Результати наведено у табл. 2.

Таблиця 1

## Характеристика компонента палива коксохімічного виробництва

Найменування показника	Числове значення
Густина ( $d_{20}$ ), кг/м <sup>3</sup>	1209,4
Масова частка води, %	14,6
Масова частка речовин, нерозчинних у толуолі, %	12,2
Масова частка речовин, нерозчинних у хіноліні, %	9,2
Масова частка золи, %	0,16
Масова частка фенолів, %	1,5
Масова частка сірки, %	0,55
Вміст механічних домішок, мас. частка, %	0,6
Температура спалаху, °С	132
Умовна в'язкість, град., (80 °С)	5,0
рН водної витяжки	7,5
Температура застигання, °С	+10
<i>Дані хроматографічного аналізу: масові частки компонентів, %</i>	
Сума низькокиплячих ароматичних вуглеводнів	0,57
Інден	1,23
Нафталін	11,11
Тіонафтен	0,22
$\beta$ -метилнафталін	1,24
$\alpha$ -метилнафталін	0,67
Сума диметилнафталінів	1,84
Аценафтилен	0,55
Аценафтен	2,92
Дифеніленоксид	1,95
Флуорен	1,96
Сума неідентифікованих вуглеводнів	0,86
Антрацен + фенантрен	5,49
Сума важких неідентифікованих вуглеводнів	5,64
<i>Масова частка, %, фракцій, що википають у межах, °С</i>	
до 210	3,68
до 235	13,21
до 300	10,12
до 360	11,13
вище за 360 (пек)	61,86

Основною відмінністю піролізної рідини є низький вміст ароматичних компонентів, що визначено хроматографічним аналізом. Отже, така піролізна рідина має іншу спроможність до сольватації дисперсних речовин, ніж ароматичніша кам'яновугільна смола.

Перевірку сумісності двох різних компонентів визначили за наступною методикою. Витримували наважки двох окремих компонентів у термостаті при 60 °С,

потім компоненти переносили в одну ємність і перемішували лопатевою мішалкою за 500 об./хв протягом 30 хв за термостатування. Далі пробу витримували в термостаті за температури 25 °С протягом 6 год. Оцінку сумісності проводили визначенням наявності або відсутності осаду на дні ємності після випробування. Результати експериментів надані в табл. 3.

Таблиця 2

## Зразок смоли піролізного виробництва

Найменування показника	Числове значення
Густина за температури 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	898
Масова частка води, %	0,3
Зольність, %	0,3
Масова частка речовин, нерозчинених в хіноліні, %	4,8
pH водної витяжки, од. pH	7,1
Вязкість кінематична, мм <sup>2</sup> /с	5,8
Теплота згоряння нижча, ккал/кг	9760
Дані хроматографічного аналізу: масові частки компонентів, %	
бензол	2,81
толуол	8,40
м+п ксилол	10,06
інден	3,05
нафталін	0,82
тіонафтен	2,01
β-метилнафталін	0,47
діфеніл	0,82
аценафтен	1,62
аценафтілен	1,19
дифеніленоксид	0,30
флуорен+індол	0,36

Таблиця 3

## Результати тесту на сумісність компонентів сумішевого палива

Вміст компонентів, масова частка, %		Наявність осаду
смола піролізного виробництва	компонент коксохімічного виробництва	
10	90	відсутн.
20	80	відсутн.
30	70	присутн.
40	60	присутн.
50	50	присутн.
60	40	присутн.
70	30	присутн.
80	20	присутн.
90	10	присутн.

Як бачимо з наведених даних, сумісність піролізної рідини та кам'яновугільної смоли досить низька, граничне сумісне розчинення спостерігається при змішуванні 20 % смоли піролізного виробництва та 80 % кам'яновугільної смоли.

Схильність суміші до осадкоутворення може бути охарактеризована коефіцієнтом флокуляції. Чим вищий коефіцієнт флокуляції  $K_f$ , тим більше суміш відповідає грубодиспергованим (суспензованим) системам [6].

Характеристикою стану суміші може слугувати відношення:

$$K_f = V_m / (V_m + x_{\min}), \quad (1)$$

де  $x_{\min}$  – мінімальний об'єм розчинника, який необхідно додати до взятого об'єму рідини ( $V_m$ ), щоб виявити гетерогенність.

Для досліджуваних нами компонентів визначений коефіцієнт флокуляції становить  $70/(70+30) = 0,7$ , що вище за значення для суміші вбирної оливи з ксилолом

[6], та визначає систему як більш схильну до утворення осадів.

Також викликає інтерес перевірити можливість утворення осаду у розглянутому випадку за наявними формулами розрахунку несумісності нафт (API MPMS 12.3) [7].

Об'ємна усадка суміші двох рідин  $S$  ( $m^3$ ), дорівнює:

$$S = 2,69 \times 10^4 \times C \times (100 - C)^{0,819} \times (1/dL - 1/dH)^{2,28}, \quad (2)$$

де  $C$  – об'ємна концентрація легкого компонента (розріджувача) в суміші, %;  $dL$  – густина легкого компонента рідини,  $kg/m^3$ ;  $dH$  – густина важкого компонента рідини,  $kg/m^3$ .

Підставивши значення з табл. 1 і 2 до цієї рівняння (2), отримуємо, що максимальна об'ємна усадка суміші, яка відбувається в нашому випадку завдяки випадінню осаду, має місце за співвідношення легкого і важкого компонентів у рівних частках важкого компонентів у рівних частках.

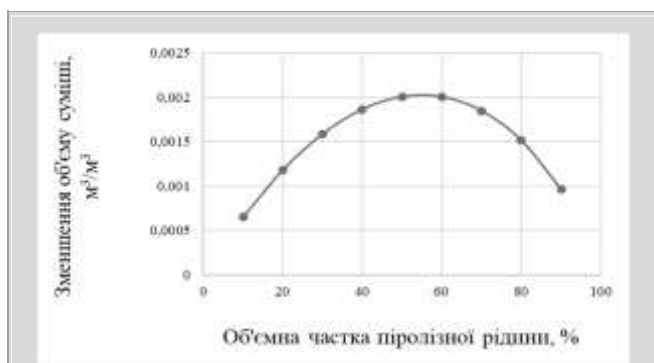


Рис. 1 Розрахункове зменшення об'єму суміші кам'яновугільної та піролізної рідин за формулою API MPMS 12.3

Незастосовність цієї формули свідчить про інший механізм сольватації кам'яновугільної та піролізної рідин. Кам'яновугільна смола є складною дисперсною системою, у котрій колоїдні частинки складаються з високомолекулярних сполук – частинок, що не розчиняються в хіноліні й толуолі, які оточені поверхневими шарами переважно високомолекулярних сполук і численних молекулярних утворень. У піролізній рідині також містяться частинки нерозчинних у хіноліні та різні піролітичні включення дисперсного характеру, оточені високомолекулярними сполуками, але вже іншого складу, ніж кам'яновугільні продукти. Під час змішування, залежно від вуглеводневого складу утвореної суміші, дисперсні частинки перебувають або в колоїдно-диспергованому стані, або утворюють справжні розчини, або випадають у вигляді осаду. Між розчиною речовиною і розчинником встановлюються міжмолекулярні зв'язки, які мають різну силу. При виникненні хімічних зв'язків утворюються міцніші

комплекси, за типом кислотно-основних зв'язків або водневих. Слабкіші міжмолекулярні зв'язки зумовлені електростатичною взаємодією, що спричинюється орієнтаційними, індукційними та дисперсійними силами. Внесок цих факторів у сольватацію різний, але найчастіше вона характеризується слабшими міжмолекулярними зв'язками.

За аналогією з нафтовими дисперсними системами можна припустити, що саме присутність ароматичних вуглеводнів, вища за певне порогове значення, дає змогу утворюватися стабільним стійким тонкодисперсним системам, або навіть істинним розчинам. З підвищенням вмісту аліфатичної складової в дисперсійному середовищі, що утворюється під час змішування, відбувається укрупнення окремих частинок, поява асоціатів і утворення нестійкої системи, внаслідок чого і відбувається утворення осаду.

### Висновки

1. Встановлено, що граничне сумісне розчинення смоли піролізного виробництва та кам'яновугільної смоли спостерігається при змішуванні відповідно 20 та 80 % цих компонентів. Досить низький вміст піролізної рідини насправді є обнадійливим з урахуванням співставлення об'ємів виробництва компонентів суміші.

2. Незважаючи на досить низьку встановлену сумісність речовин, їх об'єднує принципово однаковий механізм утворення, а саме піролітичний спосіб одержання. Тому подальші дослідження доцільно спрямувати на внесення до суміші третього компоненту для підвищення стабільності утвореної системи.

### Бібліографічний список

1. Аксьонов А.Ф. *Авіаційні палива, мастильні матеріали та спеціальні рідини* / О.Ф. Аксьонов. – М.: Транспорт, 1970. – 256 с.
2. Zander M. *Aspects of coal tar chemistry/a review* / M. Zander // *Polycyclic Aromatic Compounds*. – 1995. – №. – P.209–221. DOI: 10.1080/10406639508009625.
3. Харлампович Г.Д. *Технологія коксохімічного виробництва*/Г.Д. Харлампович, А.А. Кауфман. – М.: Металургія, 1995. – 384 с.
4. Ковальов О.Т. *Наукові основи та технологія переробки висококиплячих фракцій кам'яновугільної смоли з одержанням поліциклічних вуглеводнів* / О.Т. Ковальов. – Харків: Контраст, 2001. – 216 с.
5. Cheshko F.F. *Evaluation method of the granulometric composition of quinoline insoluble components of coal tar and pitch* / F.F. Cheshko, E.T. Kovalev, A.Yu. Martynova // *Petroleum and Coal*. – 2019. – №61(6). – P. 1337–1342.
6. Банніков А.Л. *Оцінка утворення осаду, сумісності та ставлення до розчинників вбирних олів у аспекті*

експлуатаційних властивостей / А.Л. Банніков, К.О. Дорошенко // Вуглехімічний журнал. – 2023. – № 4. – С. 11–18. DOI: 10.31081/1681-309X-2023-0-4-11-18<sub>2</sub>

7. API MPMS 12.3. Manual of Petroleum Measurement Standards Chapter 12 – Calculation of Petroleum

Quantities / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://standards.globalspec.com/std/1025136/API%20MPMS%2012.3>.

Рукопис надійшов до редакції 04.02.2024 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-2-43-48

Specialty 161. U.D.C. 662.749.3

## COMPATIBILITY OF COAL TAR DERIVATIVES WHEN COMPOUNDED WITH INDUSTRIAL WASTE PYROLYSIS PRODUCTS

© К.О. Doroshenko, V.V. Bagrova (State Enterprise “Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)”, 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine), V.V. Savchenko, T.M. Kedun (National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine)

*The article shows that ensuring energy security requires an integrated approach, including the search for and implementation of new sources of boiler fuel. Coke production and pyrolysis of coal coking by-products are among the promising areas that can balance the requirements of energy efficiency and environmental sustainability and can play a key role in ensuring a sustainable energy future for Ukraine.*

*It has been demonstrated that intermediate products obtained in the process of coke production represent a promising source of furnace fuel. The development of new formulations allows not only to increase energy efficiency but also to reduce the negative impact on the environment. The pyrolysis of secondary resources opens up opportunities for expanding energy sources, which is becoming a key aspect of ensuring the energy security of the state.*

*Relevant studies are highlighted. A sample of coal tar, which is not used for the production of electrode pitch grades in coke production, and pyrolysis liquid formed in the process of recycling rubber car tyres were taken for their analysis. The compatibility of these materials was assessed based on the presence or absence of sediment at the bottom of the container after thermostating. The results showed that the compatibility of pyrolysis fluid and coal tar is quite low, with the maximum co-dissolution observed when mixing 20 % pyrolysis tar and 80 % coal tar. The flocculation coefficient was determined to be 0.7 units. This characterises the system as more prone to sedimentation. The inapplicability of the formula for calculating oil incompatibility (API MPMS 12.3) indicates a different mechanism of solvation of coal and pyrolysis resins than that of petroleum materials.*

Keywords: coal tar, boiler fuel, quinoline insoluble substances, pyrolysis liquid, compatibility, solvation.

Corresponding author T.M. Kedun, e-mail: [tatanakedun07@gmail.com](mailto:tatanakedun07@gmail.com)

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-2-48-56

Спеціальність 161. УДК 662.74.001.24(07)

## ПРИЗНАЧЕННЯ, МОДИФІКАЦІЇ І ЕКСПЛУАТАЦІЯ РЕЗЕРВУАРНОГО ОБЛАДНАННЯ ХІМІЧНИХ ЦЕХІВ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

© Є.І. Кудрявцев<sup>1</sup>, Л.О. Казак<sup>2</sup>

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «ДЕРЖАВНИЙ ІНСТИТУТ ПО ПРОЕКТУВАННЮ ПІДПРИЄМСТВ КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ» (ДП «ГИПРОКОКС»), вул. Сумська, 60, м. Харків, 61002, Україна

<sup>1</sup> Кудрявцев Євген Ігоревич, головний технолог хімічного відділу (ХВ), e-mail: [jonnykvn1979@gmail.com](mailto:jonnykvn1979@gmail.com)

<sup>2</sup> Казак Людмила Олексіївна, нач. ХВ, e-mail: [ludmila.kazak950@gmail.com](mailto:ludmila.kazak950@gmail.com)

У статті наведено огляд резервуарного обладнання, яке застосовується в хімічних цехах коксохімічного виробництва. Проаналізовано переваги металевого сучасного ємнісного обладнання та можливість його тривалої експлуатації у сучасних умовах. Висвітлено основні принципи вибору при проєк-

туванні типу та матеріалів ємнісного та супутнього обладнання, до котрого належать нагрівальні апарати, насосне обладнання, різні типи мішалок, зміювики, пристрої для вимірювання рівня, тиску та температури, дихальні, гідравлічні, запобіжні та аварійні клапани, тощо. Зокрема об'єм, матеріал, товщина стінок і конструкція днищ та дахів ємнісного обладнання залежить не лише від технологічних особливостей проєктованого процесу, у котрому воно застосовується, а й від таких чинників, як сейсмічність району установки, природні умови, наявні промислові майданчики та ін. Надано інформацію щодо сучасних вимог до конструктивних особливостей ємнісного супутнього обладнання, висвітлено переваги різних конструкційних особливостей. Наведено найсучасніші та прогресивніші особливості застосовуваних матеріалів, принципи проєктування систем обігріву ємностей, тощо. Надано узагальнену схему класифікації ємнісного обладнання.

Сформульовано основні вимоги до сучасного ємнісного обладнання різного технологічного призначення: надійність та міцність конструкції, обумовлені вибором технічних рішень та матеріалів, стійких до дії компонентів продуктів, що присутні в цьому обладнанні.

Наведено приклади запроєктованого та встановленого обладнання з використанням різних видів сталей. Надано стислу інформацію щодо останніх розробок ДП "ГИПРОКОКС", що становлять інтерес для застосування на коксохімічних виробництвах з урахуванням позитивного досвіду експлуатації, оригінальності та ефективності технічних рішень, специфічних особливостей конкретних підприємств.

Ключові слова: коксохімічне виробництво, проєктування, ємнісне обладнання, резервуар, збірник, підігрівач, механізований освітлювач, матеріал, обігрів, експлуатація.

Автор для листування Є.І. Кудрявцев, e-mail: [jonnykvn1979@gmail.com](mailto:jonnykvn1979@gmail.com)

\*\*\*\*\*

## Сучасне ємнісне обладнання

Усі хімічні цехи коксохімічних виробництв (КХВ) оснащені ємнісним обладнанням. До нього відносяться різні збірники, резервуари та відстійники (рис. 1-6), які відрізняються за формою, габаритними розмірами та конструкцією [1]. Вони призначені для зберігання хімічних рідин або використовуються для забезпечення здійснення технологічних операцій. Сучасні реалії висувають до цього обладнання підвищені вимоги. Характерними особливостями сучасного ємнісного обладнання є стійкість до хімічно агресивних речовин та рідин, підвищена міцність конструкції в порівнянні з попередніми аналогами, надійність, можливість інтенсивного використання без втрат технологічних характеристик. З метою забезпечення функціональності ємнісного обладнання воно оснащується різними внутрішніми та зовнішніми пристроями. До них відносяться нагрівальні апарати, насосне обладнання, різні типи мішалок, зміювики, пристрої для вимірювання рівня, тиску та температури, дихальні, гідравлічні, запобіжні та аварійні клапани. Для зручності експлуатації ємності можуть бути обладнані сходами, обслуговувальними майданчиками, системами вентилів, пристроями для кріплення теплоізоляції. Залежно від цільового використання, а також сейсмічності району установки, підбирається об'єм, матеріал, товщина стінок і конструкція днищ та дахів ємнісного обладнання.

Розрізняють плоскі, плоскі подвійні, плоскі похилі, конічні та еліптичні форми днищ ємностей. Залежно від технологічних процесів, в яких використовується ємнісне обладнання, розраховується та приймається товщина стінок та форма днищ. У горизонтальних збірниках часто використовується еліптичне днище, яке відрізняється підвищеною міцністю. Дахи ємностей можуть бути еліптичними, конічними, плоскими та похилими. При необхідності дахи укріплюються балками. Балки можуть розташовуватись як на внутрішній поверхні даху, так і на зовнішній.

Приклади ємнісного обладнання з різними видами дахів та днищ представлені на рисунках 1-4.

Згідно з вимогами ДСТУ Б В.2.6-183:2011 «Резервуари вертикальні циліндричні сталеві для нафти та нафтопродуктів. Загальні технічні умови» [2], який використовується для проєктування резервуарного обладнання в цехах КХВ, цей вид ємнісного обладнання, об'ємом від 100 м<sup>3</sup> повинен мати не менше ніж два люки, які забезпечують вихід на днище резервуару і не менше ніж два люки у даху.

Для виробництва ємнісного обладнання використовуються різні марки сталей. В основному це високоякісна вуглецева або нержавіюча сталь. При виборі матеріалу враховується, з якими середовищами контактуватиме корпус ємності, а також тиск, що діятиме на стінки і днище, технологічні вимоги та кліматичні умови району його розміщення.



Рис. 1 Вертикальний збірник з конічним днищем



Рис. 2 Резервуар з конічним днищем



Рис. 3 Вертикальний збірник з еліптичним дахом, конічним днищем та зовнішнім підігрівачем

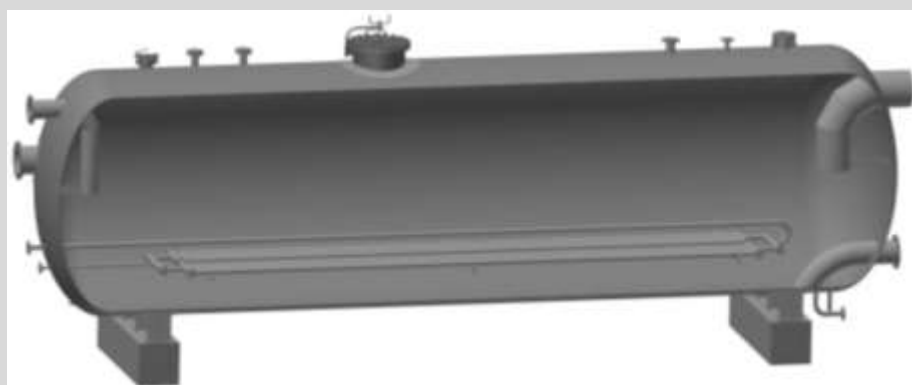


Рис. 4 Горизонтальний збірник з внутрішнім підігрівачем

В обладнанні, задіяному в певних технологічних процесах, для підтримання заданої температури встановлюються системи підігріву у вигляді парових змійовиків (підігрівачів) або електрообігріву. Підігрівачі мають безліч видів конструкцій, що можуть бути стаціонарними та такими, що можуть вийматися. При певній довжині циліндричної частини горизонтальних збірників, нерідко застосовується установка двох підігрівачів, що можуть вийматися. Це забезпечує зручність обслуговування, ремонту, а також компактність ємнісного парку.

У сучасному ємнісному обладнанні, що використовується в проектах ДП «ГИПРОКОКС», як матеріал

конструкції підігрівачів застосовується нержавіюча сталь, яка характеризується стійкістю до агресивних речовин та корозії, а також забезпечує тривалий термін експлуатації підігрівачів. Найсучаснішим прогресивним напрямком в системах обігріву ємностей є електричний обігрів. Існують дві системи електричного обігріву ємнісного обладнання:

– система зовнішнього обігріву на основі стрічкових нагрівачів, нагрівальних кабелів або панелей, що монтується на стінках корпусу обладнання під шаром теплової ізоляції (рис. 7);

– система внутрішнього обігріву на основі врізних або занурювальних нагрівачів (рис. 8, 9).



Рис. 5 Відстійник



Рис. 6 Резервуар



Рис. 7 Зовнішній електрообігрів днища

Електрообігрів обладнання за допомогою кабелю захищає вміст ємностей від замерзання, компенсує втрату тепла та забезпечує умови для стартового розігріву. Повноцінний обігрів здатний забезпечити тільки кабель – резистивний або саморегульований. Резистивний кабель вважається надійнішим і довговічнішим, має постійну потужність та не залежить від коливань температури повітря. Саморегульований кабель є найбільш практичним варіантом: служить довше та економічно витрачає електроенергію за рахунок виділення тепла виключно, коли в цьому є потреба. Так, при зниженні температури докілька він підвищує потужність, а при підвищенні – знижує.

Нагрівальні стрічки та кабелі призначені для розміщення на зовнішній поверхні об'єкта, з метою обігріву та компенсації теплових втрат його вмісту. Нагрів стрічок і кабелів відбувається в процесі проходження через них електричного струму. Вироби дуже гнучкі, легко монтуються на опуклій поверхні будь-якого ємнісного обладнання.

Система зовнішнього обігріву використовується, як правило, для підтримки порівняно невисоких температур у наземних ємностях. Системи внутрішнього обігріву призначені для внутрішнього розігріву ємностей, що відносяться до категорії підвищеної пожежної небезпеки.

Розігрів нагрівальних елементів (рис. 8), вміщених всередину обігрівального середовища, відбувається внаслідок проходження через них електричного струму. Нагрівачі розраховані на підключення до електромережі 220 або 380 В (залежить від модифікації) і мають ресурс у 15000 годин.

Система внутрішнього обігріву універсальна, тобто застосовується для будь-якого типу ємностей, і дозволяє не лише підтримувати задану температуру згідно продукту, але й здійснювати інтенсивний розігрів. Система внутрішнього обігріву, що використовує нагрівачі, має незаперечні переваги, зокрема дозволяє здійснювати швидко та легко заміну нагрівальних елементів без спорожнення ємності та демонтажу теплової ізоляції.

Сучасні ємності, що застосовуються у проєктах ДП «ГИПРОКОКС» для цехів уловлювання та біохімічних установок коксохімічного виробництва, розподіляються за призначенням та геометричними параметрами (рис. 11).



Рис. 8 Внутрішній нагрівач



Рис. 9 Внутрішній електрообігрів днища

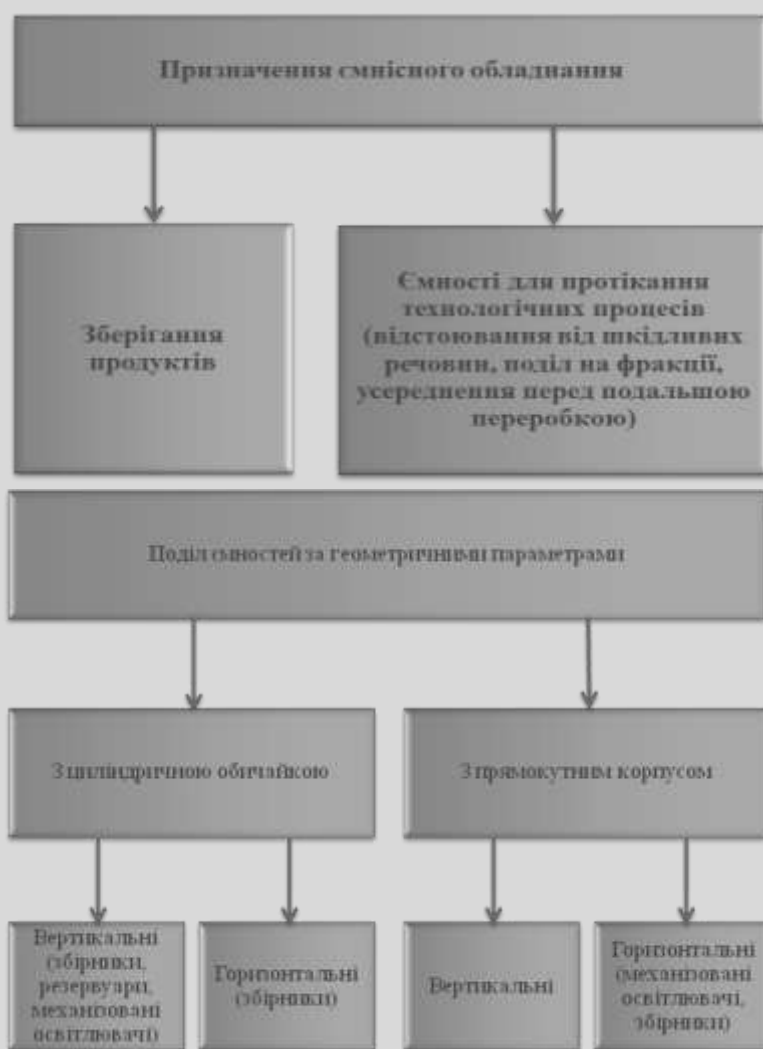


Рис. 11 Класифікація смісного обладнання

Нижче наведено останні розробки ДП "ГИПРОКОКС", що становлять інтерес для застосування на КХВ з урахуванням позитивного досвіду експлуатації, оригінальності технічних рішень, специфіки окремих підприємств.

### Нове нестандартизоване обладнання, виконане ДП "ГИПРОКОКС" для вітчизняних та зарубіжних заводів

#### 1. Для одного з підприємств України

Цех очищення коксового газу від сірководню. Установа утилізації відпрацьованого розчину. Вузол подачі в шихту.

Був виконаний збірник об'ємом 80 м<sup>3</sup>, призначений для прийому та подачі відпрацьованого розчину в шихту.

Геометричні розміри збірника (нестандартні):

- ширина – 4200 мм;
- довжина – 8000 мм;
- висота – 2400-2450 мм.

Збірник прямокутного перетину з похилим дахом і похилим пласким днищем. Встановлюється на суцільній похилій бетонній основі, закріплюється анкерними болтами і засипається землею (заглиблений на 1,0 м від даху). Усередині збірника встановлюється підігрівач. Збірник обладнаний штуцером гідростатичного зонда глибини для вимірювання та сигналізації верхнього та нижнього рівня рідини. Корпус збірника виготовлений із нержавіючої сталі 12Х18Н10Т (європейський аналог – Х6СrNiTi 18-10).

#### 2. Для однієї з закордонних компаній (Бразилія)

Механізований освітлювач для відстоювання надсмольної води об'ємом 130 м<sup>3</sup>:

- ширина – 2250 мм;
- довжина – 18500 мм;
- висота – 4150 мм.

Освітлювач є прямокутною ємністю з похилим дахом і пласким днищем. Частина днища, що не спирається на фундамент, відігнута по радіусу та утворює похилу частину. Освітлювач встановлюється на пласку тверду основу та закріплюється анкерними болтами. Паралельно першому освітлювачу встановлюється другий аналогічний. Між собою, для стійкості, вони скріплюються балками.

По ширині освітлювача, для подачі фусів в бункер, встановлюється один скребковий транспортер. Внутрішня поверхня освітлювача – дах, стіни корпусу (ділянка висотою 1,5 м від верху) балки та інші внутрішні пристрої захищаються лакофарбовим антикорозійним покриттям.

#### 3. За завданням іноземної компанії (Люксембург)

При будівництві об'єктів цеху уловлювання для установаки відділення смоли було виконано багато одиниць ємнісного обладнання, зокрема:

**3.1** Резервуар об'ємом 400 м<sup>3</sup>, призначений для зберігання кам'яновугільної смоли:

- діаметр – 8000 мм;
- висота циліндричної частини – 7280 мм;
- висота днища – 3820 мм.

Дах резервуару – конічний самонесучий без ребер жорсткості, кут підйому даху 15°. Відсутність ребер жорсткості, як із зовнішнього так із внутрішнього боку, створює зручності нанесення захисних антикорозійних покриттів і не створює умови для накопичення агресивних речовин на даху. Стінка резервуару циліндрична. У нижній частині до стінки приварене опорне кільце з ребрами жорсткості та отворами під фундаментні болти для встановлення на кільцевий фундамент.

Днище конічне з кутом при вершині 90°. Зовні, на днищі резервуару, встановлюється змійовиковий підігрівач робочою поверхнею 36 м<sup>2</sup>. Обігрів здійснюється водяною парою. Підігрівач виконаний із нержавіючої сталі.

Корпус резервуара виготовлений з низьколегованої конструкційної сталі 17ГС (європейський аналог – Fe510). Резервуар обладнаний люками DN 800 мм для зручності обслуговування, необхідними технологічними штуцерами та штуцерами для встановлення контрольно-вимірювальних приладів (КВП). По всій висоті циліндричної обичайки встановлено штуцери для відбору проб.

Внутрішня поверхня резервуару (дах, стінка та днище) захищені лакофарбовим антикорозійним покриттям.

**3.2** Резервуар об'ємом 251 м<sup>3</sup>, призначений для зберігання надлишкової надсмольної (аміачної) води:

- діаметр – 6500 мм;
- висота – 7550 мм.

Дах резервуару – конічний самонесучий без ребер жорсткості, кут підйому даху 15°. Стінка резервуару циліндрична. Днище резервуару виконано подвійним. Конструкція днища вирішена, виходячи з умов установаки резервуара на суцільну тверду основу. Нижнє днище виконано пласким, верхнє – похилим у бік виходу продукту. Для зміцнення верхнього днища під ним встановлені балки.

Усередині резервуару, для обігріву днища, встановлений змійовиковий підігрівач робочою поверхнею 15 м<sup>2</sup>. Обігрів здійснюється водяною парою. Підігрівач виконаний із нержавіючої сталі.

Резервуар виготовлений з низьколегованої конструкційної 17ГС (європейський аналог – Fe510). Резервуар обладнаний люками DN 800 для зручності обслуговування, необхідними технологічними штуцерами та штуцерами для встановлення КВП.

Внутрішня поверхня резервуару (дах, стінка та днище) захищені лакофарбовим антикорозійним покриттям.

**3.3** Проміжний збірник смоли об'ємом 15 м<sup>3</sup> (рис.12), призначений для прийому та зберігання кам'яновугільної смоли:

- діаметр – 1500 мм;
- висота – 9100 мм.

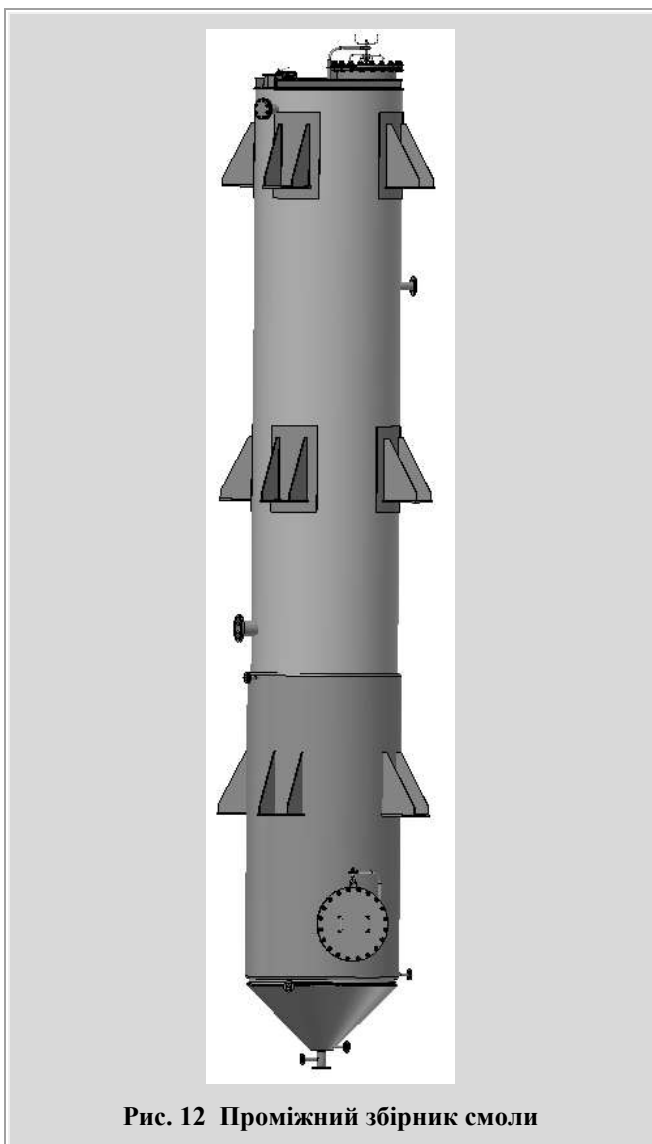


Рис. 12 Проміжний збірник смоли

Дах збірника плоский, укріплений балками. Стінка збірника циліндрична. Днище конічне з кутом при вершині 90°. Для зменшення навантаження на нижню час-

тину збірника, більш рівномірного її розподілення та збереження стійкості, на збірнику встановлено три ряди опор, по чотири опори у ряду. Відстань між опорами з даху являє собою Н1=1000 мм, Н2=4200 мм, Н3 = 7400 мм. Опори у плані розташовані одна під одною. Збірник встановлюється на перекритті етажерки та кріпиться до неї болтами.

Зовні, на днищі збірника і в нижній частині циліндричної стінки, встановлюються змійовикові підігрівачі  $F_{\text{дн}} = 2,6 \text{ м}^2$ ,  $F_{\text{ст}} = 4,7 \text{ м}^2$ . Підігрівачі виготовлені з нержавіючої сталі. Збірник обладнаний люками DN 600 для зручності обслуговування, необхідними технологічними штуцерами та штуцерами для встановлення КВП.

Корпус збірника виготовлено з низьколегованої конструкційної 17ГС (європейський аналог – Fe510).

#### 4. Ємнісне обладнання для інших коксохімічних заводів

**4.1** Резервуар об'ємом 700 м<sup>3</sup>, призначений для зберігання надлишкової надсмольної (аміачної) води:

- діаметр – 10430 мм;
- висота – 8810 мм.

Дах резервуару конічний з ухилом 1:10. Для зручності монтажу дах запроєктований з 10-ти щитів трикутного обрису, що спираються при монтажі на центральне кільце і стінку резервуару. Тримальні елементи щитів прийняті з гнutoго профілю П-подібного перерзину, приварених із зовнішнього боку даху. Стінка резервуару циліндрична. Днище виконано за умови встановлення на суцільну тверду основу.

Резервуар обладнаний двома люками DN 800 на даху та двома люками DN 1000 у стінці для зручності обслуговування, необхідними технологічними штуцерами та штуцерами для встановлення КВП.

Для покращення відстоювання надсмольної води від смоли, резервуар обладнаний внутрішніми пристроями, котрі складаються з:

- центральної труби з конічним розтрубом внизу;
- кільцевого переливного лотка.

Дах, балки, арматурні щити даху та два верхні пояси стінки резервуару виготовлені з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т (європейський аналог – Х6СrNiTi 18-10). Інші пояси стінки, днище резервуару та внутрішні пристрої виготовлені зі вуглецевої сталі СтЗсп5 для зварних конструкцій.

**4.2** Освітлювач механізований об'ємом 380 м<sup>3</sup>, (рис.13) призначений для відстоювання кам'яновугільної смоли від надсмольної води та фусів [3].

Освітлювач є прямокутною ємністю з похилим дахом і плоским днищем. Частина днища, що не спирається на фундамент, відігнута по радіусу та утворює похилу частину. Освітлювач встановлюється на суцільній твердій основі, похила частина днища додатково

спирається на опору. В середині освітлювача встановлено механічне обладнання, призначене для видалення фусів з ванни освітлювача та подачі їх по похилому днищу в бункери, а також для підтримки заданого рівня смоли в нижній частині ванни освітлювача та виведення її з освітлювача. Освітлювач обладнаний необхідними технологічними штуцерами, штуцерами для КВП, люками DN 600, замірним люком DN 150, підігрівачами бункерів. В нових освітлювачах для зручності монтажу та ремонту механічного обладнання в торці встановлено два прямокутні люки розміром 1860×2000 мм. Також передбачена шафа, що обігривається, зі штуцерами всередині для відбору проб, яка розташована на бічній стінці механізованого освітлювача.



Рис. 13 Освітлювач механізований

В верхній частині освітлювача над бункерами передбачені зйомні панелі. Для покращення виробничої санітарії та надійної роботи регулятор рівня встановлений всередині освітлювача. По днищу освітлювача проходять два скребкові транспортери для видалення по похилому днищу фусів, що осіли в бункері. Електричні приводи транспортерів встановлюються на даху освітлювача на спеціальних площадках.

Для запобігання охолодженню смоли над днищем освітлювача, останнє виконано подвійним і обігривається надсмольною водою, що виходить з освітлювача. Внутрішній простір днища сполучається з кишенею для надсмольної води за допомогою двох бокових та одного центрального перетічних каналів. Внутрішня порожнина днища розділена перегородками на окремі ходи.

Дах освітлювача, верхня частина стіни та балки даху виготовлені з низьколегованої конструкційної сталі 09Г2С (європейський аналог – S355), інші пояси стінки, днища освітлювача та внутрішні пристрої виготовлені із вуглецевої сталі СтЗсп5 для зварних конструкцій.

В останніх розробках ДП «ГИПРОКОКС» є механізовані освітлювачі різної ємності, в тому числі і об'ємом 500 м<sup>3</sup>.

## Висновки

1. До основних переваг розробленого ДП «ГИПРОКОКС» ємнісного обладнання різного технологічного призначення відносяться його тривалий термін служби, надійність та міцність конструкції, обумовлені вибором технічних рішень, а також вибором (за погодженням із Замовником) матеріалів, стійких до дії компонентів продуктів, що перебувають в цьому обладнанні. Це нержавіючі сталі та сталі спеціальні низьколеговані конструкційні, які ще наприкінці 20-го століття були гостродефіцитними, а нині є доступними на ринку.

2. Наступним фактором, що забезпечує переваги в експлуатації такого обладнання, є оснащення додатковими пристроями обслуговування (люками, лючками, приладами АСУТП).

3. Широкий діапазон конструктивних рішень щодо внутрішнього оснащення ємнісного обладнання та його зовнішній дизайн також відрізняє нинішні розробки ДП «ГИПРОКОКС» від попередніх.

4. Запропоновані розробки забезпечують можливість вибору габаритів обладнання, його інтеграції в діючі технологічні схеми, встановлення в наявні виробничі площі, скорочення (за необхідності) витрат дефіцитних засобів виробництва (наприклад, пари водяної) шляхом заміни системи обігріву на електричну.

5. Ємнісне обладнання розробляється конструкторами ДП «ГИПРОКОКС» з можливістю комплектації його пристроями обігріву, кріпленням теплової ізоляції та пристроями, що забезпечують безпеку експлуатації обладнання: клапани дихальні, клапани аварійні, а також клапани гідравлічні, які запобігають викидам шкідливих парогазових компонентів у довкілля.

## Бібліографічний список

1. Довідник коксохіміка. Т. 3. Уловлювання та переробка хімічних продуктів коксування. [Під заг. ред. д.т.н. Ковальова Є.Т.]. – Харків: Видавничий Дім «ІНЖЕК», 2009. – 432 с.

2. ДСТУ Б В.2.6-183:2011 Резервуари вертикальні циліндричні сталеві для нафти та нафтопродуктів. Загальні технічні умови (ГОСТ 31385-2008, NEQ). – К.: Мінрегіон України, 2012. – 50 с.

3. Башлай З.І. Обладнання цехів уловлювання та переробки продуктів коксування / З.І. Башлай, Є.Л. Волков, Я.Л. Горелік, Л.М. Коваленко, Л.Б. Любімова, В.П. Сибірско, Т.О. Суботіна. – М.: Металургія, 1992. – 255 с.

Рукопис надійшов до редакції 27.11.2023

**PURPOSE, MODIFICATION AND OPERATION OF CAPACITIVE EQUIPMENT OF BY-PRODUCT PLANTS OF COKE PRODUCTION**

© **Ye.I. Kudriavtsev, L.O. Kazak** (STATE ENTERPRISE "STATE INSTITUTE FOR DESIGNING ENTERPRISES OF COKE OVEN AND BY-PRODUCT PLANTS" (SE "GIPROKOKS"), 61002, 60 Sumska str., Kharkiv, Ukraine)

*The article presents an overview of capacitive equipment used in chemical shops of coke production. The advantages of metal modern capacitive equipment and the possibility of its long-term operation in present conditions are analysed. The basic principles are highlighted of selection when designing the type and materials of tanks and related equipment, which include heating devices, pumping equipment, various types of stirrers, coils, level, pressure and temperature measuring devices, breathing, hydraulic, safety and emergency valves, etc. In particular, the volume, material, wall thickness, and design of the bottoms and roofs of capacitive equipment depends not only on the technological features of the designed process in which it is used, but also on such factors as seismicity of the installation area, natural conditions, available industrial sites, etc. Information on modern requirements for the design features of capacitive flow-through equipment is provided, and the advantages of various design features are highlighted. The most modern and progressive features of the materials used, the principles of designing tank heating systems, etc. are presented. A generalised classification scheme for capacitive equipment is provided. The main requirements for modern capacitive equipment for various technological purposes are formulated: reliability and structural strength, due to the choice of technical solutions and materials resistant to the effects of product components present in this equipment. Examples of designed and installed equipment using different types of steel are given. Brief information is provided on the latest developments of SE "GIPROKOKS" that are of interest for use in coke production, taking into account the positive experience of operation, originality and efficiency of technical solutions, and specific features of particular enterprises.*

Keywords: coke production, design, capacitive equipment, tank, collector, heater, mechanised illuminator, material, heating, operation.

Corresponding author Ye.I. Kudriavtsev, e-mail: [jonnykvn1979@gmail.com](mailto:jonnykvn1979@gmail.com)



Вуглехімічний журнал видається з 1993 р.

ДП «УХІН» зареєстровано суб'єктом у сфері друкованих медіа Рішенням № 1389  
Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення  
(протокол № 27 від 16.11.2023 р.)  
Ідентифікатор медіа R30-01930

Друкується згідно з рекомендацією вченої ради ДП «УХІН»,  
протокол № 1 від 05.02.2024 р.

Відповідальний за випуск Чешко Ф. Ф.

Набір тексту та макет Званчук-Малік В.Г.

Ціна договірна

Підписано до друку 25.05.2024 р. Формат 60×84/8.

Папір офсетний. Гарнітура Таймс. Друк офсетний.

Облік.-видавн. арк. 6,49. Умовн. друк. арк. 6,51. Наклад 150 прим. Зам. № 24-42

Адреса редакції: ДП «УХІН», вул. Весніна, 7, Харків, 61023, Україна.  
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців і  
розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 6879 від 21.08.2019 р.

Тел., факс: (057) 704-1323,

e-mail: [post@ukhin.org.ua](mailto:post@ukhin.org.ua)



УХІН