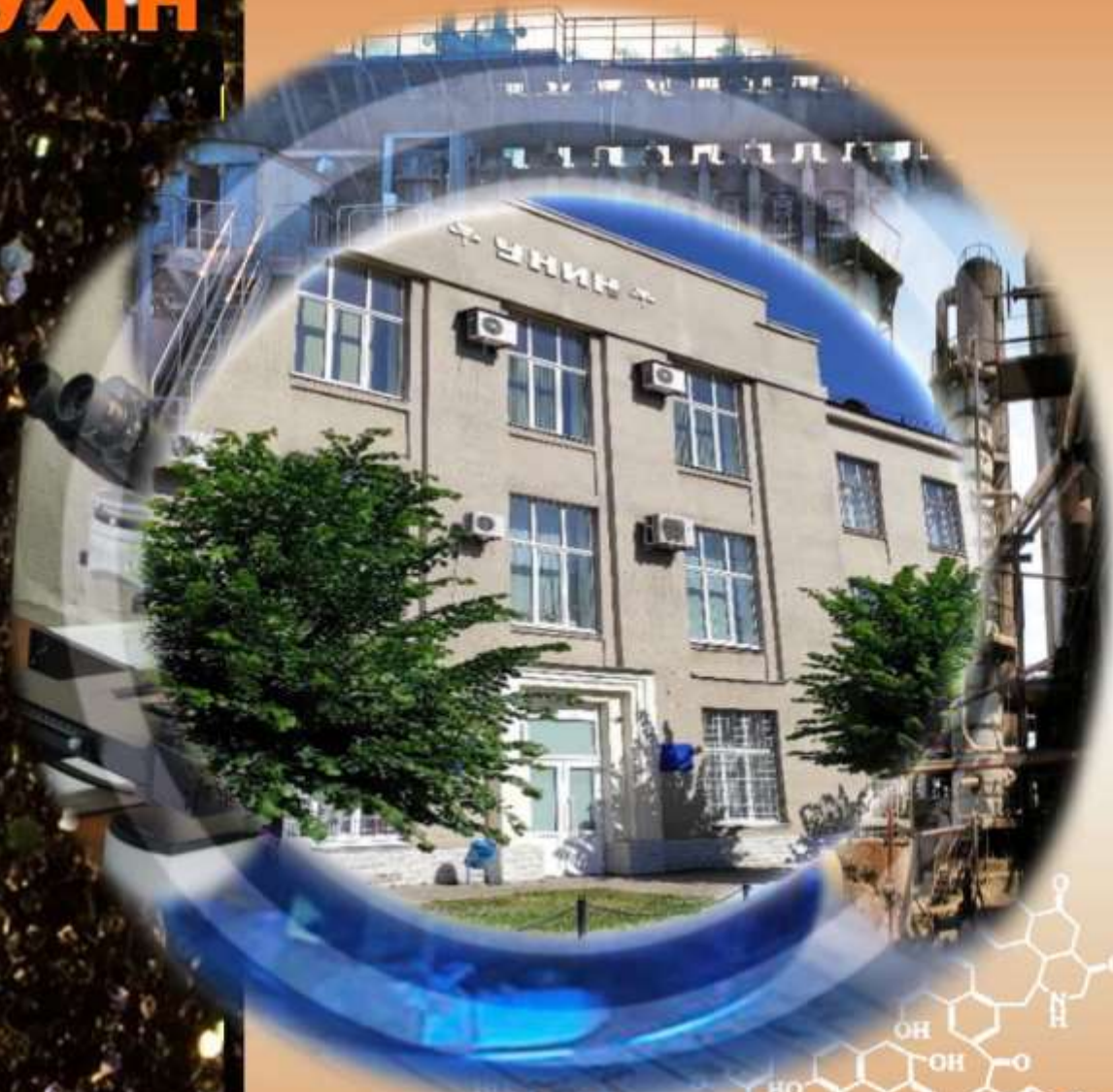




ISSN 1681-309X

ВуглеХімічний журнал



3

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, відп. секретар (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. Мянєвські (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, доц., к.т.н. 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

3

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.

- Мірошніченко Д.В., Коваль В.В., Шульга І.В., Ситник О.В., Луценко Ю.В., Кравченко С.О. Десна Н.А.* Розробка оптимальних складів вугільних шихт для трембування. повідомлення 1. дослідження сировини щодо можливості її використання в трембованих шихтах 3
- Кизим М.О., Хаустова В.Є., Котляров Є.І. Шульга І.В.* Розвиток ресурсозберігаючих технологій металургійного виробництва на основі українського вугілля 14
- Когтін А.А.* Сухе гасіння коксу: утилізація надлишкового циркулюючого газу 22
- Банніков Л.П. Савченко В.В.* Хімічні властивості та характеристики поверхневої активності гумінової кислоти з бурого вугілля 28
- Соснова О.Б., Коваль О.М., Григор'єва В.Д.* Міжлабораторні порівняльні випробування як спосіб оцінки технічної компетентності вимірювальних лабораторій 35

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-3-1-40

Journal of Coal Chemistry

3

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., Koval V.V., Shulga I.V., Sytnyk O.V., Lutsenko Yu.V., Kravchenko S.O., Desna N.A.** Development of optimal compositions of coal blends for tamping. report 1. the research of raw materials for the possibility of their use in tamped charges 3
- Kyzym M.O., Haustova V.E., Kotlyarov E.I., Shulga I.V.** Development of resource-saving technologies of metallurgical production on the basis of ukrainian coal 14
- Kogtin A.A.** Coke dry quenching: utilisation of excess circulating gas 22
- Bannikov L.P., Savchenko V.V.** Chemical properties and surfactant characteristics of humic acid from lignite 28
- Sosnova O.B., Koval O.M., Hryhoryeva V.D.** Interlaboratory comparative tests as a way to assess the technical competence of measuring laboratories 35

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-3-1-40

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

РОЗРОБКА ОПТИМАЛЬНИХ СКЛАДІВ ВУГІЛЬНИХ ШИХТ ДЛЯ ТРАМБУВАННЯ. ПОВІДОМЛЕННЯ 1. ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИНИ ЩОДО МОЖЛИВОСТІ ЇЇ ВИКОРИСТАННЯ В ТРАМБОВАНИХ ШИХТАХ© Д.В. Мірошніченко¹*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*В.В. Коваль², І.В. Шульга³, О.В. Ситник⁴, Ю.В. Луценко⁵*ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна*С.О. Кравченко⁶*ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «ДЕРЖАВНИЙ ІНСТИТУТ ПО ПРОЄКТУВАННЮ ПІДПРИЄМСТВ КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ» (ДП «ГИПРОКОКС»), вул. Сумська, 60, м. Харків, 61002, Україна*Н.А. Десна⁷*Державний університет економіки і технологій, Дніпропетровська область, м. Кривий Ріг, вул. Медична, 16, 50005, Україна*¹ Мірошніченко Денис Вікторович, докт. техн. наук, проф., зав. кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: dvmir79@gmail.com² Коваль Валентин Валерійович, PhD, в.о. ст. наук. співр. вугільного відділу (ВО), e-mail: kovalen79@gmail.com³ Шульга Ігор Володимирович, к.т.н., доц., с.н.с., зав. коксового відділу (КО), e-mail: ko@ukhin.org.ua⁴ Ситник Олексій Володимирович, к.т.н., ст. досл., провідн. наук. співр. КО, e-mail: aleksejsytnik48@gmail.com⁵ Луценко Юрій Володимирович, к.т.н., доц., зав. ВО, e-mail: yuvlutsenko@gmail.com⁶ Кравченко Сергій Олександрович, к.т.н., в.о. директора, e-mail: kravchenko.sa.giprokoks@gmail.com⁷ Десна Наталя Анатоліївна, к.т.н., доц. кафедри хімічних технологій та інженерії, e-mail: desnana@ukr.net

Показано що вугілля, котре застосовується для коксування з технологією трамбування, має характеризуватись невисоким індексом основності, необхідними рівнями спікловості і трамбованості для досягнення стійкості пирога при завантаженні його в камеру коксування. Виходячи з цього, було проведено комплексні дослідження властивостей 15-ти компонентів кам'яновугільних шихт (13 вугільних концентратів, шламу та флотоконцентрату) з точки зору їх перспективності в якості сировинної бази з використанням технології трамбування вугільних шихт. Наведено аналіз отриманих результатів. Зокрема, оцінка трамбованості на зріз вугільних концентратів показала невисокі (від 9,6 до 12,6 кПа) значення зусилля на зріз для всіх досліджених зразківів. Міцність трамбованих пирогів з дрібнодисперсних присадок помітно вища (σ_{33} флотоконцентрату дорівнює 15,8 кПа, а шламу – 14,9 кПа), тому збільшення їх вмісту в шихті позитивно позначиться на міцності трамбованого пирога. Встановлено, що найбільш точно з досліджених показників якості вугілля показник трамбованості σ_{33} прогнозований за коефіцієнтом розмолоздатності за Хардгровом та товщиною пластичного шару. Прогнозування за показниками виходу легких речовин та за індексом вільного спучення FSI можливе з середньою точністю, а за коефіцієнтом відбиття вітриніту, індексом Рога та показником максимального стиснення Одібера-Арну є неточним. Виявлена неоднорідність вибірок за всіма дослідженими показниками, які характеризують плинно-пластичні властивості вугілля.

Розраховані оптимуми функції показника трамбованості, які досягаються при наступних показниках якості: $V^{daf} = 25,7\%$; $Y = 14,3\%$; $HGI = 69,6$ од.; $R_0 = 1,17\%$; $RI = 37,9$ од.; $a = 1,9\%$; $FSI = 2,6$ од. Встановлено, що оптимуми трамбованості досягаються при значеннях класифікаційних показників, які відповідають вугіллю коксівних марок. Позитивною особливістю технології трамбування є можливість забезпечення зазначеної сукупності властивостей шляхом

використання не дорогого і дефіцитного коксівного вугілля, а суміші дешевших марок слабкоспікливого, петрографічно неоднорідно вугілля.

Ключові слова: коксування, трамбування, технологічні властивості, випробування, вугілля, вугільні концентрати, пластично-в'язкі властивості, розмолоздатність за Хардгровом, трамбованість.

Автор для листування Мірошниченко Д.В., e-mail: dvmir79@gmail.com

Вимоги до якості коксу постійно зростають, що призводить до потреби застосовувати у вугільних шихтах більшу частку високоспікливого вартісного вугілля, ресурси якого обмежені. Доступнішим на світовому ринку є вугілля низької стадії метаморфізму марок Г і ГЖ та вугілля зниженої спікливості марок КС, КП, ПС, збільшення частки використання якого потребує спеціальних методів підготовки вугільної шихти до коксування. Підвищення насипної щільності вугільної шихти дозволяє покращити якісні характеристики коксу, використовуючи більшу частку слабкоспікливого вугілля. З усіх доступних методів найкращі результати підвищення його щільності дає метод трамбування [1, 2]. Технологія трамбування використовується на новозбудованих 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 кг/м^3 (на вологий стан), тоді як у випадку системи верхнього завантаження вона знаходиться на рівні $780\text{--}820 \text{ кг/м}^3$. Останні роки спостерігається зростання інтересу до технології коксування трамбованої шихти що в Європі (Німеччина, Польща, Чехія, Україна), то і на Сході (Китай та Індія) [3, 4].

Одним з основних технологічних факторів, за яким оцінюється якість підготовки шихти для підвищення її щільності, є трамбованість. Показником трамбованості є міцність трамбованого пирога на зріз (σ_{33}), що вимірюється в кПа. Відомо, що міцність вугільного пирога залежить від гранулометричного складу вугілля (шихти), його вологості та прикладеної роботи трамбування [4]. Чим вище значення міцності пирога на зріз, тим краще трамбованість вугілля (шихт) [5, 6]. При цьому дослідженню впливу таких факторів, як вологість шихти і рівень її помелу, останнім часом приділяється доволі багато уваги. Так, у роботі [4] наведені дані досліджень 5-ти проб польського вугілля, яке використовується для трамбування вугільних шихт, з яких видно, що вологість спричинює значний вплив на щільність у вологому стані вугілля, але незначний вплив на насипну щільність, розраховану на сухий стан. При збільшенні вологості шихти з 10,0 до $\sim 11,5$ % міцність трамбованого пирога зростає. Зростає також і його щільність, як вологого, так і в перерахунку на суху масу. За $W_r \leq 11,5$ % спостерігається найбільш висока міцність трамбованого пирога. Проте, після досягання рівня вологості $11,4\text{--}11,5$ % при подальшому її підвищенні, відзначається спад як міцності, так і щільності трамбованого пирога. Отже, вологість шихти для трамбування доцільно витримувати на рівні $\leq 11,5$ %. Збільшення вмісту води понад $11,5$ % також небажане через збільшення витрат тепла на випаровування води [7].

Крім типу вугілля і вологості, на щільність трамбованого вугілля має вплив також ступінь його подрібнення. У промислових умовах вугілля, яке використовується для трамбування, подрібнюють за допомогою молоткових дробарок до рівня 90-96 % класу менше 3,15 мм. В роботі [8] показано, що підвищення середнього розміру зерен вугілля та кумулятивної енергії трамбування призводить до підвищення щільності трамбованого вугільного пирога. Так, збільшення рівня подрібнення вугільної шихти з 87 до 99 % (клас нижче 3,15 мм) викликає зниження щільності з 1036 до 991 кг/м^3 . Таким чином, міцність пирога змінюється практично синхронно зі зміною вмісту в концентратах класу крупності менше 3,15 мм, бо цей клас визначає компактне пакування зерен в процесі трамбування [9].

Подібний характер зміни щільності пирога можна пояснити тим, що з підвищенням рівня подрібнення підвищується показник σ_{33} , тобто зростає зчеплення між вугільними зернами, в результаті чого щільність пирога підвищується. При подальшому зростанні рівня подрібнення кількість дрібних частинок настільки збільшується, що вони вже повинні зашкоджувати більш компактному розташуванню більших зерен, що і призводить до меншої щільності трамбованого пирога, хоча міцність пирога і збільшується.

Необхідно констатувати, що в науковій літературі практично відсутні дані, щодо впливу показників якості вугілля різного ступеня метаморфізму та петрографічної однорідності на показник їх трамбованості (σ_{33}).

Враховуючи зазначене вище, метою цього дослідження було обрано встановлення впливу таких показників якості вугілля, як вихід летких речовин (V^{daf}), коефіцієнт розмолоздатності за Хардгровом (HGI), товщина пластичного шару (Y), показник відбиття вітриніту (R_0), індекс основності (I_0), індекс Рогу (RI), індекс вільного спучування (FSI), ділатометричні показники за методом Одібера-Арну та пластичні властивості за методом Гізелера на показник трамбованості (σ_{33}) вугілля у широкому діапазоні ступеня метаморфізму та петрографічної однорідності.

1. Основні технологічні властивості вугільних концентратів

Як об'єкти досліджень використовували 15 вугільних концентратів, які формують сировинну базу коксування з використанням технології трамбування вугільного завантаження. З п'ятнадцяти вугільних концентратів три представлені маркою ГЖ, один – сумішшю ма-

рок ГЖ та Ж, два – маркою Ж, три – маркою К, два – маркою КС, по одному – марками КП та ПС, два концентрати без зазначеної марочної приналежності: флотоконцентрат та шлам.

Технологічні властивості вугільних концентратів представлені у табл. 1, а їх петрографічна характеристика – у табл. 2.

Таблиця 1

Основні технологічні властивості вугільних концентратів

| Найменування | Марка | Технічний аналіз, % | | | | Пластометричні показники, мм | | Коефіцієнт розмолотості за Хардгровим, од. |
|-----------------|--------|---------------------|---------|-------|-----------|------------------------------|-------------|--|
| | | A^d | S_t^d | V^d | V^{daf} | X | Y | |
| GZh1 | ГЖ | 7,8 | 0,55 | 33,3 | 36,1 | 29 | 19 | 71 |
| GZh2 | ГЖ | 8,5 | 0,44 | 34,9 | 38,2 | 34 | 20 | 63 |
| GZh3 | ГЖ | 9,6 | 0,69 | 33,4 | 36,9 | 30 | 21 | 64 |
| GZh4 | ГЖ + Ж | 7,9 | 0,26 | 31,8 | 34,5 | 24 | 20 | 65 |
| Zh1 | Ж | 8,1 | 0,52 | 31,5 | 34,3 | 32 | 24 | 80 |
| Zh2 | Ж | 8,1 | 0,58 | 30,8 | 33,5 | 15 | 25 | 84 |
| K1 | КС | 9,2 | 0,31 | 23,7 | 26,1 | 31 | 10 | 71 |
| K2 | К | 14,3 | 0,56 | 21,8 | 25,5 | 36 | 11 | 73 |
| K3 | КП | 11,3 | 0,38 | 21,0 | 23,6 | 30 | 10 | 71 |
| K4 | К | 16,7 | 0,64 | 21,0 | 25,2 | 34 | 12 | 71 |
| K5 | К | 14,3 | 0,39 | 20,3 | 23,7 | 39 | 13 | 72 |
| PS1 | ПС | 9,7 | 0,28 | 19,3 | 21,4 | 25 | 12 | 77 |
| PS1 | КС | 10,5 | 0,35 | 16,0 | 17,8 | 17 | 6 (менше 6) | 70 |
| Флотоконцентрат | - | 12,9 | 0,43 | 19,3 | 22,2 | 39 | 10 | - |
| Шлам | - | 10,2 | 0,33 | 16,1 | 17,9 | 30 | 6 | - |

Зольність (A^d) вугільних концентратів коливається у широкому діапазоні: 7,8–16,7 %. Враховуючи вимоги до зольності коксу (11,5 – 12,3 %), частка у шихті вугільних концентратів із зольністю понад 10 % має бути значно обмежена, що також вплине на варіативність складу вугільних шихт. Вміст загальної сірки (S_t^d) у всіх вугільних концентратах низький і коливається в діапазоні 0,26–0,64 %. Вихід летких речовин (V^{daf}) на сухий беззольний стан складає: для газової групи – від 34,5 до 38,2 %, для вугілля марки Ж – 33,5 та 34,3 %, для вугілля марки К – 23,7 та 25,5 %, для вугілля марки КС – 17,8 та 26,1 %, для вугілля марки КП – 23,6 %, для вугілля марки ПС – 21,4 %. Вихід летких речовин флотоконцентрату – 22,2 %, шламу – 17,9 %. Звертаємо увагу, що висока зольність вугільних концентратів марки К (за виключенням K1), а саме – K2, K3, K4, K5 та флото-

концентрату, для котрих цей показник значно перевищує 10,0 %, викривлює значення виходу летких речовин на сухий беззольний стан.

Орієнтуючись на значення коефіцієнта розмолотості за Хардгровим (HGI), майже всі вугільні концентрати можна віднести до концентратів середньої міцності, діапазон значень HGI для яких відповідає 63–73 од. Винятком є м'яке вугілля з досить високим значенням коефіцієнта HGI : вугілля марки Ж Zh1 і Zh2 – 80 та 84 од. відповідно, а також вугілля PS1 марки ПС, коефіцієнт розмолотості якого складає 77 од. Для проб флотоконцентрату та шламу коефіцієнт розмолотості не визначався, тому що крупність зерен менша за необхідну для випробувань. Так, вміст пиловидних класів < 0,5 мм в шламі складає 80,8 %, і є ще вищим у флотоконцентраті – 88,3 %

Таблиця 2

Петрографічна характеристика досліджених вугільних концентратів

| Найменування | Марка | Петрографічний склад (без мінеральних домішок), % | | | | | Середній довільний показник відбиття вітриніту, % | Стадії метаморфізму вітриніту, % | | | | | | |
|-----------------|--------|---|-----------|----------|----------|-------------|--|----------------------------------|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | | | | | | | < 0,50 | 0,50- 0,79 | 0,80- 0,89 | 0,90- 1,19 | 1,20- 1,49 | 1,50- 1,69 | 1,70- 2,59 |
| | | <i>Vt</i> | <i>Sv</i> | <i>I</i> | <i>L</i> | ΣFC | | <i>R₀</i> | Марки вугілля, що умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту | | | | | |
| | | | | | | Д | ДГ+Г | ГЖП +ГЖ | Ж | К | ПС | П | | |
| GZh1 | ГЖ | 87 | 0 | 12 | 1 | 12 | 0,77 | 0 | 71 | 18 | 11 | 0 | 0 | 0 |
| GZh2 | ГЖ | 84 | 0 | 15 | 1 | 15 | 0,78 | 0 | 69 | 26 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| GZh3 | ГЖ | 94 | 0 | 5 | 1 | 5 | 0,84 | 0 | 30 | 46 | 24 | 0 | 0 | 0 |
| GZh4 | ГЖ + Ж | 85 | 0 | 14 | 1 | 14 | 0,87 | 0 | 25 | 36 | 39 | 0 | 0 | 0 |
| Zh1 | Ж | 89 | 0 | 11 | 0 | 11 | 0,91 | 0 | 3 | 48 | 49 | 0 | 0 | 0 |
| Zh2 | Ж | 86 | 0 | 13 | 1 | 13 | 0,94 | 0 | 5 | 24 | 71 | 0 | 0 | 0 |
| K1 | КС | 55 | 1 | 43 | 1 | 44 | 0,98 | 0 | 17 | 6 | 74 | 3 | 0 | 0 |
| K2 | К | 50 | 2 | 48 | 0 | 50 | 1,02 | 0 | 0 | 8 | 88 | 4 | 0 | 0 |
| K3 | КП | 57 | 2 | 41 | 0 | 43 | 1,07 | 0 | 0 | 2 | 90 | 8 | 0 | 0 |
| K4 | К | 55 | 1 | 42 | 2 | 43 | 1,11 | 0 | 0 | 0 | 77 | 22 | 1 | 0 |
| K5 | К | 50 | 1 | 49 | 0 | 50 | 1,18 | 0 | 0 | 3 | 49 | 47 | 1 | 0 |
| PS1 | ПС | 67 | 1 | 32 | 0 | 33 | 1,41 | 0 | 0 | 0 | 0 | 88 | 12 | 0 |
| PS1 | КС | 47 | 2 | 51 | 0 | 53 | 1,65 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 67 | 27 |
| Флотоконцентрат | - | 61 | 1 | 38 | 0 | 39 | 1,27 | 0 | 0 | 0 | 45 | 37 | 14 | 14 |
| Шлам | - | 68 | 1 | 31 | 0 | 32 | 1,50 | 0 | 0 | 0 | 11 | 28 | 53 | 8 |

Таблиця 3

Хімічний склад золи вугільних концентратів та розраховані індекси основності

| Найменування | Марка | Хімічний склад золи, % | | | | | | | | <i>b_b</i> | <i>B_b</i> |
|-----------------|--------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------------------|------------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | | |
| GZh1 | ГЖ | 47,88 | 24,79 | 7,48 | 2,52 | 6,84 | 1,08 | 1,80 | 5,40 | 0,271 | 3,31 |
| GZh2 | ГЖ | 48,72 | 23,82 | 7,98 | 2,77 | 7,01 | 1,35 | 1,80 | 3,57 | 0,288 | 3,96 |
| GZh3 | ГЖ | 44,20 | 22,54 | 9,48 | 2,77 | 8,41 | 0,80 | 1,37 | 6,89 | 0,342 | 5,20 |
| GZh4 | ГЖ + Ж | 45,75 | 23,18 | 8,23 | 2,52 | 7,01 | 1,39 | 1,54 | 6,31 | 0,300 | 3,62 |
| Zh1 | Ж | 47,96 | 23,82 | 8,98 | 2,39 | 5,61 | 1,48 | 1,72 | 4,71 | 0,281 | 3,47 |
| Zh2 | Ж | 49,41 | 22,21 | 8,98 | 2,52 | 6,31 | 1,10 | 1,55 | 3,27 | 0,286 | 3,48 |
| K1 | КС | 51,57 | 23,82 | 6,73 | 2,52 | 4,56 | 0,45 | 1,81 | 4,42 | 0,231 | 2,66 |
| K2 | К | 55,35 | 28,05 | 7,48 | 1,01 | 2,80 | 0,59 | 1,02 | 3,18 | 0,155 | 2,97 |
| K3 | КП | 51,03 | 25,43 | 6,48 | 1,89 | 5,26 | 0,41 | 0,78 | 3,48 | 0,194 | 2,87 |
| K4 | К | 69,25 | 23,59 | 2,49 | 0,50 | 0,70 | 0,49 | 0,70 | 1,11 | 0,053 | 1,17 |
| K5 | К | 53,14 | 26,40 | 4,74 | 1,39 | 5,08 | 1,27 | 0,62 | 3,70 | 0,165 | 3,09 |
| PS1 | ПС | 40,88 | 26,72 | 5,24 | 2,90 | 10,17 | 2,21 | 0,84 | 5,63 | 0,315 | 3,87 |
| PS1 | КС | 44,52 | 30,91 | 4,74 | 1,89 | 6,31 | 0,74 | 0,37 | 3,70 | 0,186 | 2,38 |
| Флотоконцентрат | - | 49,65 | 27,69 | 5,74 | 1,26 | 6,13 | 1,10 | 0,86 | 3,46 | 0,195 | 3,23 |
| Шлам | - | 40,73 | 28,01 | 7,23 | 2,52 | 10,17 | 1,28 | 0,63 | 4,94 | 0,318 | 3,95 |

Аналіз петрографічних даних показує, що зі зростанням ступеню метаморфізму дослідженого вугілля середній довільний показник відбиття вітриніту зростає від 0,77 до 1,65 %, сума фюзенізованих компонентів – від 5 до 53 %, а вміст вітриніту знижується з 94 до 47 %.

В табл. 3 надано хімічний склад золи та розраховані індекси основності дослідженого вугілля.

Встановлено, що практично всі вугільні концентрати мають високі індекси основності, що в подальшому, при складанні вугільних шихт, знижуватиме їх варіативність для досягнення поставлених задач щодо якісних характеристик коксу. Максимальне значення за цими

показниками ($b_b = 0,342$; $B_b = 5,20$) має вугілля GZh3 марки ГЖ. Вугільний концентрат із найнижчим значенням індексу основності К4 натомість має найвищу зольність ($A^d = 16,7$ %) і його використання в шихтах має лімітуватись цим показником.

2. Оцінка пластично-в'язких властивостей

Пластично-в'язкі властивості компонентів (табл. 4) визначали згідно даних щодо їх товщини пластичного шару (Y), індексу Рога (RI), індексу вільного спучування (FSI), контракцією/дилатацією за Одібером-Арну (a/b) та плинністю за методом Гізелера (F).

Таблиця 4

Пластично-в'язкі властивості вугільних концентратів

| Найменування | Марка | Товщина пластичного шару, мм | Індекс Рога, од. | Індекс вільного спучування од. | Ділатометричні показники за методом Одібера-Арну | | | | | Пластичні властивості за методом Гізелера | | | | |
|-----------------|--------|------------------------------|------------------|--------------------------------|--|---------------|----------------|---------|---------|---|------------|----------------|------------|-----------------|
| | | | | | t_1 , °C | t_{II} , °C | t_{III} , °C | a , % | b , % | F_{max} , ddpm | t_1 , °C | t_{max} , °C | t_3 , °C | Δt , °C |
| GZh1 | ГЖ | 19 | 71 | 6 | 367 | 414 | 472 | 34 | 147 | 5633 | 388 | 439 | 478 | 90 |
| GZh2 | ГЖ | 20 | 66 | 6 | 370 | 415 | 469 | 34 | 137 | 8967 | 389 | 440 | 475 | 86 |
| GZh3 | ГЖ | 21 | 64 | 6 | 365 | 413 | 470 | 25 | 158 | 9613 | 390 | 435 | 474 | 84 |
| GZh4 | ГЖ + Ж | 20 | 67 | 6 1/2 | 377 | 416 | 482 | 29 | 185 | 10554 | 385 | 444 | 480 | 95 |
| Zh1 | Ж | 24 | 72 | 6 | 370 | 417 | 473 | 31 | 208 | 13975 | 381 | 445 | 483 | 102 |
| Zh2 | Ж | 25 | 61 | 6 1/2 | 374 | 414 | 472 | 34 | 196 | 7651 | 392 | 445 | 482 | 90 |
| K1 | КС | 10 | 38 | 3 1/2 | 202 | 500 | - | 19 | - | - | - | - | - | - |
| K2 | К | 11 | 29 | 1 | 412 | 500 | - | 11 | - | - | - | - | - | - |
| K3 | КП | 10 | 37 | 4 | 426 | 500 | - | 7 | - | - | - | - | - | - |
| K4 | К | 12 | 31 | 1 1/2 | 416 | 500 | - | 17 | - | 2 | 431 | 447 | 472 | 41 |
| K5 | К | 13 | 45 | 4 1/2 | 415 | 500 | - | 20 | - | 9 | 414 | 457 | 483 | 69 |
| PS1 | ПС | 12 | 39 | 5 | 423 | 500 | - | 24 | - | - | - | - | - | - |
| PS1 | КС | 6 (менше 6) | 18 | 1/2 | 454 | 500 | - | 11 | - | - | - | - | - | - |
| Флотоконцентрат | - | 10 | 37 | 3 1/2 | 424 | 500 | - | 21 | - | - | - | - | - | - |
| Шлам | - | 6 | 15 | 2 1/2 | 453 | 500 | - | 6 | - | - | - | - | - | - |

Оцінюючи отримані дані, можна стверджувати, що максимальні пластично-в'язкі характеристики притаманні вугіллю марки Ж, мінімальні – спікливому вугіллю. Дані результати співвідносяться з раніше отриманими висновками щодо характеристик плинності вугілля різних стадій метаморфізму [10].

Так вугільні концентрати марки Ж, які відрізняються високими значеннями товщини пластичного шару (24–25 мм), характеризуються і високими значеннями індексу Рога (RI) – 61–72 од., індексу вільного спучування (FSI) – 6–6½, дилатацією за методом Одібера-

Арну ($b = 185 - 208$ %) та високою плинністю (F) – 7651–13975 ddpm, при цьому інтервал пластичності $\Delta t = 90-102$ °C. Вугільні концентрати пісного вугілля мають значення індексу Рога (RI) 15–18 од., товщини пластичного шару (Y) 6–12 мм, індексу вільного спучування (FSI) ½ – 5 од., дилатація за методом Одібера-Арну та пластичність за методом Гізелера не зафіксовані. Жодний із зразків вугілля марок К та ПС максимального розширення b (дилатації) не виявив, тому оцінювати трамбованість вугілля за цим показником

недоцільно, але є можливість її прогнозування за показником максимального стиснення a (контракцією).

Зразки шламу та флотоконцентрату також характеризуються мінімальними пластично-в'язкими властивостями на рівні вугілля марки ПС. Таким чином, це вугілля, флотоконцентрат та шлам можуть використовуватися в шихтах як опіснююча домішка, яка впливає на структуру коксу і збільшує його вихід.

Вугільні концентрати марки К мають низькі значення товщини пластичного шару (10–13 мм), це узгоджується з низькими значеннями пластично-в'язких характеристик, а саме: індексу Рога (RI) – 29 – 45 од., індексу вільного спучування (FSI) – 1–4½ од., дилатації за Одібром-Арну не мають, а плинність (F) 2–9 поділів шкали демонструють лише вугільні концентрати К4 та К5, при цьому їх інтервал пластичності $\Delta t = 41$ і 69 °С.

Разом з тим, окремо слід наголосити на високих значеннях пластично-в'язких показників вугілля газової групи (марки ГЖ) за усіма оцінюваними параметрами ($Y = 19$ – 21 мм, $RI = 64$ – 71 од., $FSI = 6$ – $6\frac{1}{2}$, $b = 137$ – 185 % та $F = 5633$ – 10554 поділів шкали, при цьому інтервал їх пластичності $\Delta t = 84$ – 95 °С), що є максимально на-

ближеними до вугілля марки Ж. Враховуючи це, вважаємо можливим при компонуванні шихт використовувати вугілля марки ГЖ як спікливу основу, натомість використання вугілля марки Ж у шихтах для трамбування може бути обмеженим 10 %. Окрім економічної доцільності, підвищений вміст вугілля ГЖ відносно марки Ж має переваги й з технологічної точки зору, адже, як відомо [11], показники тиску розпирання вугілля марок ГЖ є нижчими від жирного вугілля, що є особливо важливим у випадку застосування методу трамбування шихти.

3. Дослідження трамбованості вугільних концентратів

Трамбованість вугілля (шихти) визначається показниками міцності трамбованого брикету на зріз σ_{33} та робочої щільності γ , виходячи з його геометричних розмірів та маси [12].

При дослідженнях трамбованості вугілля, флотоконцентрату та шламу їх вологість доводили до 11,0 %. Отримані результати наведені в табл. 5.

Таблиця 5

Трамбованість вугілля і дрібнодисперсних присадок

| Найменування | Марка | Трамбованість | |
|-----------------|--------|---------------------|------------------------------|
| | | σ_{33} , кПа | γ , г/см ³ |
| GZh1 | ГЖ | 10,5 | 1,124 |
| GZh2 | ГЖ | 10,7 | 1,121 |
| GZh3 | ГЖ | 10,8 | 1,128 |
| GZh4 | ГЖ + Ж | 11,8 | 1,132 |
| Zh1 | Ж | 12,6 | 1,128 |
| Zh2 | Ж | 12,4 | 1,134 |
| K1 | КС | 11,4 | 1,134 |
| K2 | К | 9,9 | 1,144 |
| K3 | КП | 10,6 | 1,131 |
| K4 | К | 9,6 | 1,142 |
| K5 | К | 9,8 | 1,146 |
| PS1 | ПС | 11,7 | 1,133 |
| PS1 | КС | 11,6 | 1,134 |
| Флотоконцентрат | - | 15,8 | 1,129 |
| Шлам | - | 14,9 | 1,132 |

Аналіз отриманих результатів показує, що рівень міцності трамбованих брикетів із вугілля невисокий і коливається в інтервалі від 9,6 до 12,6 кПа. Міцність трамбованих брикетів з дрібнодисперсних присадок помітно вища, так σ_{33} флотоконцентрату дорівнює 15,8 кПа, а шламу – 14,9 кПа, тому збільшення їх вмісту в шихті, ймовірно, має позитивно позначитись на міцності трамбованих брикетів з шихти.

Слід зазначити, що під час досліджень було отримано несподівано низькі значення σ_{33} для вугілля марки К (9,6–9,9 кПа) в порівнянні з іншими марками (10,5–12,6 кПа). При цьому щільність їх трамбованих вугільних брикетів γ виявилася найвищою. На нашу думку, це може бути пов'язано з низькою розмолотістю цього вугілля через його петрографічну неоднорідність та високий вміст інертиніту, та, як наслідок, його недоста-

тнього подрібнення.

На рис. 1–7 наведено графічні залежності міцності трамбованого брикету на зріз σ_{33} від показників якості вугілля – вмісту летких речовин V^{daf} , товщини пластичного шару Y , коефіцієнту розмолоздатності HGI , показника відбиття вітриніту R_0 , індексу Poga RI , показника максимального стиснення a , індексу вільного спучування FSI відповідно.

Аналізуючи наведені графічні залежності, можна зробити висновок, що всі вони описуються рівняннями другого ступеню. Дані висновки узгоджуються з раніше

отриманими [13], згідно яких збільшення виходу летких речовин з 20 до 32 % призводить до зниження щільності вугільного пирога при всіх досліджених рівнях кумулятивної енергії трамбування (600–1200 кДж/кг). Підвищення кумулятивної енергії трамбування з 600 до 1200 кДж/кг призводить до зростання щільності вугільного пирога, а підвищення середнього розміру зерен вугілля та кумулятивної енергії трамбування призводить до зростання щільності трамбованого вугільного пирога.

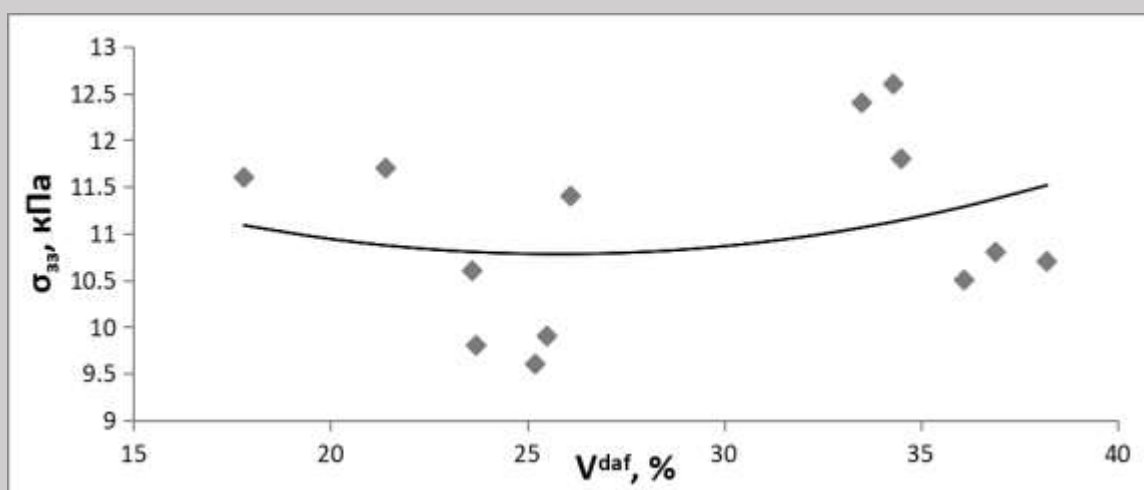


Рис. 1 Залежність міцності трамбованого брикету на зріз σ_{33} від вмісту летких речовин V^{daf}

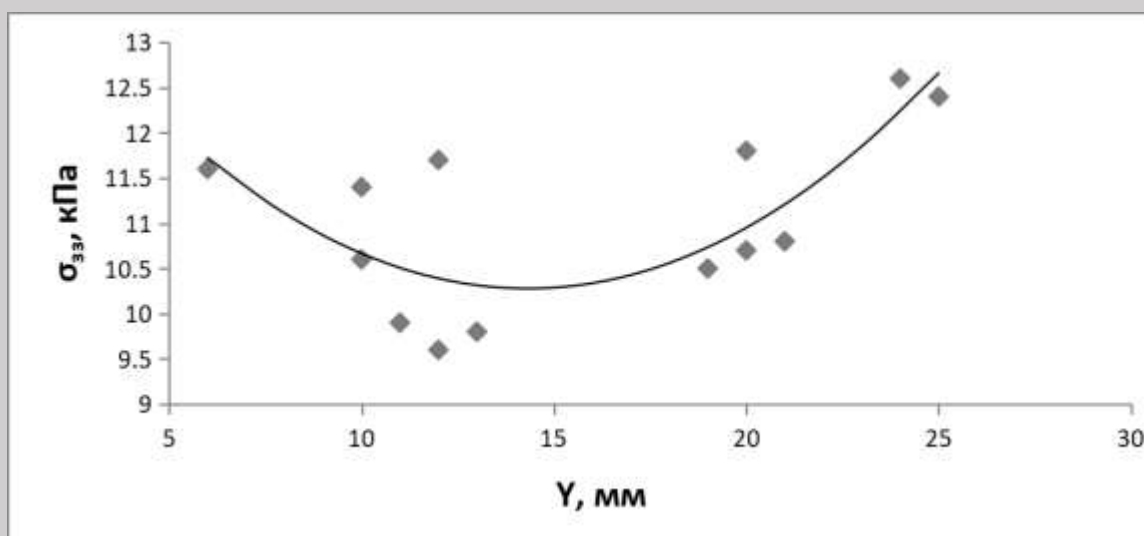


Рис. 2 Залежність міцності трамбованого брикету на зріз σ_{33} від товщини пластичного шару Y

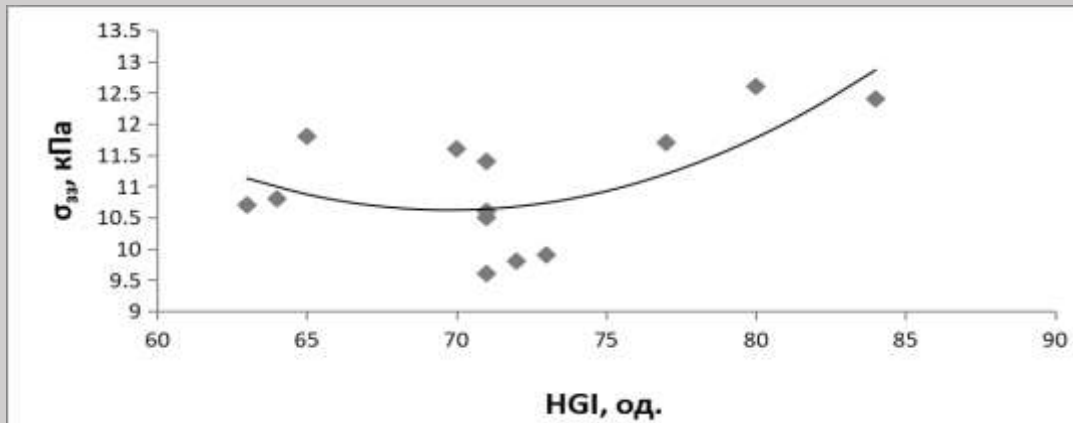


Рис. 3 Залежність міцності трамбованого брикету на зріз σ_{33} від коефіцієнту розмолоздатності HGI

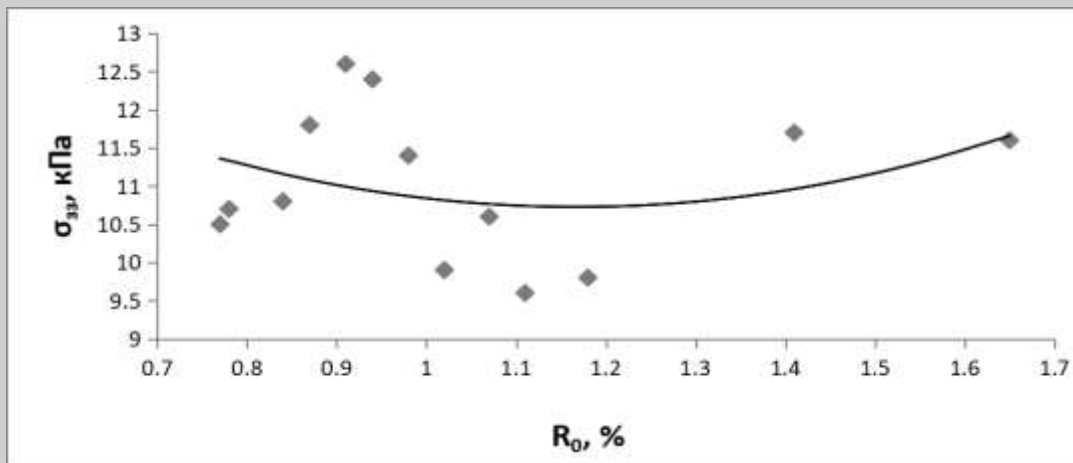


Рис. 4 Залежність міцності трамбованого брикету на зріз σ_{33} від показника відбиття вітриніту R_0

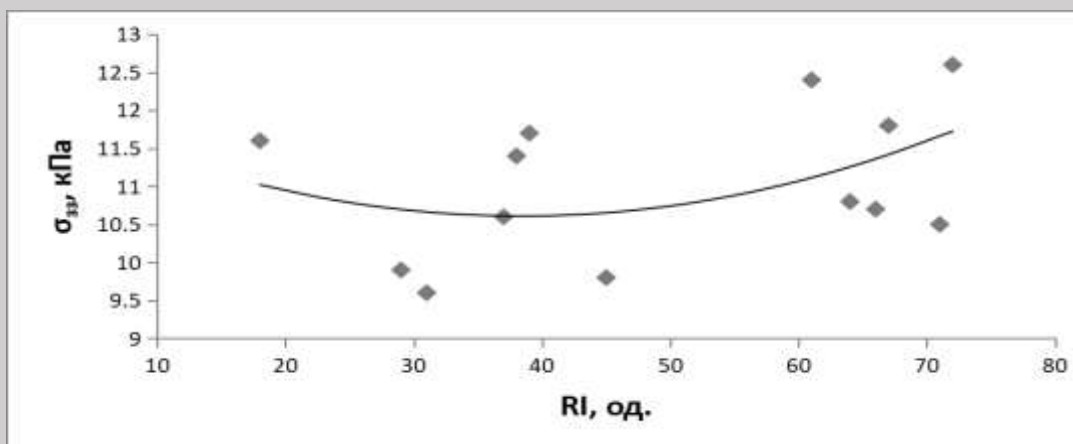


Рис. 5 Залежність міцності трамбованого брикету на зріз σ_{33} від індексу Рога RI

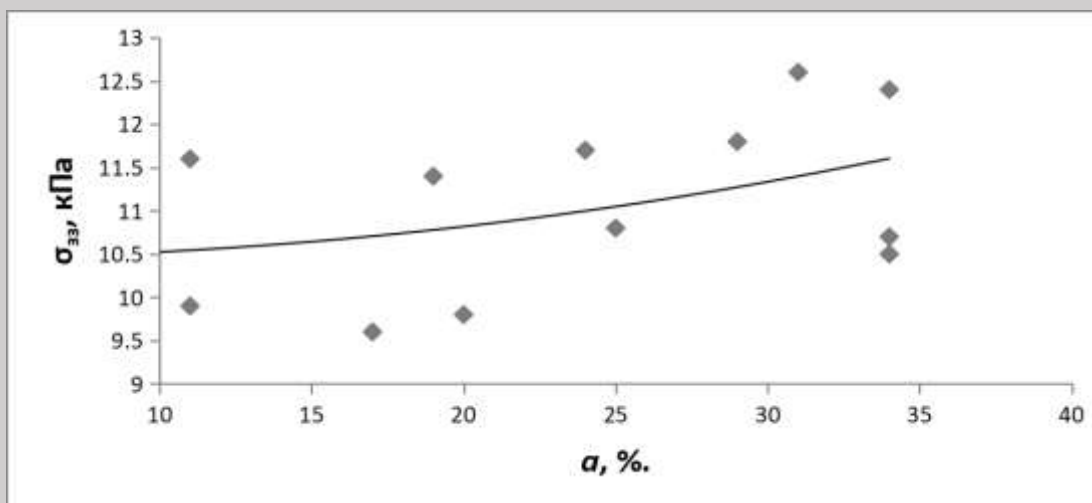


Рис. 6 Залежність міцності трамбованого брикету на зріз σ_{33} від за показника максимального стиснення α

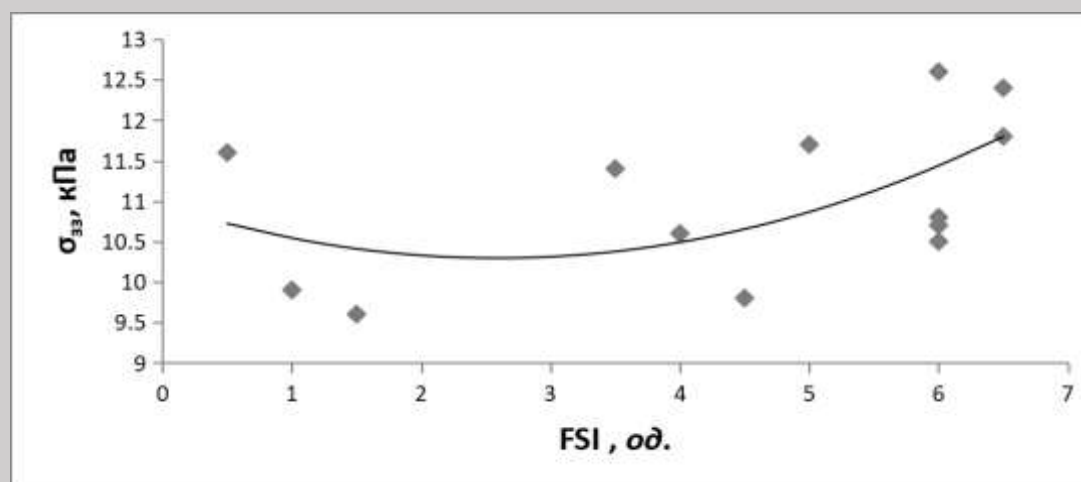


Рис. 7 Залежність міцності трамбованого брикету на зріз σ_{33} від індексу вільного спучування FSI

Таблиця 6

Математичні рівняння та їх статистична оцінка

| № рівняння | Вид рівняння | Статистична оцінка* | | | | |
|------------|---|---------------------|---------|----------------|----------|------|
| | | r | D , % | σ , од. | cv , % | n |
| (1) | $\sigma_{33} = 0,0048 \cdot V^{daf2} - 0,2472 \cdot V^{daf} + 13,968$ | 0,259 | 6,7 | 6,5139 | 22,5 | 25,7 |
| (2) | $\sigma_{33} = 0,0209 \cdot Y^2 - 0,5973 \cdot Y + 14,555$ | 0,762 | 58,1 | 5,8643 | 37,5 | 14,3 |
| (3) | $\sigma_{33} = 0,0111 \cdot HGI^2 - 1,5454 \cdot HGI + 64,529$ | 0,665 | 44,2 | 5,7831 | 8,0 | 69,6 |
| (4) | $\sigma_{33} = 4,0014 \cdot R_0^2 - 9,3463 \cdot R_0 + 16,185$ | 0,289 | 8,4 | 0,2441 | 23,5 | 1,17 |
| (5) | $\sigma_{33} = 0,001 \cdot RI^2 - 0,0758 \cdot RI + 12,065$ | 0,432 | 18,7 | 17,6742 | 36,0 | 37,9 |
| (6) | $\sigma_{33} = 0,0011 \cdot a^2 - 0,0041 \cdot a + 10,454$ | 0,438 | 19,2 | 9,0821 | 39,9 | 1,9 |

* r – коефіцієнт множинної кореляції; D – коефіцієнт детермінації, %; σ – середнє квадратичне відхилення, од.; cv – коефіцієнт варіації, %; n – оптимум функції

| | | | | | | |
|-----|--|-------|------|--------|------|-----|
| (7) | $\sigma_{33} = 0,0981 \cdot FSI^2 - 0,5074 \cdot FSI + 10,951$ | 0,551 | 30,4 | 2,0676 | 47,1 | 2,6 |
|-----|--|-------|------|--------|------|-----|

В табл. 6 надано встановлені математичні залежності міцності трамбованого брикету на зріз від показників якості вугілля, а також їх статистична оцінка.

Даючи оцінку представленим рівнянням, можна стверджувати, що найточніше з досліджених показників якості вугілля показник трамбованості σ_{33} прогнозований за коефіцієнтом розмолоздатності за Хардгровом та товщиною пластичного шару. Прогнозування за показниками виходу летких речовин та за індексом вільного спучування FSI можливе з середньою точністю, а за коефіцієнтом відбиття вітриніту, індексом Ro та показником максимального стиснення Одібера-Арну a – є неточним. З метою оцінки однорідностей розраховано коефіцієнти варіацій згаданих рівнянь, які показують, що дані V^{daf} , HGI , R_0 є однорідними, натомість як Y , RI , a та FSI – неоднорідними. Тобто неоднорідність вибірок спостерігається виключно за всіма показниками, які характеризують плинно-пластичні властивості вугілля.

Що стосується оптимуму, котрий розраховували шляхом диференціювання рівняння регресії другого ступеню, в якому похідну першого порядку прирівнювали до нуля, то він досягається за наступних показників якості: $V^{daf} = 25,7\%$; $Y = 14,3$ мм; $HGI = 69,6$ од.; $R_0 = 1,17\%$; $RI = 37,9$ од.; $a = 1,9\%$; $FSI = 2,6$ од. Як можна побачити, оптимуми трамбованості досягаються при значеннях класифікаційних показників, які відповідають вугіллю коксових марок. Згідно ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація» діапазон цих показників наступний: $V^{daf} = 18\text{--}30\%$; $Y = 13\text{--}28$ мм; $HGI = 67\text{--}86$ од.; $R_0 = 1,04\text{--}1,49\%$ [14]. Подібну відповідність, за нашою думкою, можна пояснити тим, що зі зростанням ступеня метаморфізму вугілля, міцність на зсув спочатку знижується, а потім зростає у пісного вугілля та антрацитів. Це пояснюється тим, що коксове та піснувате спікливе вугілля містить більшу кількість водню, ніж пісне та антрацит. Довгополум'яне, газове та жирне вугілля містять водню ще більше, ніж коксове та піснувате спікливе, проте характеризуються більшими значеннями міцності на зсув, ніж вугілля середнього ступеня метаморфізму, внаслідок більшого вмісту в них кисню та меншого вмісту вуглецю. Таким чином, екстремальний характер залежностей міцності на зсув з екстремумом в області коксового вугілля пояснюється тим, що вона є функцією не лише їх елементного складу, але й будови, характеру зв'язків у молекулах вугілля.

Позитивною особливістю технології трамбування є можливість забезпечення зазначеної сукупності властивостей шляхом використання не дорогого і дефіцитного коксового вугілля, а суміші дешевших марок слабкоспікливого, петрографічно неоднорідно вугілля.

Висновки

1. Виконано оцінку трамбованості (σ_{33} , γ) 13 вугільних концентратів. Їх значення коливаються в інтервалі від 9,6 до 12,6 кПа. Міцність трамбованих пирогів з дрібнодисперсних присадок помітно вища, тому збільшення їх вмісту в шихті позитивно позначиться на міцності трамбованого пирога.

2. Найточніше з досліджених показників якості вугілля показник трамбованості σ_{33} прогнозований за коефіцієнтом розмолоздатності за Хардгровом та товщиною пластичного шару. Прогнозування за показниками виходу летких речовин та індексом вільного спучування FSI можливе з середньою точністю, а за коефіцієнтом відбиття вітриніту, індексом Ro та показником максимального стиснення Одібера-Арну a – є неточним. Виявлено неоднорідність вибірок виключно за всіма дослідженими показниками, які характеризують плинно-пластичні властивості вугілля.

3. На основі побудованих графічних та математичних залежностей були розраховані оптимуми функції показника трамбованості, які досягаються при наступних показниках якості: $V^{daf} = 25,7\%$; $Y = 14,3$ мм; $HGI = 69,6$ од.; $R_0 = 1,17\%$; $RI = 37,9$ од.; $a = 1,9\%$; $FSI = 2,6$ од. Встановлено, що оптимуми трамбованості досягаються при значеннях класифікаційних показників, які відповідають вугіллю коксових марок.

Бібліографічний список

1. 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.014>
2. Sobolewski A. The effect of coal charge preparation on coke quality / A. Sobolewski, M. Rejda, A. Czaplicki, M. Janusz, A. Mianowski // *Przemysł chemiczny*. – 2014. – Vol. 93(12). – P. 2103–2110.
3. Madias J. A Review on Stamped Charging of Coals / J. Madias, M. de Cordova / In *Proceedings of the 43rd Ironmaking and Raw Materials Seminar, Belo Horizonte, Brazil, 4 September 2013*; p. 29.
4. 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.
5. Nomura S. The mechanism of coking pressure generation I: Effect of high volatile matter coking coal, semi-anthracite and coke breeze on coking pressure and plastic coal layer permeability / S. Nomura, M. Mahoney, K. Fukuda, K. Kato, A. Le Bas, S. Mc. Guire // *Fuel*. – 2010.

– Vol. 89(7). – P. 1549–1556.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.001>

6. Mahoney M. The mechanism of coking pressure generation II: Effect of high volatile matter coking coal, semi-anthracite and coke breeze on coking pressure and contraction / M. Mahoney, S. Nomura, K. Fukuda, K. Kato, A. Le Bas, D. R. Jenkins, S. McGuire // Fuel. – 2010. – Vol. 89(7). – P. 1557–1565.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.003>

7. Десна Н.А. Вплив вологості вугільної шихти на її насипну густину / Н.А. Десна, Д.В. Мірошніченко, І.В. Мірошніченко, В.І. Мещанин, В.В. Коваль // Вуглехімічний журнал. – 2021. – № 1. – С. 10-19.
<https://doi.org/10.31081/1681-309X-2021-0-1-10-19>

8. Rejda M. Stamp-charged Coke-making technology – An Empirical model for prediction of coal charge density for stamp charging coke oven batteries / M. Rejda, G. Galko, M. Sajdak, A. Wierczorek // Energies. – 2022. – Vol. 15(24). – P. 9440. <https://doi.org/10.3390/en15249440>

9. Білошапка І.В. Вплив якості вугільних концентратів на їхню насипну щільність / І.В. Білошапка, І.І. Сікан, Б.Я. Василенко, Н.В. Мукіна, С.С. Селін, О.А. Кобзар, І.Д. Дроздник, Д.В. Мірошніченко, Є.В. Іванова, Н.А. Десна // Вуглехімічний журнал. – 2011. – №3-4. – С. 9–12.

10. Díaz-Faes E. Characterization of different origin coking coals and their blends by Gieseler plasticity and

TGA / E. Díaz-Faes, C. Barriocanal, M.A. Díez, R. Alvarez // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2007. – Vol. 80 (1). – P. 203–208.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.02.008>

11. Кузніченко В.М. Тиск розпирання вугілля та шихт в процесі коксування: Монографія / В.М. Кузніченко, І.В. Шульга, О.В. Ситник. – Харків: Планета-Прінт, 2021. – 210 с.

12. Мукіна Н.В. Підготовка вугільної шихти до коксування в умовах комплексу коксових батарей №5, 6 КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» / Н.В. Мукіна., О.П. Черноусова, Д.В. Мірошніченко, Н.А. Десна, О.В. Ситник, В.В. Коваль // Вуглехімічний журнал. – 2021. – № 6. – С. 4-17. <http://dx.doi.org/10.31081/1681-309X-2021-0-6-4-17>

13. Indimath S. Ultrasonic technique for online measurement of bulk density of stamp charge coal cakes in coke plants / S. Indimath, R. Shunmugasundaram, S. Balaramurugan, B. Das, R. Singh, M. Dutta // Fuel Processing Technology. – 2018. – Vol. 18. P.155–161.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.12.017>

14. ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація». – Київ: ДП «Держспоживстандарт України», 2015. – 9 с.

Рукопис надійшов до редакції 12.05.2024 р.

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

Speciality 161. U.D.C. 662.74.2

DEVELOPMENT OF OPTIMAL COMPOSITIONS OF COAL BLENDS FOR TAMPING. REPORT 1. THE RESEARCH OF RAW MATERIALS FOR THE POSSIBILITY OF THEIR USE IN TAMPED CHARGES

© 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, I.V. Shulga, Ph.D. in Technical Sciences, O.V. Sytnyk, Ph.D. in Technical Sciences, Yu. Lutsenko, Ph.D. in Technical Sciences (State Enterprise "Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)", 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine), S.O. Kravchenko, 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), N.A. Desna, Ph.D. in Technical Sciences (State University of Economics and Technology, 16, Medychna str., Kryvyi Rih, 50005, Ukraine)

It is shown that the coal used for coking with the tamping technology should be characterised by a low basicity index, the necessary levels of sintering and tamping to achieve cake stability when it is loaded into the coking chamber. Based on this, a comprehensive study of the properties of 15 components of hard coal charges (13 coal concentrates, sludge and flotation concentrate) was carried out in terms of their prospects as a raw material base using the technology of tamping coal charges. The analysis of the obtained results is presented. In particular, the evaluation of the shear strength of coal concentrates showed low values (from 9.6 to 12.6 kPa) of the shear force for all the studied samples. The strength of rammed cakes made from fine additives is significantly higher (σ_{zz} of flotation concentrate is 15.8 kPa, and sludge is 14.9 kPa), so an increase in their content in the charge will have a positive effect on the strength of the rammed cake.

It has been established that the most accurate of the studied coal quality indicators, the tamping index σ_{zz} , is predicted by the Hardgrove rejuvenation coefficient and the thickness of the plastic layer. Prediction by volatile matter yield and free swelling index FSI is possible with medium accuracy, while the vitrinite re-



flection coefficient, Horn index and maximum compression index of Odibert-Arnoux are inaccurate. The heterogeneity of the samples for all the studied indicators characterising the fluid-plastic properties of coal was revealed.

The optimums of the function of the tamping index were calculated, which are achieved at the following quality indicators: $V^{daf} = 25.7\%$; $Y = 14.3\text{ mm}$; $HGI = 69.6\text{ units}$; $R_0 = 1.17\%$; $RI = 37.9\text{ units}$; $a = 1.9\%$; $FSI = 2.6\text{ units}$. It was established that the optimum ramming properties are achieved at the values of classification indicators corresponding to coking coal. A positive feature of the tamping technology is the possibility of ensuring the specified set of properties by using not expensive and scarce coking coal, but a mixture of cheaper grades of low-baking, petrographically heterogeneous coal..

Keywords: coal, coal concentrates, coking, tamping, technological properties, testing, plastic-viscous properties, Hardgrove threshold.

Corresponding author Miroshnychenko D.V., e-mail: dymir79@gmail.com

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-3-14-22

Спеціальність 161, 51. УДК 669+662.73+338.28. JEL: L60; L70

РОЗВИТОК РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЙ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА НА ОСНОВІ УКРАЇНСЬКОГО ВУГІЛЛЯ

© М.О. Кизим¹, В.С. Хаустова², Є.І. Котляров³

Науково-дослідний центр Індустріальних проблем розвитку НАН України (НТЦ ІПР), пров. Інженерний 1а, м. Харків, 61166, Україна

І.В. Шульга⁴

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

¹ Кизим Микола Олександрович, член-кор. НАН України, докт. економ. наук, проф., головний наук. співр., e-mail: m.kuzym@gmail.com

² Хаустова Вікторія Євгенівна, докт. економ. наук, проф., директор, e-mail: v.khaust@gmail.com

³ Котляров Євген Іванович, канд. економ. наук, доц., зав. сектору енергетичної безпеки та енергозбереження Науково-дослідного центру індустріальних проблем розвитку НАН України, e-mail: ekotlarov@i.ua

⁴ Шульга Ігор Володимирович, к.т.н., доц., с.н.с., завідувач коксового відділу, e-mail: ko@ukhin.org.ua

У статті показано, що повоєнне відновлення чорної металургії України має відбуватись на новій технічній та екологічній основі – т. зв. «зеленій металургії», спрямованій на зменшення шкідливого впливу на довкілля під час отримання заліза та сплавів на його основі. Одним з головних елементів розвитку «зеленої металургії» є заміна традиційного доменного виробництва із відновленням залізної руди коксом на технологію прямого відновлення заліза без використання коксу. Зазначено, що найперспективнішим для умов України є процес прямого відновлення заліза синтез-газом, який отримується при газифікації малометаморфованого вугілля. Для розвитку низьковуглецевої металургії в Україні є всі необхідні передумови, а саме: великі поклади залізної руди та потужності з її збагачення, які забезпечують отримання напівфабрикату (окатишу) належної якості; наявність в балансових запасах викопного вугілля в Україні близько двох третин саме малометаморфованого вугілля марок Б, Д, ДГ та Г. Підкреслено, що зруйнованість більшості вугільної електрогенерації спричинила надлишки вугілля, котре видобувається в Україні та цілком придатне для газифікації та виробництва синтез-газу. Через це розвиток металургії, заснованої на використанні синтез-газу з малометаморфованого вугілля, надає можливість не лише забезпечити економіку країни високоякісною сталлю, а й зберегти вугільну промисловість і, більш того, надати їй нові можливості, забезпечивши стійкий збут за прийнятними цінами. Показано, що практична вуглецева

нейтральність технології відновлення заліза з руд може бути досягнута шляхом використання як відновника чистого водню з можливим використанням вуглецевого палива лише для забезпечення теплом реакції відновлення. Тому для зменшення впливу на довкілля запропонованої технології виробництва заліза необхідний пошук нових шляхів отримання водню.

Ключові слова: «зелена» металургія, безкоксова металургія, пряме відновлення заліза, малометаморфоване вугілля, газифікація вугілля, отримання водню

Автор для листування I.V. Шульга, e-mail: ko@ukhin.org.ua

Традиційно українська т. зв. «чорна» металургія – виробництво заліза та сплавів на його основі – чавуну, сталі і металопрокату займала лідируючі позиції не лише в СРСР, а й в усьому світі. Ще 2015 р. країна входила до ТОП-10 виробників сталі [1]. Але протягом останніх десятиріч гірничо-металургійний комплекс України (далі – ГМК) постійно втрачав свої позиції: зменшувалися обсяги виробництва, погіршувалися техніко-економічні показники, збільшувався негативний вплив на оточуюче середовище. Причиною системної кризи ГМК протягом останніх десятиріч були ціла сукупність об'єктивних і суб'єктивних факторів, серед яких в першу чергу слід зазначити тривалу відсутність масштабних інвестицій, наростаючі проблеми з видобутком коксівного вугілля, тощо.

Отже, ще до початку повномасштабних військових дій металургійна промисловість України вимагала розробки стратегії подальшого розвитку. З початком повномасштабної війни проблеми ще загострилися через втрату контролю та руйнацію найбільших металургійних підприємств, зокрема ПрАТ «ММК ім. Ілліча», ПрАТ «МК АЗОВСТАЛЬ», ПрАТ «АКХЗ». Внаслідок цього український ГМК суттєво зменшив обсяги виробництва. За урядовими оцінками скорочення операційної діяльності характеризується наступними даними: видобуток залізної руди скоротився на 40 % з 86 млн т у 2021 році до 34 млн т у 2022 році, виробництво чавуну – на 70 % з 21 млн т до 6 млн т, виробництво необробленої сталі – з 21 млн т до 6 млн т, виробництво готового прокату – з 19 млн т до 5 млн т [2]. Виробництво коксу валового 6 %-ї вологості зменшилось з 9,7 млн т в 2020 р. [3] до 3,35 млн т в 2023 р. та 1,4 млн т за 5 місяців 2024 р.

Але, в умовах широкомасштабної військової агресії та при майбутньому відновленні України значення металургії важко переоцінити. Майбутнє відновлення інфраструктури та промислових об'єктів, вирішення питань релокації промислових підприємств суттєво полегшується за умови забезпечення країни власним металопрокатом. Все це вимагає переосмислення ролі і місця металургії в економіці країни в сучасних реаліях. На відміну від довоєнної металургії, за якої більше 80 % металопродукції експортувалося, відновлений ГМК повинен, перш за все, бути орієнтованим на внутрішній ринок. З боку Уряду України є розуміння цієї проблеми. Так, в Плані повоєнного розвитку України [2] передбачається розвиток переробних галузей, спрямований на створення самодостатньої економічної моделі, де додатковий внутрішній попит на машини та обладнання задовольняється за рахунок внутрішньої пропозиції.

Необхідність відновлення і докорінної модернізації (а, по суті, – побудови нової металургії) викликана також загальносвітовим трендом – відмовою від виробництва металу шляхом непрямого відновлення заліза у доменних печах і переходом на технології прямого відновлення з поступовим переходом до т. зв. «зеленої» металургії, яка характеризується практично нульовими викидами парникових газів (діоксиду вуглецю). Необхідність такого переходу пояснюється тим, що панівна технологія непрямого відновлення базується на використанні вуглецю для відновлення руди до металу. За оцінками Міжнародної енергетичної агенції в 2020 р. світова металургія 74 % усіх енерговитрат задовольняла за рахунок вугілля, внаслідок чого вона продукувала 7 % загальних щорічних викидів діоксиду вуглецю в світі (2,6 Гт) [4].

Необхідність саме такого напрямку розвитку вітчизняної металургії (її декарбонізації) визнається як Урядом країни, так і крупними гравцями металургійного сектору. Так, в 2023 р. на урядовому рівні створено платформу «зеленого» відновлення металургії, до якої приєднався найбільший виробник сталі в Україні – група «Метінвест» [5]. В 2024 р. Україна та Організація Об'єднаних Націй з індустріального розвитку UNIDO підписали Програму зеленого відновлення промисловості України на 2024-2028 роки [6].

Амбітні плани Уряду були презентовані на міжнародній конференції в 2022 р. в м. Лугано (Швейцарія). Згідно з цими планами передбачається реалізація низки інвестиційних проектів, зокрема, виробництво 2,5-5,0 млн т «зеленої» сталі в електродугових печах та створення модулів ЗПВ/ГБЗ (залізо прямого відновлення/гаряче брикетоване залізо), сумісних з воднем, для виробництва 5 млн т на рік ЗПВ/ГБЗ [7].

Отже, відмова від технології непрямого відновлення та перехід до екологічніших технологій виробництва сталі є загально визнаною. В світовій практиці промислове освоєння отримали різні процеси та технології, які відрізняються апаратурним оформленням і видом відновника, що використовується для перетворення залізної руди на метал.

Метою статті є вибір та обґрунтування технології позадоменного виробництва заліза, яка може бути використана в Україні з урахуванням наявної сировинної бази, забезпеченості необхідними енергоресурсами та іншими специфічними умовами країни.

При розгляді майбутніх напрямів розвитку металургійної промисловості слід враховувати ті фізичні та хімічні процеси, які лежать в основі виробництва заліза. В найбільш узагальненому вигляді, як в теоретичній, так і в практичній площині можливі два основних варіанти отримання сталі для подальшого виробництва металопрокату (рис. 1):

- отримання напівфабрикату з залізної руди (чавун, залізо прямого відновлення) з подальшим очищенням від шкідливих домішок і баластних речовин та отриманням відносно чистого заліза (сталі);
- переробка металобрухту на сталь.

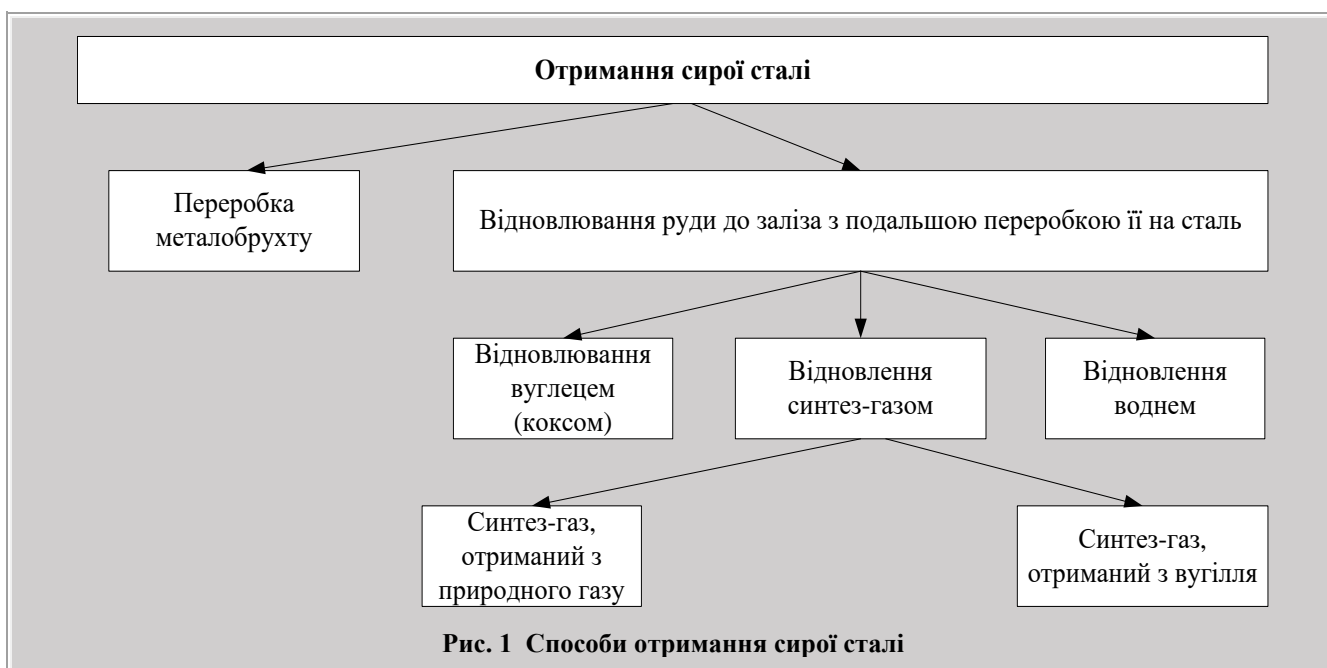


Рис. 1 Способи отримання сирової сталі

В межах цієї статті у якості критерію порівняння різних способів отримання заліза з руди використовуються питомі викиди діоксиду вуглецю на 1 т сталі, середньосвітовий рівень яких на даний час складає 1,4 т/т, при запланованому зниженні в 2050 р. до 0,6 т/т [3].

Переплавка металобрухту на сталь конверторним способом з екологічної точки зору є відносно чистим процесом: у якості джерела енергії для переплавки використовується електрична енергія, що мінімізує викиди діоксиду вуглецю. Тобто, за викидами діоксиду вуглецю такий спосіб отримання сталі є практично вуглецево нейтральним.

Стримуючим фактором застосування такої технології є дефіцит металобрухту. В майбутньому, при повноцінному переході до циркулярної економіки із максимально замкненими ресурсними циклами [8] роль металобрухту у задоволенні потреб в сталевих виробках буде

зростати. Але, навіть при стовідсотковому повторному використанні у сталеплавильному виробництві відпрацьованих металевих виробів і матеріалів брухт не здатен задовольняти зростаючі потреби людства в металопродукції. Отже, переробка металобрухту може розглядатися лише як доповнююча технологія. Саме в такому сенсі переробка металобрухту використовується усіма країнами, які мають власну металургійну промисловість.

З цього випливає висновок, що технології отримання заліза із руди збережуть своє значення і в майбутньому.

В узагальненому вигляді, за своєю сутністю, переробка залізної руди (оксидів заліза) на метал є хімічною реакцією відновлення:



де FeO_x – окиснена форма заліза в руді, що є сумішшю двох оксидів – FeO та Fe_2O_3 і тут умовно показана як сполука змінного складу; Red – відновник; Fe – відновлене залізо; O_x – окиснена форма відновника.

Така хімічна реакція відноситься до ендотермічних. Тому, з метою забезпечення необхідної температури реакції, зазвичай частина відновника спалюється для підтримання теплового балансу процесу. В деяких випадках для забезпечення необхідної температури реакції принаймні частково спалюється не відновник, а інше паливо (природний газ чи вугілля) [9].

Історично найрозповсюдженішою є вуглецева металургія (використання у якості відновника вуглецю) [10]. Основою технології є реакція взаємодії вуглецю з залізною рудою, при якій отримується власне залізо і діоксид вуглецю:



Сумарно:



Джерелом вуглецю на різних стадіях розвитку виступало деревне вугілля, а за збільшення продуктивності агрегатів – кокс, що отримується із суміші окремих (коксівних) марок кам'яного вугілля шляхом нагрівання без доступу повітря до середньої температури по осі засипки 1050 ± 50 °C [11]. Саме така технологія є найпоширенішою в усьому світі і саме вона є джерелом масованих викидів тепличного газу – діоксиду вуглецю. Перевагами технології є її відпрацьованість і можливість використання агрегатів великої потужності, здатних випускати тисячі тон металу на добу. До недоліків слід віднести необхідність використання складних, капіталоемних і екологічно небезпечних процесів переробки кам'яного вугілля на доменний кокс та відновлення залізної руди в доменних печах.

За нашими укрупненими розрахунками при виробництві 1 т чавуну викиди діоксиду вуглецю в коксовому і доменному виробництвах складають (за питомої витрати коксу на тону чавуну 0,35-0,45 т/т) 1,3-1,7 т CO_2 на 1 т чавуну. Саме такі витрати роблять металургію одним з найбільших забруднювачів довкілля.

Альтернативою вуглецевій металургії є т. зв. «безкоксова» металургія, за якої отримання заліза з руди досягається за рахунок використання інших відновників, відмінних від вуглецевісних матеріалів: синтез-газу (суміші монооксиду вуглецю CO та водню) або чистого водню. Зазвичай, в промислових масштабах як відновник використовується синтез-газ, який отримується при переробці різних видів сировини.

Найбільшого поширення в світі отримав спосіб одержання синтез-газу шляхом каталітичної парової конверсії природного газу, основною складовою якого є метан [12]. Сумарним рівнянням реакції є:



Тобто, внаслідок парової конверсії метану отримується синтез-газ, який містить водень та монооксид вуглецю у співвідношенні 3:1. В подальшому, водень використовується у якості відновника:



Спалювання монооксиду вуглецю (його окиснення до діоксиду) забезпечує тепловий баланс реакції:



Результатом процесу є т. зв. «губчасте залізо» – високоякісна сировина для виробництва сталі в електродугових печах.

Для застосування цієї технології необхідна високоякісна збагачена залізна руда (як правило, у вигляді окатишів) із змістом заліза не менше 62 %. Цей матеріал виробляється в Україні в достатніх обсягах. Зокрема, необхідний для прямого відновлення окатиш виробляється на гірничо-збагачувальних комбінатах групи Метінвест (із загальним вмістом заліза 62,5-65,5 %) [13], а також групою Фертехро (з загальним вмістом заліза 62-67 %) [14]. На даний час обсяг виробництва окатишу суттєво перевищує внутрішнє споживання і значна його частина експортується.

В табл. 1 наведені основні техніко-економічні показники переробки 1,538 млн т окатишу з виробництвом 1 млн т губчастого заліза. Для розрахунків прийнято, що загальний вміст заліза в окатиші (у вигляді оксиду Fe_2O_3) складає 65 %. Розрахунки виконано, виходячи з того, що:

– для відновлення двох кіломолей заліза (112 кг) з оксиду Fe_2O_3 потрібно додати три кіломоля водню (6 кг або $67,2 \text{ м}^3$) і підвести 96,8 МДж тепла; в результаті реакції отримується 2 кіломоля заліза (56 кг);

– при окисненні (спалюванні) 1 кіломолю монооксиду вуглецю ($22,4 \text{ м}^3$ або 28 кг) до діоксиду вуглецю виділяється 565 МДж тепла.

Отже, викиди парникового газу при використанні у якості відновника водню – 0,328 т/т – значно нижчі, ніж при традиційній коксовій металургії та є кращими, ніж прийнято цільовим орієнтиром на 2050 р. – 0,6 т/т [4].

Як свідчать виконані розрахунки, тиражування такої технології потребує значних ресурсів природного газу, який в сучасних умовах Україні є вкрай дефіцитним товаром. Крім того, технологія «природний газ → синтез-газ → відновлення заліза» є чутливою до ціни природного газу. Саме через високі ціни на природний газ в Україні припинено реалізацію великого інвестиційного проекту з будівництва електрометалургійного підприємства «Ворскла-сталь» з проектною потужністю підприємства 3 млн т сталі на рік. За оцінками інвестору (група Фертехро), реалізація проекту є економічно доцільною, якщо ціна природного газу не буде перевищувати 100 доларів за тисячу кубічних метрів [15].

Таблиця 1

Потреба в ресурсах для виробництва губчастого заліза за технологією використання природного газу

| Показник | Чисельне значення |
|--|-------------------|
| Кількість окатишу, що переробляється, тис. т | 1538 |
| Кількість заліза, що отримується, тис. т | 1000 |
| Кількість водню, який потрібен для відновлення, млн. м ³ | 600 |
| Кількість монооксиду вуглецю, що спалюється в процесі відновлення заліза, млн. м ³ | 150 |
| Кількість природного газу для виробництва пари для парової конверсії метану, млн. м ³ | 17 |
| Кількість природного газу для конверсії у синтез-газ, млн. м ³ | 150 |
| Загальна кількість природного газу для отримання 1 млн т губчастого заліза, млн. м ³ | 167 |
| Викиди діоксиду вуглецю при спалюванні монооксиду вуглецю при виробництві заліза і природного газу при виробництві пари: | |
| – млн м ³ | 167 |
| – тис т | 328 |
| Питомі викиди діоксиду вуглецю в розрахунку на готову продукцію, т/т | 0,328 |

Отже на даний час за умов дефіциту природного газу і високих цін на нього, застосування розглядуваної технології з використанням природного газу не має перспектив в Україні. Певні перспективи можуть з'явитися, якщо будуть реалізовані плани Уряду щодо нарощування видобутку природного газу з одночасним зменшенням його споживання населенням внаслідок масової термомодернізації будівель [2; 7] і модернізації комунальної енергетики [2].

Наступним варіантом отримання заліза прямого відновлення є використання як відновника і джерела тепла синтез-газу, отриманого газифікацією вугілля. Газифікація вугілля для отримання синтез-газу має промислове використання в деяких країнах світу, передусім – для виробництва синтетичного моторного палива [16].

На даний час промислове значення мають різні процеси [17], наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Головні промислові процеси газифікації вугілля

| Технологія | Сутність |
|----------------------------------|--|
| Lurgi | Протиточна парокиснева газифікація крупнокускового вугілля (або брикетів) в стаціонарному шарі |
| Koppers-Totzek, Siemens, Prenflo | Прямоточна парокиснева газифікація в потоці пиловидного вугілля |
| Texaco, Konoko-Phillips | Прямоточна киснева газифікація в потоці водо-вугільної пульпи |

Ці процеси відрізняються технічними параметрами газифікації (температура, тиск, тривалість газифікації), вимогами до сировини і складом кінцевого продукту – синтез-газу (за співвідношенням водень : монооксид вуглецю). Загальним для усіх цих процесів є орієнтація на малометаморфоване неоксидне енергетичне вугілля, частка якого в загальних покладах України перевищує 60 % [18]. В залежності від технологічних параметрів газифікації склад синтез-газу за співвідношенням водень : монооксид вуглецю може коливатися в межах (2:1) – (1:2). Для подальших розрахунків розглянемо два варіанти, що відрізняються між собою складом синтез-газу за співвідношенням водень : монооксид вуглецю:

Перший варіант – співвідношення компонентів водень : монооксид вуглецю дорівнює 1 : 1, усереднений склад синтез-газу, % (об.): H₂ – 45, CO – 45, CO₂ – 10.

Другий варіант – співвідношення компонентів водень : монооксид вуглецю дорівнює 2 : 1, усереднений склад синтез-газу, % (об.): H₂ – 60, CO – 30, CO₂ – 10;

В табл. 3 наведено розрахунок окремих статей матеріального балансу при виробництві 1 млн т губчастого заліза для прийнятих варіантів складу синтез-газу.

Розрахунки виконані для типового українського малометаморфованого вугілля. Як і в попередньому випадку, для співставності приймаємо виробництво заліза з окатишів із загальним вмістом заліза 65 %.

Отже, як показують наведені результати розрахунків, екологічність процесу отримання заліза шляхом використання синтез-газу з вугілля є чутливою до на-

сиченості цієї сировини воднем. Мінімальні викиди діоксиду вуглецю досягаються при наступному складі синтез-газу, % (об.): водень – 90 %, монооксид вуглецю – 10 %. При використанні такого «ідеального» синтез-газу викиди діоксиду вуглецю в розрахунку на 1 т залі-

за будуть складати 0,135 т/т. Але такий склад синтез-газу можливо отримати лише за умови окремого від газифікації вугілля процесу отримання водню і штучному його додаванні до одержаного синтез-газу.

Таблиця 3

Потреба в синтез-газі та викиди діоксиду вуглецю при виробництві губчастого заліза за технологією використання кам'яного вугілля

| Показник | Варіанти складу синтез-газу | |
|---|-----------------------------|-----------|
| | 1 | 2 |
| Співвідношення водень : монооксид вуглецю | 1 : 1 | 2 : 1 |
| Кількість окатишу, що переробляється, тис. т | 1538 | |
| Кількість заліза, що отримується, тис. т | 1000 | |
| Кількість водню, яка потрібна для відновлення, млн. м ³ | 600 | |
| Кількість монооксиду вуглецю, що міститься в синтез-газі і перетворюється на діоксид вуглецю, млн. м ³ | 600 | 300 |
| Кількість діоксиду вуглецю, що міститься в синтез-газі, млн. м ³ | 133 | 100 |
| Загальна кількість синтез-газу, яка використовується в процесі відновлення, млн. м ³ | 1333 | 1000 |
| Усього утворюється діоксиду вуглецю, млн. м ³ (тис. т) | 733 (1440) | 400 (786) |
| Викиди CO ₂ в розрахунку на готову продукцію, т/т | 1,44 | 0,79 |

Вважаємо, що розглядувана технологія виробництва заліза шляхом непрямого відновлення синтез-газом з вугілля виглядає в сучасних українських умовах досить перспективною, якщо врахувати наявність покладів необхідного вугілля і виробничих потужностей з видобутку і збагачення саме такого вугілля.

Зазвичай, таке малометаморфзоване вугілля використовувалося як паливо для теплової електрогенерації. Остання, внаслідок збройної агресії, значною мірою зруйнована, а процес її повномасштабного відновлення є досить проблематичним через те, що Україна приєдналася до кліматичних цілей людства і планує відмовитися від спалювання вугілля на теплових електростанціях до 2035 р. [2].

Всі ці чинники ставлять під загрозу саме існування вугільної промисловості в Західному Донбасі і Львівсько-Волинському басейні. Виходом з цієї ситуації є, на нашу думку, переорієнтація використання вугілля з простого спалювання на кваліфікованіше виробництво синтез-газу, як для виробництва синтетичного моторного палива [16], так і для виробництва заліза прямого відновлення.

З тієї ролі, яку грає водень в процесі прямого відновлення заліза, впливає ще один напрямок переходу до зеленої металургії, а саме – використання для відновлення виключно водню. На думку прихильників зеленого переходу, використання у якості відновника водню дозволить повністю виключити з процесу отримання заліза викиди діоксиду вуглецю - парникового газу, тобто перейти до вуглецевонеutralної металургії.

Як згадувалося, Уряд України, презентуючи інвестиційний проект створення сумісних з воднем модулів для виробництва 5 млн т заліза прямого відновлення [7], бачить певні перспективи саме в такому варіанті розвитку оновленої металургії. Про це ж свідчить і затверджений на урядовому рівні План України [2].

При розгляді такого варіанту розвитку металургії потрібно врахувати наступні обставини.

Кількість технологій отримання водню в промислових масштабах є досить обмеженою. Крім розглянутої вище технології отримання водню шляхом каталітичної парової конверсії природного газу, промислове значення має процес електролізу води, в результаті якого отримуються водень і кисень.

Особливістю процесу електролізу є його висока енергоємність. Виконані нами розрахунки [19] показують, що для отримання 1 тис м³ водню (89 кг) необхідно 630 кВт×год електроенергії. За такої енергоємності процес отримання заліза прямим відновленням воднем може вважатися вуглецевонеutralним, якщо вуглецевонеutralним є процес отримання необхідної кількості електроенергії (т. зв. «зелена електроенергія»).

Вуглецевонеutralна електроенергія може бути отримана на електростанціях, які використовують атомну енергію, або енергію сонця, вітру чи води (гідроелектростанції).

Як і в попередніх варіантах розрахунків щодо організації виробництва заліза прямого відновлення, приймаємо, що для переробки 1,538 млн т окатишу (з загальним вмістом заліза 65 %) і виробництва 1 млн т заліза

потрібно 600 млн м³ водню. За нашими розрахунками, для такого обсягу виробництва заліза в процесі електролізу води має бути використано 380 ГВт×год електроенергії.

Але для виробництва заліза прямого відновлення окрім водню, який використовується у якості відновника, необхідно ще й забезпечити процес паливом, згоряння якого дозволить отримати теплоту, необхідну для протікання хімічної реакції відновлення заліза – 864,3 ТДж.

Виконані нами розрахунки показують, що використання у якості палива надлишкового водню є недоцільним: для забезпечення протікання хімічних реакцій необхідно спалювати 6,8 млрд м³ водню (тобто, в 11 раз більше, ніж потрібно власне для хімічної реакції). Для виробництва такої кількості водню потрібно додатково до 1 ГВт потужностей електрогенерації.

Реальним виглядає комбінований варіант зеленого виробництва заліза, за яким виробництво відновника-водню базується на електролізі, а забезпечення теплового балансу виробничого процесу здійснюється шляхом згоряння іншого палива – природного газу, тощо.

При теплоті згоряння природного газу 32 МДж/м³ для отримання 864,3 ТДж теплоти, необхідної для здійснення реакції відновлення, необхідно палива: $864,3 : 32 = 27$ млн. м³. При спалюванні цієї кількості газу утворюється такий самий об'єм діоксиду вуглецю згідно з рівнянням реакції:



Маса діоксиду вуглецю становитиме:

$$\frac{27 \cdot 44}{22,4} = 53 \text{ тис т}, \quad (9)$$

де 44 – мольна маса діоксиду вуглецю, кг/кмоль; 22,4 – об'єм 1 кмоль ідеального газу за 0 °С та 101,3 кПа, м³.

В розрахунку на 1 т губчастого заліза викиди діоксиду вуглецю від спалювання природного газу складатимуть 0,053 т/т заліза. Тобто, така технологія, хоча і відповідає перспективним вимогам щодо зниження викидів тепличних газів на період до 2050 р., все ж таки не може вважатися вуглецевонеутральною.

Тому актуальним є пошук шляхів подальшого зниження викидів тепличних газів при виплавленні заліза із руд, зокрема внаслідок застосування прогресивних способів отримання водню.

Висновки

1. Перехід до низьковуглецевої економіки в цілому і металургії зокрема є стратегічним напрямом подальшого розвитку України.

2. Найперспективнішим для умов України є процес прямого відновлення заліза синтез-газом, який отримується за газифікації малометаморфованого вугілля.

3. Для розвитку низьковуглецевої металургії в Україні є всі необхідні передумови, а саме: великі поклади залізної руди та наявність потужностей з її збагачення, які забезпечують отримання напівфабрикату (окатишу) належної якості; великі поклади малометаморфованого кам'яного вугілля, які складають близько двох третин наявних геологічних запасів; зруйнованість більшості вугільної електрогенерації спричинила надлишки вугілля, що видобувається в Україні та цілком придатне для газифікації та виробництва синтез-газу.

3. Через це розвиток металургії, заснованої на синтез-газі з малометаморфованого вугілля, надає можливості не лише забезпечити економіку країни високоякісною сталлю, а й зберегти вугільну промисловість і, більш того, створити нові можливості для її розвитку, забезпечивши стійкий збут за прийнятними цінами.

4. Для зменшення впливу на довкілля запропонованої технології виробництва заліза необхідні додаткові дослідження в напрямку пошуку шляхів насичення синтез-газу воднем.

Бібліографічний список

1. *The Technical Society, The Iron and Steel Institute of Japan. Production and Technology of Iron and Steel in Japan during 2022 // ISIJ International. – Vol. 63 (2023). – 6. P. – 951–969. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.63.951>.*
2. *План України. Схвалено розпорядженням Кабінету Міністрів України від 18 березня 2024 р. № 244-р. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.me.gov.ua/Documents/List?lang=uk-UA&id=8f36a2d9-9611-4bff-8fa9-474da62bd28d&tag=PlanUkraini>.*
3. *Кравченко С.О. Аналіз обсягу виробництва та якості коксу у 2020 році українських коксохімічних підприємств / С.О. Кравченко, О.В. Туркіна, С.В. Чанлянюк, А.Г. Старовойт // Вуглехімічний журнал. – 2022. – № 4. – С. 16–21. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2022-0-4-16-21>.*
4. *International energy agency. Iron and Steel Technology Roadmap Towards more sustainable steelmaking, 2020, 190 p. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://iea.blob.core.windows.net/assets/eb0c8ec1-3665-4959-97d0-187ceca189a8/Iron_and_Steel_Technology_Roadmap.pdf.*
5. *Метінвест доєднався до урядової платформи щодо зеленого відновлення металургії. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://minprom.ua/news/297227.html>.*
6. *Україна та UNIDO підписали Програму зеленого відновлення промисловості України на 2024-2028 роки. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.kmu.gov.ua/news/ukraina-ta-unido-pidpysaly>.*

[prohamu-zelenoho-vidnovlennia-promyslovosti-ukrainy-na-2024-2028-roku](#)

7. План відновлення України. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://recovery.gov.ua/project-program/grow-value-adding-sectors-of-economy?page=2>.

8. Жуковина О.В. Промислова екологія / О.В. Жуковина, І.В. Шульга. – Харків: НФаУ, Золоті сторінки, 2004. – 143 с.

9. 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.

10. Шульга І.В. Отримання відновників для виплавки заліза із руди (до середини XIX ст.) / І.В. Шульга // Вісник НТУ ХП. Сер.: Історія науки і техніки. – 2011. – № 1. – С. 177-189.

11. ПТЕ-2017 Правила технічної експлуатації коксохімічних підприємств. – Харків: ДП «Гипрококс», 2018. – 283 с.

12. Шульга І.В. Напрямки удосконалення технологій конверсії вугілля в синтетичні рідкі палива / І.В. Шульга, М.О. Кизим, Є.І. Котляров // Вуглехімічний журнал. – 2023. – № 6. – С. 37-44 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-6-37-44>.

13. Залізородна сировина. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://metinvestholding.com/ua/products/semi-finished-products/iron-ore-concentrate>.

14. GMK center. Група Ferrexpo. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://gmk.center/manufacturer/ferrexpo-2/>.

15. Будівництво заводу "Ворскла сталь" відтерміноване на 10 років / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.fixygen.ua/news/20181219/proekt-stroitelstva.html>

16. Кизим М.О. Техніко-економічні засади створення підгалузі з виробництва рідкого синтетичного палива в Україні / М. О. Кизим, В. Є. Хаустова, В. В. Шпілевський [та ін.]. – Харків: ФОП Лібуркіна Л.М., 2022. – 212 с.

17. Шульга І.В. Процеси термохімічної переробки вугілля / Довідник коксохіміка. Т. 2. Виробництво коксу. Розд. 20. – Харків: ВД ІНЖЕК, 2014. – С. 689-725.

18. Портал даних видобувної галузі України. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://eiti.gov.ua/resursi-rozvidka-ta-vidobuvannya/katyuane-vugillya-2022/>.

19. Шульга І.В. Спосіб отримання синтетичних моторних палив з вугілля / І.В. Шульга, М.О. Кизим, В.Є. Хаустова, Є.І. Котляров : пат. 156530 Україна. № и 2024 01093; заявл. 29.02.2024; опубл. 03.07.2024, Бюл. № 27.

Рукопис надійшов до редакції 01.07.2024

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-3-14-22

Speciality 161, 51. U.D.C. 669+662.73+338.28. JEL: L60; L70

DEVELOPMENT OF RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES OF METALLURGICAL PRODUCTION ON THE BASIS OF UKRAINIAN COAL

© М.О. Кизим, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Doctor of Economics, V.E. Haustova, Doctor of Economics, E.I. Kotlyarov, Ph.D. in economics ((Scientific Research Centre for Industrial Problems of Development of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1a Inzhenernyi lane, Kharkiv, 61166, 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 the post-war restoration of Ukraine's ferrous metallurgy should be based on a new technical and environmental basis - the so-called 'green metallurgy' aimed at reducing the harmful environmental impact of iron and iron-based alloys. One of the main elements of the development of 'green metallurgy' is the replacement of traditional blast furnace production with the reduction of iron ore with coke with the technology of direct reduction of iron without the use of coke. It is noted that the most promising for the conditions of Ukraine is the process of direct reduction of iron with synthesis gas, which is obtained during the gasification of low-metamorphosed coal. Ukraine has all the necessary prerequisites for the development of low-carbon metallurgy, namely: large deposits of iron ore and its enrichment facilities, which ensure the production of semi-finished products (pellets) of proper quality; the presence of about two-thirds of fossil coal reserves in Ukraine in the balance sheet of low-metamorphosed coal grades B, D, DG and G. It is emphasised that the destruction of most coal-fired power generation facilities has led to a surplus of coal mined in Ukraine, which is quite suitable for gasification and synthesis gas production. Therefore, the development of metallurgy based on the use of



synthesis gas from low-metamorphosed coal makes it possible not only to provide the country's economy with high-quality steel, but also to preserve the coal industry and, moreover, to provide it with new opportunities by ensuring sustainable sales at affordable prices. It has been shown that in practice carbon neutrality of the technology of iron recovery from ores can be achieved by using pure hydrogen as a reducing agent with the possible use of carbon fuels only to provide heat for the reduction reactions. Therefore, in order to reduce the environmental impact of the proposed iron production technology, it is necessary to find new ways to produce hydrogen.

Keywords: 'green' metallurgy, coke-free metallurgy, direct reduction of iron, low-metamorphosed coal, coal gasification, hydrogen production.

Corresponding author I.V. Shulga, e-mail: ko@ukhin.org.ua

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-3-22-27

Спеціальність 161. УДК 620.9:662.74

СУХЕ ГАСІННЯ КОКСУ: УТИЛІЗАЦІЯ НАДЛИШКОВОГО ЦИРКУЛЮЮЧОГО ГАЗУ

© А.А. Когтін

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

Когтін Артем Анатолійович, головний інженер проекту, асп. каф. технологій переробки нафти, газу та твердого палива НТУ «ХПІ», e-mail: kogtin.giprokoks@gmail.com

Статтю присвячено практичному вирішенню проблеми підвищення екологічної безпеки установки сухого гасіння коксу (УСГК) за допомогою розробленої нової технології для зменшення викидів CO та коксового пилу шляхом впровадження установки утилізації надлишкового циркулюючого газу за допомогою спеціального вузла утилізації, основним елементом якого є спеціальний котел-утилізатор.

Показано, що необхідність скидання шкідливих речовин в атмосферу при роботі УСГК пов'язана з тим, що при роботі установки багаторазова циркуляція газів через розпечений кокс призводить до зміни складу газу у напрямку збільшення кількості монооксиду вуглецю (CO). Це робить установку вибухонебезпечною, а газ високотоксичним. Для зниження вибухонебезпечності установки необхідно зменшувати концентрації горючих компонентів у циркулюючому газі. Це здійснюється розведенням суміші азотом.

У статті розглядається розроблений у ДП «ГИПРОКОКС» спосіб утилізації надлишків циркулюючих газів допалюванням CO до CO₂ за допомогою спеціального вузла утилізації (основним елементом якого є котел-утилізатор). Обладнання вузла утилізації може бути розміщено безпосередньо в котельні УСГК або в окремій будівлі поблизу УСГК. Управління роботою вузла утилізації реалізовано за допомогою сучасної системи АСУ ТП.

Зниження концентрації та валового викиду оксиду вуглецю відбувається у спеціальному реакторі. У процесі доробки впровадженої технології виникла необхідність внесення змін і удосконалення деяких рішень. Зокрема, змінено режим роботи газового тракту вузла, що дозволило збільшити потенціал з прийому надлишкового циркулюючого газу та стабілізувати режим спалювання і постало ключовим рішенням для забезпечення аеродинамічного режиму роботи блоків УСГК. Також встановлено змішувальний пристрій на вході циркулюючих газів в котел-утилізатор, що за рахунок контролю втрати і складу циркулюючого газу дозволило стабілізувати процес роботи реактора та децю покращити умови утилізації (спалювання) горючих компонентів при надходженні циркулюючого газу «забаластрованого» складу.

Показано, що впровадження цієї технології ДП «ГИПРОКОКС» дозволяє істотно знизити концентрацію шкідливих речовин та забезпечує додатково вироблення пари, яку можна використовувати на технологічні потреби підприємства або генерацію електроенергії.

Ключові слова: кокс, сухе гасіння, допалювання, котел-утилізатор, циркулюючий газ, надлишок, утилізація, вміст CO, угар, якість коксу.

Автор для листування А.А. Когтін, e-mail: kogtin.giprokoks@gmail.com

Наразі на коксохімічних виробництвах (КХВ) все більше уваги приділяється максимально повному використанню вторинних паливно-енергетичних ресурсів (ВЕР). Це дозволяє окрім економії природних енергоресурсів, знизити витрати на сировину, первинне паливо, електроенергію та інші ресурси, що в значній мірі впливають на собівартість основних продуктів, а отже і на економічну ефективність в цілому. Однією із нагальних задач є пошук нових потенційних ВЕР, які можуть бути використані у виробництві.

Технологія сухого гасіння коксу (ТСГК) є яскравим прикладом ефективного використання ВЕР на КХВ. Ця технологія, порівняно з технологією мокрогасіння, має цілу низку переваг [1-4]. ТСГК дозволяє утилізувати близько 80 % тепла, котре вноситься розжареним коксом з печі, тобто близько 40-45 % тепла, що витрачається на коксування та забезпечує отримання пари енергетичних параметрів у кількості 0,45-0,55 т на одну тону погашеного коксу (пара використовується для технологічних потреб у системі паро-теплопостачання підприємства або для виробництва електроенергії). Крім того, ця технологія забезпечує поліпшення фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей вироблюваного металургійного коксу. Поліпшується гранулометричний склад коксу, підвищується механічна міцність (показники M_{25} та M_{10}), покращуються показники реакційної здатності та післяреакційної міцності (CRI, CSR). Також застосування сухого гасіння коксу може розглядатися як спосіб, що дозволяє без погіршення якості коксу замінити у складі шихти для коксування частину вугілля, що добре спікається (марки Ж і ОС) на більш доступні (до 15 %). Використання коксу сухого гасіння позитивно впливає на роботу доменних печей. При цьому покращуються показники скіпового коксу після відсіву на бункерній естакаді доменного цеху за міцністю та гранулометричним складом. Застосування в доменних печах коксу з практично нульовою вологістю дозволяє зменшити на 1-2 % питому витрату коксу в доменному процесі. ТСГК виключає корозію устаткування і металоконструкцій, яка виникає в зоні впливу краплинного виносу при мокрому гасінні. До того ж, ця технологія розглядається як один із важливих факторів підвищення екологічної безпеки коксового виробництва (зменшення обсягу шкідливих викидів в атмосферу).

Подальший розвиток ТСГК відкриває нові можливості для підвищення якості коксу, енергоефективності

та зменшення шкідливого впливу на довкілля. Процес сухого гасіння, як правило, реалізується використанням установок сухого гасіння коксу (УСГК).

УСГК складається з блоків; кожен блок – з камери гасіння, котла-утилізатора, системи газоходів, пилоочиного обладнання, завантажувальних та розвантажувальних пристроїв, вентилятора та іншого устаткування. У камерах гасіння кокс охолоджується за допомогою циркуляційного газу. Циркуляційний газ є сумішшю, що складається в основному з азоту та інших інертних (стосовно коксу) газів. Ця суміш утворюється при згорянні кисню на етапі пускового циклу установки.

У процесі сухого гасіння циркулюючим газом утворюється деяка кількість надлишкового газу (60-80 $\text{nm}^3/\text{т}$ погашеного коксу), який необхідно безперервно виводити з циклу. Надлишковий газ зазвичай скидається в атмосферу. Об'єм циркулюючого газу, що скидається, та його компонентний склад залежить від потужності та режиму роботи УСГК.

Для підвищення ефективності (зменшення угару, підвищення якості коксу) і екологічної безпеки установки ДП «ГИПРОКОКС» застосовує технологію, яка полягає у роботі блоку УСГК із вмістом оксиду вуглецю (CO) на рівні 10-12 % з подальшою утилізацією надлишкових циркулюючих газів у спеціальній установці.

За наявною інформацією, робота УСГК з високим вмістом CO в циркулюючому газі дозволяє підвищити якість коксу, знизити угар. При роботі УСГК з максимально допустимим (з міркувань безпеки) вмістом CO, має місце значне зниження зольності коксу, покращуються його показники CSR та CRI. Крім того, при підвищенні вмісту CO в циркулюючому газі відбувається зниження угару і відповідно зменшуються втрати коксу в УСГК. Також це дозволяє підвищити калорійність циркулюючого газу.

За сталого технологічного режиму циркулюючий газ має наступний склад: CO – 10-12 %; H_2 – 2-3 %; CH_4 – 0,5 %; O_2 – 0,4-1,0 %; CO_2 – 12-13 %; N_2 – 70-75 %; витрата може становити від 2000 до 15000 $\text{nm}^3/\text{ч}$ (у залежності від потужності установки). Цей надлишковий газ має температуру від 130 до 180 °C.

Через високий вміст CO в надлишковому циркулюючому газі УСГК є основними джерелами його викиду не лише в коксохімічному виробництві, а й в усьому металургійному циклі. Саме CO, який надходить в атмосферу зі свічки скидання надлишкового циркулюючого газу, робить максимальний внесок у загальні ви-

киди цього забруднювача у підгалузі. Наприклад, викиди CO із трубопроводу скидання надлишкового циркулюючого газу УСГК потужністю 180 т/год (за коксом) складають до 17437 т/рік.

Аналізуючи склад і вміст горючих компонентів у циркулюючому газі УСГК, останній можна розглядати як додаткове потенційне джерело ВЕР [5]. При вмісті горючих компонентів у циркулюючому газі УСГК CO – 10,4 %, H₂ – 2,8 %, CH₄ – 0,6 % його калорійність (Q_н^p) становить ~ 437 ккал/м³. Таким чином, скидання надлишкового теплоносія в атмосферу не лише призводить до значного забруднення навколишнього середовища, а й виключає можливість використання хімічного тепла (енергії) надлишкових циркулюючих газів.

Для утилізації надлишкових циркулюючих газів ДП «ГИПРОКОКС» рекомендує спеціальні способи утилізації (передача в газопровід доменного газу; впровадження утилізації надлишкового циркулюючого газу УСГК за допомогою спеціального технологічного вузла; утилізація на установці знешкодження та утилізації відхідних газів коксових батарей) [5]. Так, ДП «ГИПРОКОКС» розроблено науково-технічну докуме-

нтацію з утилізації надлишкового циркулюючого газу УСГК на установці знешкодження та утилізації відхідних газів коксових батарей для одного з найбільших в Україні виробників коксохімічної продукції, що входить до групи «МЕТІНВЕСТ».

Принцип роботи установки утилізації надлишкового циркулюючого газу УСГК полягає у зниженні концентрації і валового викиду CO шляхом допалювання його в термічному реакторі до CO₂ з використанням тепла (хімічної енергії), що утворюється, для вироблення пари енергетичних параметрів.

Установку впроваджено та введено в експлуатацію на одному з закордонних промислових об'єктів. Матеріали технічного звіту по введенню в експлуатацію (за результатами проведених робіт) і опис установки наведено у роботі [5].

Управління роботою вузла утилізації надлишкових циркулюючих газів УСГК реалізовано за допомогою сучасної системи АСУ ТП. Мнемосхема вузла утилізації надлишкових циркулюючих газів УСГК представлена на рис. 1.



Рис.1 Мнемосхема вузла утилізації надлишкових циркулюючих газів УСГК

Для створення умов теплового знешкодження у котлі циркулюючий газ спалюється з додаванням коксового газу [5]. Зниження концентрації та валового викиду CO відбувається довивалюванням (до CO₂) у спеціальному реакторі. Реактор призначений для теплового знешкодження надлишкових циркулюючих газів і являє собою вертикальну циліндричну камеру (співвідношення діаметру до висоти становить 0,335). У середині

реактор футеровано вогнетривкою цеглою, зовні виконано теплову ізоляцію. Для додаткового охолодження футерування реактор має металевий внутрішній кільцевий канал, розділений перегородкою на дві частини. Верхня частина охолоджується потоком циркулюючих газів, нижня частина – повітрям. Надлишкові циркулюючі гази підводяться у верхню частину робочого простору реактора тангенціально через вікно прямоку-

тного перерізу. Вторинне повітря тангенціально підводиться в нижню частину робочого простору. Напрямок крутки газів та повітря – односпрямований. У центрі стелі циліндричної камери вертикально встановлений один пальник коксового газу. Пальник коксового газу складається з газової і повітряної частин. Передбачено можливість регулювання напрямку потоку повітря.

Ці елементи вузла утилізації забезпечують можливість використання хімічного потенціалу надлишкових циркулюючих газів. Правильність конструктивних рішень цих елементів підтверджено експлуатацією.

Після введення вузла в експлуатацію у процесі доробки технології виникла необхідність внесення змін і можливість удосконалення деяких рішень, а саме:

1. Роботу газового тракту вузла переведено з режиму «під тиском» на роботу «під розрідженням», що дозволило збільшити потенціал з прийому надлишково-

го циркулюючого газу та стабілізації режиму спалювання, і забезпечило аеродинамічний режим роботи блоків УСГК. Регулювання тиску в збірному колекторі надлишкових циркулюючих газів (в залежності від його витрати) і підтримання його значення в певному діапазоні (відповідно до умов роботи при скиданні надлишкових газів у атмосферу) практично не впливає на роботу контуру регулювання тиску під skleпінням камери гасіння блоків УСГК;

2. Реалізовано рішення по встановленню змішувального пристрою на вході циркулюючих газів в котел-утилізатор (у процесі випробувань неодноразово спостерігався низький вміст горючих компонентів, зокрема CO – від 4 до 6 % – в надлишковому циркулюючому газі). Алгоритм роботи автоматики організовано за принципом, наведеному на рис. 2.



Рис.2 Принцип роботи змішувального пристрою

Як видно з рис. 2, вихідними даними є склад циркулюючого газу та його витрата. Виходячи з цих даних розрахунковий блок обчислює необхідну витрату коксового газу на змішувальний пристрій (для підтримання заданої калорійності), а також загальну витрату повітря (з урахуванням загальної витрати коксового газу, коефіцієнту надлишку повітря у відхідних газах (вмісту O_2 , % та CO , ppm). Розрахунковий блок також використовує показники загальної витрати коксового газу на котел-утилізатор і компонентний склад відхідних газів після котла-утилізатора.

Витрата надлишкового циркулюючого газу вимірювалася за допомогою звукувального пристрою

в витратоміру змінного перепаду тиску (труба Вентурі). Цей пристрій має мінімальний аеродинамічний опір та розрахований на роботу в умовах вимірювання витати потоків газів, які містять значну кількість пилу. Враховуючи позитивний досвід використання цього витратоміру, його рекомендується застосовувати для вимірювання витати потоків циркулюючого газу УСГК.

На рис. 3 показано залежність витрати коксового газу на змішувальний пристрій для досягнення заданої теплоти згоряння суміші (надлишковий циркулюючий газ + коксовий газ) для витрати надлишкового циркулюючого газу $15000 \text{ нм}^3/\text{год}$, склад газу: $CO - 6,2 \%$; $H_2 - 1,5 \%$; $CH_4 - 0,5 \%$; $CO_2 - 13 \%$; $O_2 - 0,8 \%$; решта – азот.

Змішувальний пристрій складається з двох колекторів коксового газу та шести газороздавальних трубок. З кожного колектора коксовий газ виходить у газохід надлишкових циркулюючих газів по трьох газороздавальних трубах і змішується з циркулюючими газами. Рішення з регулювання калорійності спалюваного циркулюючого газу (суміші) за допомогою зміни кількості коксового газу дозволило не тільки стабілізувати процес роботи реактора, але й дещо покращити умови утилізації (спалювання) горючих компонентів при надходженні циркулюючого газу

«збаластрованого» складу (з низьким вмістом CO і H₂ та високим вмістом CO₂). Це трапляється, наприклад, на перехідних режимах роботи УСГК (циклічні зупинки, зниження навантаження по коксу, тощо). Для безпеки експлуатації додатково встановлено автоматичний відсічний клапан на газоході надлишкових циркулюючих газів перед котлом-утилізатором. Це дало змогу швидко, в автоматичному режимі, перекинути потік газів у котел-утилізатор. В свою чергу, були внесені зміни в алгоритми безпеки АСУ ТП.

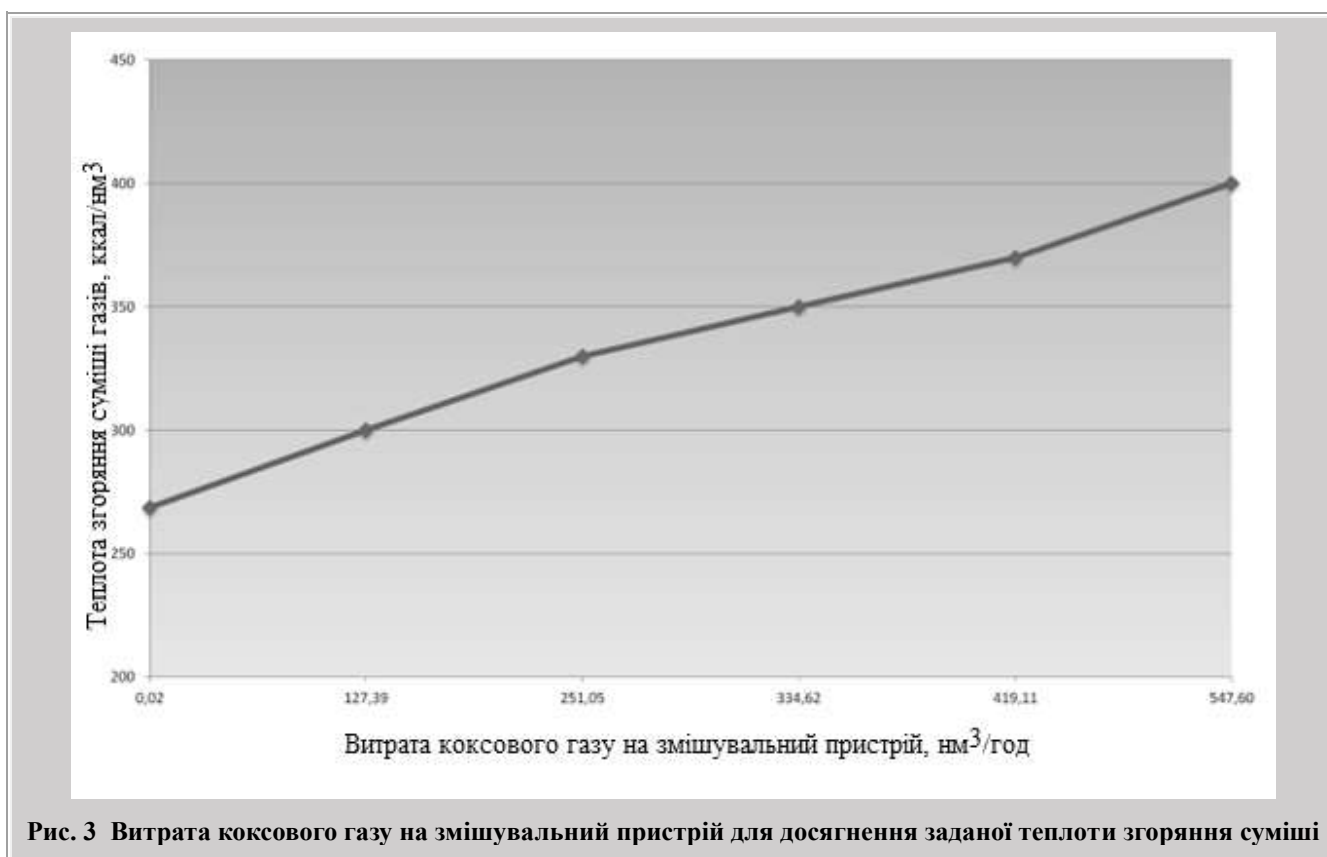


Рис. 3 Витрата коксового газу на змішувальний пристрій для досягнення заданої теплоти згоряння суміші

За результатами виконаних робіт можна зробити попередній висновок, що встановлення пилоочисного обладнання на газоході циркулюючих газів до котла-утилізатора не є ефективним та позитивно не впливає на технологічний режим роботи (додатковий аеродинамічний опір). Виходячи з досвіду впровадження технології утилізації при реалізації у наступних проєктах запропоновано до впровадження наступні рішення:

1. Для зменшення аеродинамічного опору та ефективного охолодження зовнішніх конструкцій футеровки реактора котла розглянути можливість використання повітря після вентилятора, яке в подальшому подається на пальник. Це рішення може бути реалізо-

ване для зменшення кількості та товщини шарів теплової ізоляції;

2. Враховуючи низьку ефективність пилоочисного циклону, встановленого на газоході надлишкових циркулюючих газів, для очистки від коксового пилу використовувати рукавні чи кишенькові фільтри після вузла утилізації. Ефективність цих фільтрів підтверджено багаторічним досвідом їх використання в системах аспірації.

Також, як додатковий варіант, можуть бути реалізовані зміни в конструкції котла-утилізатора для можливості вловлювання та використання коксового пилу. Для цього ДП «ГИПРОКОКС» розроблені принципові рішення з конструкції реактора та форми

газоходів між поверхнями нагрівання котла-утилізатора.

Висновки

За результатами виконаних робіт можна підтвердити надійність прийнятих технологічних рішень із забезпечення зниження викидів CO від УСГК. Окрім цього, впроваджена технологія забезпечує додаткове вироблення пари енергетичних параметрів за рахунок використання хімічної енергії горючих компонентів надлишкового циркулюючого газу. Вироблена пара може бути ефективно використана для генерації електроенергії або на технологічні потреби виробництва.

Вказана технологія є екологічною та енергоефективною і рекомендується до впровадження на КХВ, які використовують УСГК.

Бібліографічний список

1. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, 2013* / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/ea047e8-644c-4149-bdcb-9dde79c64a12>.

2. Довідник коксохіміка. У 6-ти томах. Том 2. Виробництво коксу / За заг. ред. В.І. Рудики, Ю.Є. Зінгермана. – Харків: ВД «ІНЖЕК», 2014. – 728 с.

3. *Rejda M. Mechanical compaction of coking coals for carbonization in stamp-charging coke oven batteries* / M. Rejda, R. Wasielewski // *Physicochemical Problems of Mineral Process.* – 2015. – V. 51 (1). – P. 151-161.

4. *Кравченко С.О. Визначення капітальних вкладень на реконструкцію коксохімічного виробництва з порівнянням технологій гасіння коксу* / С.О. Кравченко, Д.В. Мірошніченко, А.М. Чеботарьов, О.В. Туркіна, С.В. Чаплянко, С.І. Приплюцький, В.В. Лебедєв, В.О. Грушецький // *Вчені записки ТНУ ім. В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки.* – 2023. – Т. 34 (73). – № 4. – С. 191-196. <http://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.4/30>.

5. *Кравченко С.О. Утилізація надлишкового газу УСГК* / С.О. Кравченко, Д.В. Мірошніченко // *Вуглехімічний журнал.* – 2023. – №2. – С. <http://dx.doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-2-3-9>.

Рукопис надійшов до редакції 03.05.2024

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-3-22-27

Speciality 161. U.D.C. 620.9:662.74

COKE DRY QUENCHING: UTILISATION OF EXCESS CIRCULATING GAS

© **A.A. Kogtin** (STATE ENTERPRISE 'STATE INSTITUTE FOR DESIGN OF COKE AND CHEMICAL INDUSTRY ENTERPRISES' (SE 'GIPROKOKS'), 60 Sumska str., Kharkiv, 61002, Ukraine)

The article is devoted to a practical solution to the problem of improving the environmental safety of a coke dry quenching unit by means of a new technology developed to reduce CO and coke dust emissions by introducing of the utilisation of excess circulating gas using a special utilisation unit, the main element of which is a special utilisation boiler.

It is shown that the need to discharge harmful substances into the atmosphere during the operation of the coke dry quenching unit is associated with the fact that during the operation of the unit, repeated circulation of gases through hot coke leads to a change in the gas composition in the direction of increasing the amount of carbon monoxide (CO). This makes the plant explosive and the gas highly toxic. To reduce the explosion hazard of the plant, it is necessary to reduce the concentration of combustible components in the circulating gas. This is done by diluting the mixture with nitrogen.

This article discusses the method developed by GIPROKOKS to utilise excess circulating gases by burning CO to CO₂ using a special utilisation unit. The equipment of the utilisation unit can be located directly in the boiler house of the coke dry quenching unit or in a separate building near the coke dry quenching unit. The operation of the utilisation unit is controlled by a modern process control system. The concentration and gross carbon monoxide emissions are reduced in a special reactor. In the process of refining the implemented technology, it became necessary to make changes and improve some solutions. In particular, the operation of the gas path of the unit was changed, which increased the potential for receiving excess circulating gas, stabilised the combustion mode and became a key solution to ensure the aerodynamic operation of the coke dry quenching unit. A mixing device was also installed at the circulating gas inlet to the waste heat boiler, which, by controlling the flow rate and composition of the circulating gas, allowed to stabilise the reactor operation and somewhat improve the conditions for the utilisation (combustion) of combustible components when circulating gas of 'ballasted' composition is supplied.

It is shown that the implementation of this technology by SE "GIPROKOKS" can significantly reduce the concentration of harmful substances and provides additional steam generation, which can be used for the

technological needs of the enterprise or for generating electricity.

Keywords: coke, dry quenching, afterburning, waste heat boiler, circulating gas, surplus, utilisation, CO content, carbon monoxide, coke quality.

Corresponding author: A.A. Kogtin, e-mail: kogtin.giprokoks@gmail.com

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-3-28-35

Спеціальність 161. УДК 378.17:662.7

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНЕВОЇ АКТИВНОСТІ ГУМІНОВОЇ КИСЛОТИ З БУРОГО ВУГІЛЛЯ

© Л.П. Банніков¹

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

В.В. Савченко²

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

¹ Банніков Леонід Петрович, докт. техн. наук, зав. хімічним відділом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com.

² Савченко Віталій Володимирович, аспірант, e-mail: korbinity@gmail.com

Статтю присвячено вивченню деяких специфічних фізико-хімічних властивостей гумінових кислот, котрі привертають дедалі значнішу увагу через свої потенційні сфери застосування. Унікальний структурний склад, що включає як гідрофільні, так і гідрофобні ділянки, робить ці матеріали універсальним агентом у різних технологічних процесах. Показано, що розчини гумінової кислоти мають властивості поверхнево-активних речовин і можуть слугувати природною альтернативою поверхнево-активним засобам.

У роботі наведено результати досліджень зразка гумінової кислоти, одержаної з бурого вугілля. ІЧ-спектроскопією встановлено ознаки ароматичної будови гумінової кислоти, присутність фенольних та інших функціональних груп, таких як гідроксильні й нітрильні. Встановлено наявність карбонових кислот, етерів, складних етерів. Підтверджено складну та гетерогенну природу гумінових кислот, що робить їх перспективними для використання як поверхнево-активних речовин. У ІЧ-спектрі не виявлено чітких доказів наявності $-NH_2$ -груп. Це дозволило припустити, що гумінові кислоти з бурого вугілля в цілому відповідають існуючій у літературі структурній формулі. Потенціометричне титрування зразка гумінової кислоти з бурого вугілля дозволило визначити константи дисоціації функціональних груп. Отримані значення близькі до розрахункових констант дисоціації карбоксильних груп для модельної молекули гумінової кислоти бурого вугілля. Аналіз розрахункових властивостей гумінової кислоти на базі різних структурних моделей показав, що буре вугілля є перспективною сировиною для отримання гумінових кислот із певними поверхнево-активними властивостями. Порівняно з іншими структурами, гумінова кислота з бурого вугілля має гідрофобніший характер і меншу розчинність у воді, що свідчить про перспективність її застосування як поверхнево-активної речовини з кращою взаємодією з нафтовою фазою.

Ключові слова: гумінові кислоти, буре вугілля, поверхнево активна речовина, ІЧ-спектроскопія, потенціометричне титрування, склад, властивості, структурна модель.

Автор для листування Банніков Л.П., e-mail: ukhinbannikov@gmail.com

Гумінові кислоти (ГК), найважливіший компонент гумінових речовин, привертають значну увагу завдяки своїм багатогранним хімічним властивостям і потенційним можливостям застосування. ГК характеризуються амфіфільністю, тобто їх структурний склад охоплює як гідрофільні, так і гідрофобні ділянки, що робить ці речовини універсальним агентом у різних хімічних та екологічних процесах.

На даний час ГК визнані супрамолекулярними колоїдами, що впливає з особливостей їхньої молекулярної структури. Зокрема, вони складаються з численних відносно невеликих і хімічно різноманітних органічних молекул, які агрегуються за допомогою водневих зв'язків і гідрофобних взаємодій [1].

Молекулярний склад ГК характеризується наявністю численних функціональних груп, серед яких виділяються карбонові кислоти та фенольні гідроксили. Ці групи зумовлюють кислу природу ГК і відіграють ключову роль у

взаємодії з іонами металів та органічними забруднювачами. Кислотні та фенольні групи також надають ГК високу реакційну здатність і здатність до зв'язування, що є важливими для безлічі реакцій і взаємодій, в яких бере участь гумінова кислота [2].

Крім гідрофільних ділянок, молекули ГК містять значні гідрофобні сегменти, що переважно складаються з алкільних ланцюгів та ароматичних структур. Ця подвійна природа полегшує стабілізацію емульсій і дисперсій. Отже, можна припустити, що гумінову кислоту можна використовувати як природну поверхнево-активну речовину. За умов збалансованого відношення функціональних груп ГК набувають амфіфільності та можуть утворювати міцелоподібні структури в нейтральних та кислих умовах [3]. Завдяки цьому ГК й виконують функцію поверхнево-активних речовин, що пояснює їх здатність зменшувати поверхневий натяг рідини, покращувати її розтікання, підвищувати змочуваність. Відомо, наприклад, що розчин ГК може використовуватись для промивання забрудненого ґрунту з такою ж ефективністю, як і синтетичні поверхнево-активні речовини [4]. Отже, ГК можуть використовуватися як природні поверхнево-активних речовини на протигагу хімічним з метою покращення електрокінетичного видалення металів із забрудненого ґрунту [5].

Можливим напрямком використання ГК є її застосування як деемульгатора для зневоднення кам'яновугільної смоли завдяки внутрішній структурній подібності ароматичних структур цих матеріалів. ГК, що утворюється в результаті мікробіологічної деградації рослинних речовин, вміщує різноманітні функціональні групи, які в поєднанні з ароматичною основою дозволяють гуміновій кислоті тісно взаємодіяти з ароматичними компонентами кам'яновугільної смоли. Також, з огляду не ту ж таки різноманітність функціональних груп, ГК

можуть бути використані як поверхнево-активна речовина комплексної дії для ефективного руйнування емульсій і сприяння ефективному розділенню водної та вуглеводневої фаз.

Гумінові кислоти можна отримати з різних природних джерел, серед яких буре вугілля (лігніт) є одним з найвідоміших. Процеси видобутку та очищення бурого вугілля дозволяють отримувати ГК з різними значеннями молекулярної маси та складом функціональних груп, що впливає на хімічну поведінку та напрямки застосування [6]. Окрім бурого вугілля, гумінові кислоти також отримують з торфу, леонардиту, компосту та інших багатих на органіку сировинних матеріалів. Кожний різновид вихідної сировини робить свій внесок у різноманітність гумінових кислот з точки зору їхньої молекулярної структури та функціональних властивостей. Щоб краще зрозуміти і змодельовати поведінку ГК, розроблено різні моделі молекулярної структури, які імітують функціональну складність природної гумінової кислоти.

Для дослідження поверхневої активності гумінової кислоти з бурого вугілля необхідно дослідити структурні та функціональні характеристики гумінової кислоти, роль кислотних і фенольних груп та оцінити ступінь гідрофобності компонентів.

У цьому дослідженні для отримання гумінових кислот використовували буре вугілля, характеристики якого наведені в табл. 1-2, ГК екстрагували з вугілля за методикою, наведеною у [7]. Функціональні групи отриманої речовини встановлювали на ІЧ-спектрометрі Shimadzu FTIR-8400S, а обробку спектрів проводили за допомогою програмного забезпечення IR Solutions. ІЧ-спектрограма одержаного зразка ГК з бурого вугілля наведена на рис. 1, у табл. 3 перераховані характерні піки спектрограми.

Таблиця 1

Технологічні властивості бурого вугілля

| Результати технічного аналізу% | | | | | | Теплота згоряння, МДж/кг | |
|--------------------------------|-------|-------|---------|-------|-----------|--------------------------|---------|
| W_t^r | W^a | A^d | S_t^d | V^d | V^{daf} | Q_s^{daf} | Q_i^r |
| 9,4 | 6,8 | 40,0 | 2,64 | 42,7 | 71,0 | 32,79 | 17,04 |

Таблиця 2

Елементний склад (сухий, беззолний стан), %

| C^{daf} | H^{daf} | N^{daf} | S_r^d | O_d^{daf} |
|-----------|-----------|-----------|---------|-------------|
| 40,49 | 3,82 | 0,45 | 2,64 | 12,8 |

ІЧ-спектр ГК, отриманої з бурого вугілля, надає цінну інформацію про наявні функціональні групи макромолекули зразка. Відсутність валентних коливань у діапазоні 2850-2950 cm^{-1} , що відповідають аліфатичним групам $-\text{CH}_2$ і $-\text{CH}_3$, свідчить про брак значної кількості аліфатичних вуглеводневих ланцюжків. Це вказує на те, що макромолекула гумінової кислоти складається переважно з ароматичних або гетероциклічних структур. Наявність полоси у діапазоні 506-763 cm^{-1} свідчить про присутність ароматичних сполук у зразку. Зокрема, полоса при 765 cm^{-1} , що спостерігається у зразку ГК, отриманому з окисненого вугілля [8], є характерною для ароматичних вуглеводнів. Подібні результати під-

верджують високий вміст ароматичних структур у складі ГК з бурого вугілля, що може мати значний вплив на її фізико-хімічні властивості та потенційні області застосування.

Зазвичай коливання розтягування N-H для первинних амінів з'являються при 3300-3500 cm^{-1} у вигляді двох окремих піків (симетричне та асиметричне розтягування). У наведеному спектрі піки при 3481 cm^{-1} і 3525,6 cm^{-1} є широкими і середньої інтенсивності, які більшою мірою вказують на коливання розтягування O-H, ніж на розтягування $-\text{NH}_2$. Тому у отриманому ІЧ-спектрі немає чітких доказів наявності $-\text{NH}_2$ груп.

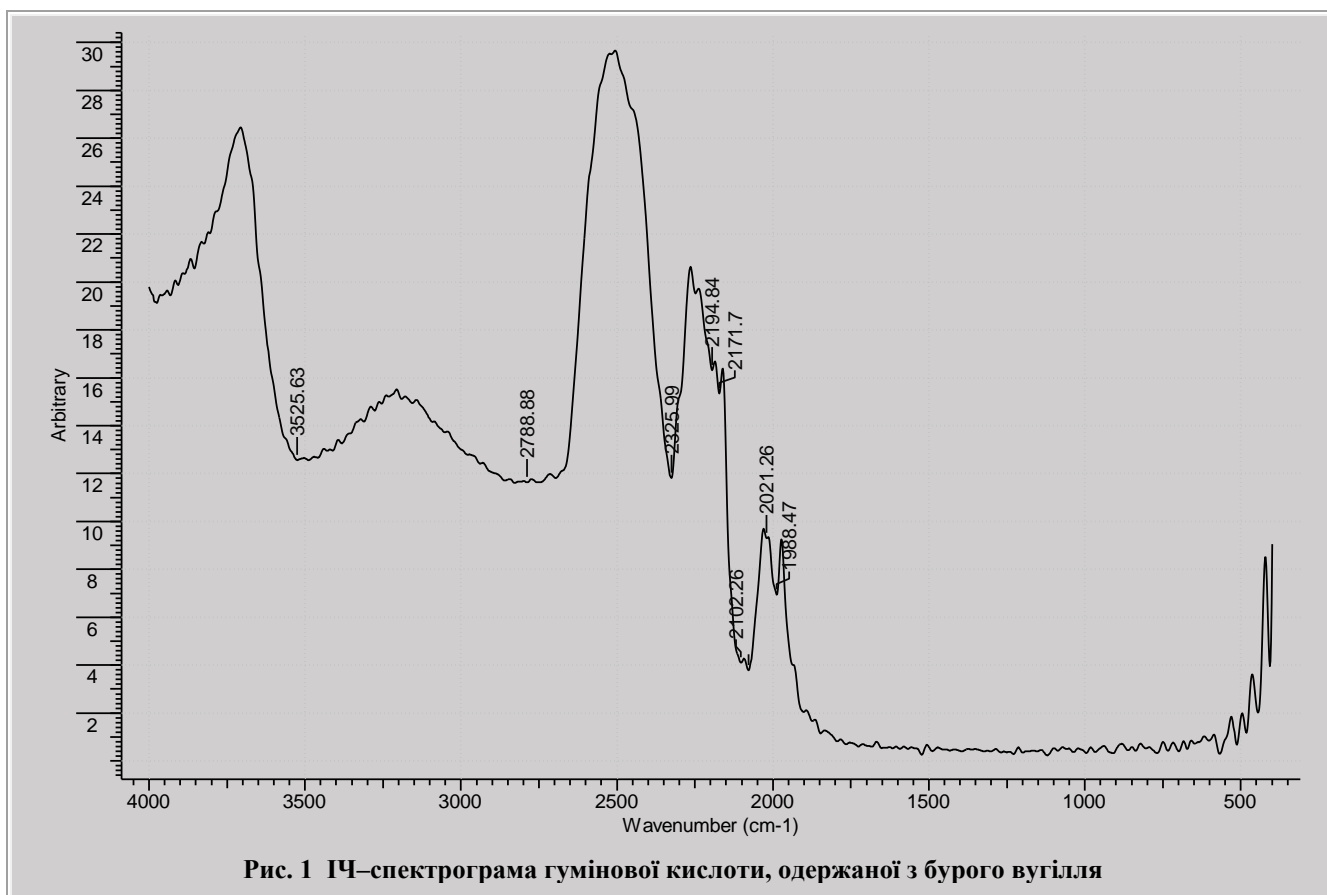


Рис. 1 ІЧ-спектрограма гумінової кислоти, одержаної з бурого вугілля

Карбонільні ($\text{C}=\text{O}$) коливання розтягування карбонових кислот зазвичай з'являються в діапазоні 1700-1725 cm^{-1} . У наведеному спектрі немає сильного піку в цьому діапазоні. Однак є слабкий пік при 1846,2 cm^{-1} , який не характерний для простих карбонових кислот, але може вказувати на складні карбонільвмісні структури або домішки. Карбонові кислоти також демонструють широкі коливання розтягування O-H групи при 2500-3500 cm^{-1} . Широкі піки при 3481 cm^{-1} і 3525,6 cm^{-1}

можуть включати внесок карбонових кислот, хоча вони частіше асоціюються зі спиртами або фенолами.

Карбонові кислоти демонструють коливання розтягування C-O групи близько 1200-1320 cm^{-1} та коливання згинання O-H групи близько 1400-1440 cm^{-1} . Середній пік при 1123,4 cm^{-1} та слабкий пік при 1227,3 cm^{-1} можуть бути пов'язані з розтягуванням C-O групи, що може свідчити про функціональність складного ефіру або карбонової кислоти.

Таким чином можна допустити наявність карбоксильних груп на основі коливань розтягування С–О групи і, можливо, широкого розтягування О–Н групи. Проте спектр не містить чітких, виразних піків у діапазонах, типових для простих карбонових кислот. Відсутність сильного піку розтягування С=О при 1700-1725 cm^{-1} свідчить про те, що карбоксильні групи можуть бути частиною складніших структур, або що їхне поглинан-

ня зміщене внаслідок водневого зв'язку. Ознаки карбоксильних груп, таким чином, не можуть бути чітко визначені через складність структури гумінових кислот і перекриття смуг поглинання.

Присутність фенолів доводить ідентифікація полоси поглинання фенольних груп 3481 cm^{-1} як О–Н зв'язку та 1227 cm^{-1} як С–О зв'язку [9].

Таблиця 3

Інфрачервоний спектр гумінової кислоти, отриманої з бурого вугілля, з призначенням піків

| Хвильове число, cm^{-1} | Інтенсивність | Призначення |
|----------------------------------|---------------|---|
| 506,4 | Середня | згинальні коливання ароматичних позаплощинних С–Н зв'язків |
| 564,1 | Середня | |
| 692,3 | Середня | |
| 730,8 | Середня | |
| 762,8 | Середня | |
| 903,8 | Слабка | С–Н деформація або скелетні коливання полісахаридів. |
| 961,5 | Слабка | С–Н згинальні коливання, можливо, в алкенових або ароматичних структурах |
| 997,4 | Слабка | С–О коливання розтягування в спиртах, складних етерах або карбонових кислотах. |
| 1123,4 | Середня | |
| 1227,3 | Слабка | С–О розтягування в групах фенольних або карбонових кислот, |
| 1846,2 | Слабка | карбонільні групи (С=О) |
| 1988,5 | Слабка | комбінаційні смуги або обертони в складних органічних молекулах |
| 2021,3 | Середня | розтягування С=О-вмісних груп |
| 2077,2 | Слабка | комбінаційні смуги або обертони в складних органічних молекулах |
| 2102,3 | Слабка | коливання розтягування нітрилу (С≡N) або інших груп, що містять потрійний зв'язок |
| 2171,7 | Середня | |
| 2194,8 | Середня | до нітрильних (С≡N) або, можливо, ізоціанатних (N=C=O) груп. |
| 2326,0 | Середня | асиметричні коливання розтягування вуглекислого газу |
| 2750,0 | Середня | С–Н коливання розтягування в альдегідах або, можливо, метильних групах. |
| 2788,9 | Середня | |
| 3481,0 | Середня | О–Н коливання розтягування, можливо, в спиртах, фенолах або карбонових кислотах. |
| 3525,6 | Середня | |

Загалом, ІЧ-спектр ГК з бурого вугілля вказує на наявність різноманітних функціональних груп, включаючи ароматичні структури, гідроксильні групи, карбонові кислоти, ефіри, складні ефіри і, можливо, нітрильні групи. Наявність цих функціональних груп узгоджується зі складною, гетерогенною природою гумінових кислот, які утворюються при розкладанні органічних речовин і містять різні ароматичні та аліфатичні структури.

Для визначення констант дисоціації функціональних груп ГК проводили потенціометричне титрування. Визначення виконували шляхом додавання 0,608 г сухої

твердої гумінової кислоти в 80 мл води, потім додавали 0,1н розчин NaOH. Після додавання кожної порції титранту систему перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом певного часу (2-30 хв). Значення рН розчинів вимірювали на прецизійному рН-метрі, точки еквівалентності в потенціометричному титруванні гумату натрію з 0,1 н розчином HCl визначали за допомогою диференціального методу як максимуми на диференціальних кривих $\Delta\text{pH}/\Delta V$ [10]. Результати наведено на рис. 2.

Кількість доданої 0,1н НСІ (V, cm^3), відповідає зафіксованим значенням рН, котрі визначили за допомогою кривої титрування (рН- V) (табл. 3).

Піки, що спостерігаються на графіку першої похідної кривої титрування, представляють об'єми, за яких рН розчину змінюється найшвидше. Ці швидкі зміни відбуваються, коли кислотна група в гуміновій кислоті нейтралізується доданою НСІ. Знайшовши значення рН

у цих точках перегину (або піки на графіку похідних), ми можемо визначити значення константи дисоціації рКа різних кислотних груп в гумінових кислотах. Кожне значення рКа представляє силу окремої кислотної групи в гуміновій кислоті.

Таким чином, піки на графіку похідних дали змогу визначити значення рКа кислотних груп у складі гумінової кислоти (табл. 4).

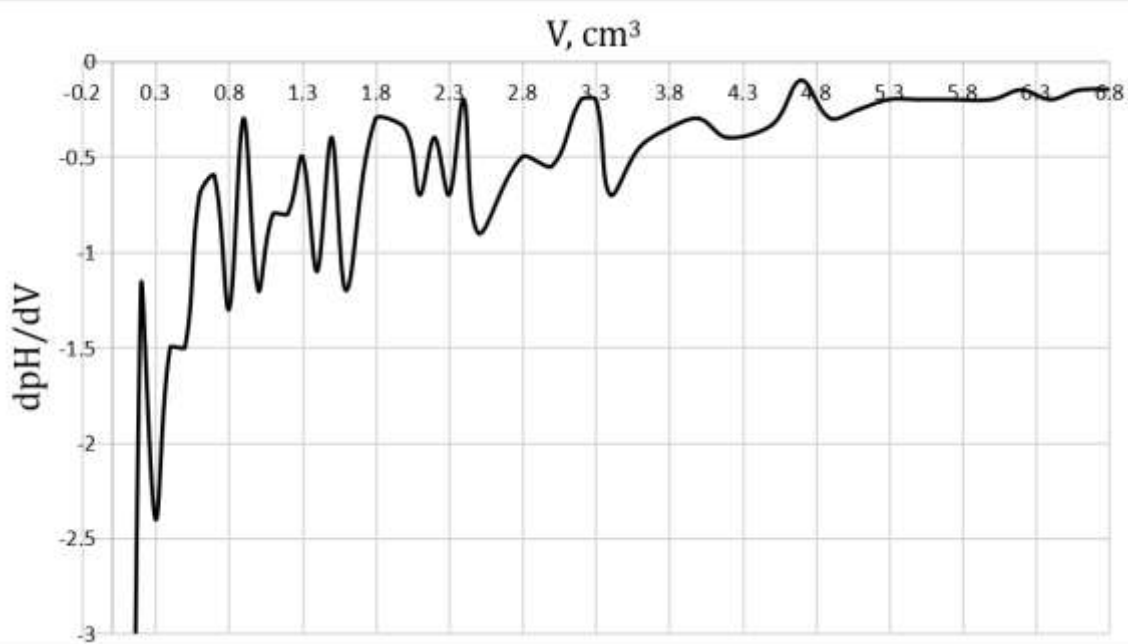


Рис. 2 Залежність першої похідної кривої титрування зразка гумінової кислоти від об'єму розчину 0,1н НСІ (V, dm^3)

Таблиця 4

Визначення констант дисоціації кислотних груп отриманої гумінової кислоти

| Кількість доданої кислоти, V, cm^3 | Умовна інтенсивність піків, % | Константа дисоціації, рКа |
|---|-------------------------------|---------------------------|
| 6,4 | 4 | 2,7 |
| 4,9 | 11 | 3,0 |
| 3,4 | 35 | 3,48 |
| 3 | 25 | 3,61 |
| 2,5 | 46 | 3,87 |
| 2,3 | 33 | 3,98 |
| 2,1 | 30 | 4,09 |
| 1,6 | 63 | 4,29 |
| 1,4 | 57 | 4,45 |
| 1,0 | 66 | 4,77 |
| 0,8 | 61 | 4,9 |
| 0,45 | 52 | 5,25 |
| 0,25 | 100 | 5,6 |

Отримані значення рК_a є важливими для розуміння кислотно-основних властивостей і поведінки гумінових кислот у контексті, що розглядається.

З метою узагальнення отриманих даних та оцінювання гумінової кислоти як поверхнево активної речовини для одержання десеमुльгаторів виконано підбір наявних структурних моделей гумінових кислот. Огляд

наявних даних дозволив зупинитися на чотирьох структурних формулах, що наведені на рис. 3.

Структурні формули виконано вкупі з розрахунками властивостей складних структур гумінових кислот за допомогою хіміко-моделюючої програми ChemDraw (табл. 5).

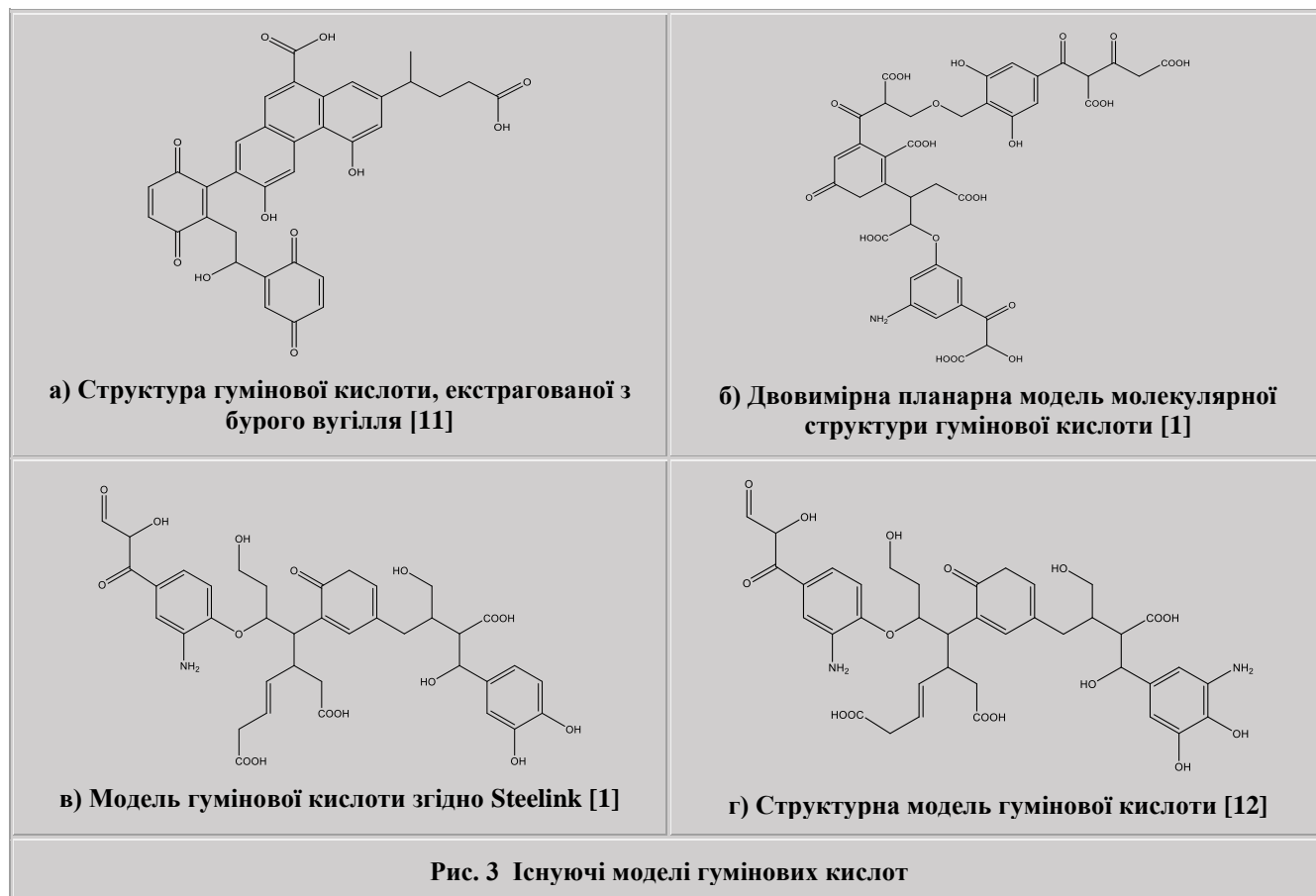


Рис. 3 Існуючі моделі гумінових кислот

Таблиця 5

Розрахункові дані деяких властивостей структур гумінових кислот

| Показники | Структурна модель | | | |
|---|---|--|--|--|
| | Рис. 3 а | Рис. 3 б | Рис. 3 в | Рис. 3 г |
| Формула | C ₃₄ H ₂₆ O ₁₁ | C ₃₈ H ₃₃ N ₂ O ₂₄ | C ₃₈ H ₄₃ N ₂ O ₁₆ | C ₃₈ H ₄₄ N ₂ O ₁₆ |
| Молекулярна вага | 610,57 | 887,67 | 769,75 | 784,27 |
| Елементний склад: С, % | 66,88 | 51,42 | 59,29 | 58,16 |
| Н, % | 4,29 | 3,75 | 5,63 | 5,65 |
| Н, % | | 1,58 | 1,82 | 3,57 |
| О, % | 28,82 | 43,26 | 33,26 | 32,62 |
| Вільна енергія Гіббса, кДж/моль | -951,26 | -3119,25 | -1667,23 | - |
| Теплота утворення, кДж/моль | -1595,02 | -4037,00 | -2578,63 | - |
| Теплоємність ідеального газу, Дж/(моль×К) | 642,77 | 921,98 | 876,10 | - |

| | | | | |
|---|--|---|--|--|
| Логарифм коефіцієнта розподілу «октанол-вода» (logP) | 1,40162 | -4,46 | -2,82073 | -3,74773 |
| Площа топологічної полярної поверхні (tPSA), Å ² | 203,57 | 451,62 | 319,74 | 345,76 |
| Логарифм розчинності сполуки у воді, LogS | -6,249 | -4,672 | -4,405 | -4,25 |
| Логарифм константи кислотності кислотних груп, pKa | 3,063; 4,376; 8,564; 5,407; 12,931 | 7,656; 7,656; 12,901; 2,533; 2,870; 2,836; 2,531; 3,451; 3,098; 2,774 | 11,269; 14,381; 17,457; 14,734; 14,948; 8,760; 3,749; 3,982; 3,819 | 11,269; 14,381; 17,459; 14,728; 15,212; 8,891; 3,749; 4,121; 3,819 |

Отримані розрахункові параметри структур гумінових кислот дають змогу оцінити, зокрема, полярну поверхневу площу молекули (tPSA), що визначається як сума поверхонь усіх полярних атомів або молекул, насамперед кисню та азоту, а також приєднаних до них атомів водню. Більша площа топологічної полярної поверхні вказує на полярнішу молекулу. При цьому поверхнево-активна речовина зазвичай має помірну tPSA відносно гідрофобної області, що вказує на те, що вона може взаємодіяти як з водою, так і з олівами.

LogP (логарифм коефіцієнта розподілу октанол-вода) вказує на гідрофобність речовини, яка є найбільшою для структури гумінової кислоти, одержаної з бурого вугілля. Поверхнево-активні речовини зазвичай мають певний баланс між гідрофільними та гідрофобними властивостями.

LogS (логарифм розчинності у воді) характеризує розчинність у воді, яка є найменша для структури, зображеної на рис. 3-а і найбільша для структури рис. 3-г.

Аналіз отриманих даних дозволяє встановити, що гумінова кислота, отримана з бурого вугілля (рис. 3-а), ймовірно, гідрофобніша і менш розчинна у воді, що дозволяє визначити її як потенційну поверхнево-активну речовину, яка характеризуватиметься кращою взаємодією з нафтовою фазою.

Гумінова кислота (рис. 3-б) є дуже гідрофільною і має велику полярну поверхню, що вказує на те, що вона може бути не дуже ефективною поверхнево-активною речовиною, оскільки добре розчиняється у воді.

Гумінові кислоти, що відповідають структурним формулам, зображеним на рис. 3-в та 3-г, збалансованіші відносно до гідрофільних та гідрофобних властивостей і можуть бути віднесені до речовин з помірними поверхнево-активними властивостями.

Висновки

ІЧ-спектроскопією встановлено ознаки ароматичної будови гумінової кислоти, одержаної з бурого вугілля. Виявлено наявність фенольних груп та наявність різноманітних функціональних груп, включаючи гідроксильні групи, карбонові кислоти, ефіри, складні ефіри і нітрильні групи. Це узгоджується зі складною, гетерогенною природою гумінових кислот, що може служити основою для використання ГК бурого вугілля як повер-

хнево-активної речовини. У отриманому ІЧ-спектрі немає чітких доказів наявності $-NH_2$ -груп. Вкупі з вищенаведеним це дає змогу припустити, що одержані гумінові кислоти більш відповідають модельній структурній формулі ГК бурого вугілля (Рис. 3-а).

Потенціометричним титруванням отриманого зразка ГК бурого вугілля визначено константи дисоціації функціональних груп. Отримані значення близькі до розрахункових значень констант дисоціації карбоксильних груп модельної молекули ГК бурого вугілля (Рис. 3-а).

Аналіз отриманих розрахункових властивостей ГК існуючих структурних моделей показав перспективність використання саме бурого вугілля як вихідної сировини для отримання ГК, що повинні мати певні поверхнево-активні властивості. У порівнянні з іншими структурами, ГК з бурого вугілля більш гідрофобна, менш розчинна у воді, що дозволяє визначити її як потенційну поверхнево-активну речовину, яка характеризуватиметься кращою взаємодією з нафтовою фазою.

Бібліографічний список

1. **Tiwari J.** Humic substances: Structure, function and benefits for agroecosystems. A review / **J. Tiwari, A. Ramanathan, K. Baudhdh, J. Korstad** // *Pedosphere*. – 2023. – № 33. – P. 237–249. <https://doi.org/10.1016/j.pedsph.2022.07.008>.
2. **Andjelkovic T.** Acidity of humic acid related to its oxygen-containing functional groups / **T. Andjelkovic, J. Perović, S. Blagojević, M. Purenović, R. Nikolić, A. Bojić, D. Anđelković** // *Chem. Technol. Macedonia*. – 2006. – № 25. – P. 131–137. <https://doi.org/10.20450/mjcc.2006.297>.
3. **De Melo B.A.G.** Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments / **B.A.G. de Melo, F.L. Motta, M.H.A. Santana** // *Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 62(1). – P. 967–974. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>.
4. **Conte P.** Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils / **P. Conte, A. Agretto, R. Spaccini, A. Piccolo** // *Environmental Pollution*. – 2005. – Vol. 135(3). – P. 515–522. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.10.006>.

5. **Giannis A.** Application of sodium dodecyl sulfate and humic acid as surfactants on electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil / **A. Giannis, E. Gidarakos, A. Skouta** // *Desalination*. – 2007. – Vol. 211(1–3). – P. 249–260. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.097>.
6. **Lebedev V.** Technological properties of polymers obtained from humic acids of ukrainian lignite / **V. Lebedev, D. Miroshnichenko, X. Zhang, S. Pyshyev, D. Savchenko** // *Petroleum and Coal*. – 2021. – № 63(3). – P. 646–654.
7. **Sinitsyna A.O.** The use of brown coal in Ukraine to obtain water-soluble sorbents / **A.O. Sinitsyna, P.V. Karnozhitskiy, D.V. Miroshnichenko, D.Yu. Bilets** // *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. – 2022. – № 4. – P. 5–10. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-4/005>.
8. **Kurkova M.** Humic acids from oxidized coals I. Elemental composition, titration curves, heavy metals in HA samples, nuclear magnetic resonance spectra of HAs and infrared spectroscopy / **M. Kurkova, Z. Klika, C. Klikova, J. Havel** // *Chemosphere*. – 2004. – № 54. – P. 1237–1245. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.020>.
9. **Кучеренко В.О.** Вплив гідроксиду калію на структуру і розвиток поверхні бурого вугілля при лужній активації / **В.О. Кучеренко, Ю.В. Тамаркіна, Г.Ф. Раєнко** // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2017. – Т. 8(2). – С. 133–142. <https://doi.org/10.15407/hftp08.02.133>.
10. **Khil'ko S.L.** Potentiometric Titration of Humic Acids / **Khil'ko, A.I. Kovtun, V.I. Rybachenko** // *Solid Fuel Chemistry*. – 2011. – Vol. 45(5). – P. 337–348. <https://doi.org/10.3103/S0361521911050028>.
11. **Haider R.** Isolation of coal degrading fungus from drilled core coal sample and effect of prior fungal pretreatment on chemical attributes of extracted humic acid / **R. Haider, M.A. Ghauri, K. Akhtar** // *Geomicrobiology Journal*. – 2015. – Vol. 32(10). – P. 944–953. <https://doi.org/10.1080/01490451.2015.1039673>.
12. **Yasair F.** CPMAS ¹³C NMR characterization of humic acids from composted agricultural Saudi waste / **F. Yasair** // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2012. – № 12. – P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.12.018>.

Рукопис надійшов до редакції 26.06.2024 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-3-28-35

Спеціальність 161. УДК 378.17:662.7

CHEMICAL PROPERTIES AND SURFACTANT CHARACTERISTICS OF HUMIC ACID FROM LIGNITE

© **L.P. Bannikov**, Doctor of Technical Science (STATE ENTERPRISE “UKRAINIAN STATE RESEARCH INSTITUTE FOR CARBOCHEMISTRY (UKHIN)”, 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine), **V.V. Savchenko** (National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine)

The article is devoted to the study of some specific physicochemical properties of humic acids, which are attracting increasing attention due to their potential applications. The unique structural composition, which includes both hydrophilic and hydrophobic sites, makes these materials a versatile agent in various technological processes. It has been shown that humic acid solutions have the properties of surfactants and can serve as a natural alternative to surfactants. The paper presents the results of studies of a sample of humic acid obtained from lignite. Infrared spectroscopy has revealed signs of the aromatic structure of humic acid, the presence of phenolic and other functional groups, such as hydroxyl and nitrile. The presence of carboxylic acids, esters, and complex esters was established. The complex and heterogeneous nature of humic acids has been confirmed, which makes them promising for use as surfactants. No clear evidence of the presence of -NH₂ groups was found in the IR spectrum. This suggests that lignite humic acids generally correspond to the structural formula reported in the literature. The potentiometric titration of the lignite humic acid sample made it possible to determine the dissociation constants of functional groups. The obtained values are close to the calculated dissociation constants of carboxyl groups for the model molecule of lignite humic acid. The analysis of the calculated properties of humic acid based on various structural models showed that lignite is a promising raw material for the production of humic acids with certain surface-active properties. Compared to other structures, humic acid from lignite is more hydrophobic and less soluble in water, which indicates the prospects of its use as a surfactant with better interaction with the oil phase.

Keywords: humic acids, lignite, surfactant, infrared spectroscopy, composition, functional groups, structural model.

Corresponding author: *Bannikov L.P.*, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com



МІЖЛАБОРАТОРНІ ПОРІВНЯЛЬНІ ВИПРОБУВАННЯ ЯК СПОСІБ ОЦІНКИ ТЕХНІЧНОЇ КОМПЕТЕНТНОСТІ ВИМІРЮВАЛЬНИХ ЛАБОРАТОРІЙ© О.Б. Соснова¹, О.М. Коваль², В.Д. Григорьєва³

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

¹ Соснова Олена Борисівна, ст. наук. співр. вугільного відділу (ВВ), e-mail: lenas61.61@gmail.com² Коваль Олена Миколаївна, інженер-технолог I кат. ВВ, e-mail: yo@ukhin.org.ua³ Григорьєва Валерія Дмитрівна, наук. співр. ВВ, e-mail: yo@ukhin.org.ua

У статті обґрунтовано необхідність участі вимірювальних лабораторій підприємств коксохімічної та вугільної промисловості у міжлабораторних порівняльних випробуваннях.

Показано, що вирішальним чинником при акредитації чи атестації випробувальних лабораторій є достовірність результатів, що видаються. Так, у нормативних документах, що регламентують загальні вимоги до компетентності лабораторій, зазначено низку заходів, що забезпечують якість результатів, що отримуються. Серед них найоб'єктивнішим способом перевірки достовірності результатів, які отримують у лабораторії, визнано участь у міжлабораторних порівняльних випробуваннях (МПР). Надано визначення МПР та роз'яснення щодо обов'язків організації, що мають право їх проводити.

Наведено дані стосовно досвіду роботи Випробувального центру «ХарЦис» ДП «УХІН», затвердженого НАЦІОНАЛЬНИМ АГЕНТСТВОМ З АКРЕДИТАЦІЇ УКРАЇНИ провайдером перевірки професійного рівня лабораторій у сфері випробування вугілля бурого, кам'яного, антрациту, продуктів їх переробки та коксу доменного, коксу ливарного, коксу кам'яновугільного, горішку коксового, дріб'язку коксового.

Зокрема, проаналізовано підсумки чотирьох раундів Програми міжлабораторного порівняння результатів вимірювання показників якості вугілля та коксу, виконаної ДП «УХІН» у 2023 р., у котрій брали участь вимірювальні лабораторії коксохімічних підприємств, збагачувальних фабрик, шахт, ТЕС та інших підприємств різних форм власності та відомчої підпорядкованості. На прикладі реальних отримуваних результатів показано, що постійна участь у Програмі є дієвим засобом контролю за якістю та достовірністю результатів, що видає лабораторія, оскільки дозволяє вчасно виявити і усунути причини неякісного виконання вимірювань.

Ключові слова: вугілля, кокс, показники якості, вимірювальна лабораторія, порівняльні міжлабораторні випробування, програма, провайдер, контрольний зразок, раунд, атестація, акредитація.

Автор для листування О.Б. Соснова, e-mail: lenas61.61@gmail.com

Головною вимогою до роботи вимірювальних та випробувальних лабораторій є достовірність результатів, що видаються. Це вирішальний чинник при акредитації чи атестації підрозділу. У нормативних документах, що регламентують загальні вимоги до компетентності випробувальних та вимірювальних лабораторій, зазначено низку заходів, котрі забезпечують якість результатів, що отримуються [1]. Серед них найбільш об'єктивним способом перевірки достовірності результатів, які отримують у лабораторії, визнано участь у міжлабораторних порівняльних випробуваннях (МПР).

МПР – це складний процес, що включає організацію, проведення та оцінку якості вимірювань однакових зразків за одними й тими ж показниками декількома лабораторіями. Порядок проведення МПР в Україні регламентується ДСТУ EN ISO / ІЕС 17043:2017 «Оцінка відповідності. Загальні вимоги до перевірки професійного рівня» [2].

Відповідно до [2] МПР має право проводити незалежна організація-провайдер акредитована НАЦІОНАЛЬНИМ АГЕНТСТВОМ З АКРЕДИТАЦІЇ УКРАЇНИ.

Випробувальний центр «ХарЦис» (далі ВЦ «ХарЦис») ДЕРЖАВНОГО ПІДПРИЄМСТВА «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)» затверджений

НАЦІОНАЛЬНИМ АГЕНТСТВОМ З АКРЕДИТАЦІЇ УКРАЇНИ як провайдер перевірки професійного рівня лабораторій відповідно до вимог ДСТУ EN ISO/IEC 17043: 2017 у сфері випробування вугілля бурого, кам'яного, антрациту, продуктів їх переробки та коксу доменного, коксу ливарного, коксу кам'яновугільного, горішку коксового, дріб'язку коксового. Атестат про акредитацію зареєстрований у Реєстрі 20 грудня 2019 р. за №50001.

Програму міжлабораторних порівнянь результатів вимірювань показників якості вугілля та коксу (далі Програма) розроблено та затверджено відповідно до вимог [2]. Технічне впровадження Програми забезпечено структурними підрозділами ДП «УХІН». Коло учасників МПР за Програмою охоплює вимірювальні лабораторії (ВЛ) коксохімічних підприємств, збагачувальних фабрик, шахт, ТЕС та інших підприємств які незалежно від форми влас-

ності та відомчої підпорядкованості виконують вимірювання з метою контролю якості вугілля та коксу. Програма впроваджується з метою компетентної та незалежної оцінки результатів вимірювань показників якості вугілля та коксу ВЛ та встановлення компетентності вказаних лабораторій на підставі цієї оцінки.

Основною метою Програми є:

– надання ВЛ об'єктивної оцінки якості результатів вимірювань, що виконуються, з метою подальшого її покращення;

– зростання довіри до ВЛ з боку споживача та контролюючих органів;

– гарантування якості результатів вимірювань, на підставі яких приймається рішення щодо фактичної якості контрольованої продукції;

– обґрунтування рішень щодо атестації чи акредитації ВЛ на виконання відповідних вимірювань.

Програма розроблена провайдером ВЦ «ХарЦис», проводиться за двома моделями: за моделлю одночасної участі або, в разі недостатньої кількості учасників (менше 4) – за моделлю з розділеними зразками. При цьому порції одного й того ж зразка водночас розсилаються вимірювальним лабораторіям-учасникам. В обох випадках Програма включає наступні заходи:

– відбір матеріалу та підготовка шифрованих контрольних зразків вугілля або коксу (далі – КЗ) відповідно до вимог нормативних документів;

– розсилання зразків лабораторіям-учасникам;

– проведення вимірювань лабораторіями-учасниками;

– статистична обробка та оцінка результатів вимірювань провайдером.

Обробка результатів вимірювань здійснюється відповідно до ДСТУ ISO 13528:2016, ДСТУ EN ISO/IEC 17043:2017, Додаток В.

Для кількісної оцінки результатів вимірювань та наочності представлення результатів застосовано z – показник, який розраховується за формулою (1):

$$z_i = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}} \quad (1)$$

де x_i – результат i -ої лабораторії – учасника МПР; x_{pt} – приписане значення показника, визначене за даними, що надані ВЛ – учасниками МПР; σ_{pt} * – середньоквадратичне (або стандартне) відхилення для оцінювання професійного рівня, котре, за Додатком В до ДСТУ EN ISO/IEC 17043:2017, можна розрахувати як стандартне відхилення на основі результатів учасників. Значення величини σ_{pt} розраховується за формулою (2):

$$s = \sigma_{pt} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x_{pt})^2}{N - 1}} \quad (2)$$

де i – номер лабораторії – учасника МПР; N – кількість лабораторій – учасників МПР

Оцінювання кількісного z – показника відповідно п.В.4.1. ISO/IEC 17043:2017 наступне:

$|z| \leq 2$ вказує на задовільну якість роботи і не подає жодного сигналу;

$2 < |z| < 3$ вказує на сумнівну якість роботи і подає попереджувальний сигнал;

$|z| \geq 3$ вказує на незадовільну якість роботи і подає сигнал про необхідність дій щодо виправлення ситуації.

У випадку якщо кількість ВЛ – учасників менше 4, або при проведенні МПР за моделлю з розділеною пробою, для оцінки результатів вимірювання застосовуються величини допустимої розбіжності з відтворюваності, визначені НД, що регламентує виконання вимірювання відповідного показника якості.

Відповідно до вимог [2], вся інформація про результати участі у Програмі є конфіденційною. З метою дотримання цієї вимоги кожному учаснику надається код. Результати участі у раунді, оформлені у вигляді комплексу документів відповідно до вимог [2], передаються ВЛ. Крім того, за підсумками кожного раунду оформляється звіт, в якому наведено результати проходження раунду всіма учасниками. Для дотримання конфіденційності у звіті зазначаються лише кодові номери ВЛ. По закінченню року кожній ВЛ – учасниці Програми надається зведений звіт по всіх проведених за минулий рік раундах. Ця інформація дозволяє ВЛ оцінити свою роботу на фоні інших учасників Програми, зробити відповідні висновки та, за необхідності, провести коригувальні заходи.

У Програмі 2023 року взяли участь 10 вимірювальних лабораторій. Із них 5 ВЛ коксохімічних підприємств, 1 ВЛ збагачувальної фабрики, та 4 ВЛ інших підприємств, що виконують випробування вугілля. Програма МПР 2023 р. включала 4 раунди за двома моделями:

Раунд 1.

1.1. Модель одночасної участі – співставлення та оцінка результатів вимірювання показників технічного аналізу, пластометричних та петрографічних показників вугільного концентрату;

1.2. Модель з розділеними зразками – співставлення та оцінка результатів вимірювання дилатометричних показників, індексу спікання за методом Рога, індексу вільного спучування, коефіцієнту розмолотості за Хардгровом, теплоти згоряння, масової частки фосфору та максимальної вологості вугільного концентрату.

Раунд 2.

2.1. Модель одночасної участі – співставлення та оцінка результатів вимірювання показників технічного аналізу, пластометричних та петрографічних показників вугільного концентрату;

2.2. Модель з розділеними зразками – співставлення та оцінка результатів вимірювання дилатометричних показників, показників пластичності вугілля, індексу спікання за методом Рога, індексу вільного спучування, теплоти згоряння, масової частки хлору, показників плавкості золи та хімічного складу золи вугільного концентрату.

Раунд 3.

3.1. Модель одночасної участі – співставлення та оцінка результатів вимірювання показників технічного аналізу (зольності, масової частки загальної сірки, виходу легких речовин) коксу доменного.

3.2. Співставлення та оцінка результатів вимірювання показників технічного аналізу, пластометричних та петрографічних показників вугільного концентрату.

Раунд 4.

4.1. Модель одночасної участі – співставлення та оцінка результатів вимірювання показників технічного аналізу, пластометричних та петрографічних показників вугільного концентрату.

Для наочності нижче наведено таблиці підсумків проведення першого раунду Програми 2023 року. Такі саме таблиці було оформлено для раундів 2, 3 та 4.

Таблиця 1

Підсумки проведення раунду 1 МПР

| № за/п | Код ВЛ | A ^d | | S ^d _t | | V ^{daf} | | x | | y | |
|----------------------------|--------|----------------|------------|-----------------------------|--------------------------|------------------|----------------|-------------|----------|-------------|----------|
| | | Значення ВЛ | Оцінка z | Значення ВЛ | Оцінка z | Значення ВЛ | Оцінка z | Значення ВЛ | Оцінка z | Значення ВЛ | Оцінка z |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | 6 | 9,0 | 0 | 3,39 / 3,40 / 3,37 | -1,3 / -1,3 / -1,4 | 40,2 | -1,0 | 27 | -0,9 | 20 | -2,0 |
| 2 | 7 | 8,9 | -1,0 | 3,52 | -0,5 | 40,7 | 0 | 29 | -0,3 | 23 | 1,0 |
| 3 | 1 | 9,0 | 0 | 3,85 | 1,6 | 40,9 | 0,4 | 29 | -0,3 | 22 | 0 |
| 4 | 8 | 9,0 / 9,1 | 0 / 1,0 | 3,73 / 3,66 / 3,75 | 0,8 / 0,4 / 0,9 | 40,4 / 39,9 | -0,6 / -1,6 | 29 | -0,3 | 23 | 1,0 |
| 5 | 5 | 9,0 | 0 | 3,45 | -0,9 | 40,6 | -0,2 | 28 | -0,6 | 21 | -1,0 |
| 6 | 2 | 9,0 | 0 | 3,67 | 0,4 | 41,5 | 1,6 | 33 | 0,9 | 23 | 1,0 |
| 7 | 3 | 9,2 | 2,0 | 3,66 | 0,4 | 41,2 | 1,0 | 37 | 2,0 | 23 | 1,0 |
| 8 | 4 | 9,1 | 1,0 | 3,73 / 3,74 | 0,8 / 0,9 | 40,6 | -0,2 | - | - | - | - |
| Середнє значення показника | | 9,0 | | 3,60 | | 40,7 | | 30 | | 22 | |
| Стандартне відхилення | | 0,1 | | 0,16 | | 0,5 | | 3,5 | | 1 | |

Аналіз результатів проведення Програми 2023 року, виходячи з даних, що надали, лабораторії – учасники, є наступним:

– вимірювання зольності: загальна кількість одержаних результатів – 35, з них, згідно з оцінкою за величиною z – показника, усі 100 % задовільні;

– вимірювання масової частки загальної сірки: загальна кількість одержаних результатів – 42, з них, згідно з оцінкою за величиною z – показника, усі 100 % задовільні;

– визначення виходу летких речовин: загальна кількість одержаних результатів – 33, з них, згідно з оцінкою за величиною z – показника, усі 100 % задовільні;

– вимірювання пластометричної усадки: загальна кількість одержаних результатів – 22, з них, згідно з оцінкою за величиною z – показника, 95 % задовільні, 5 % незадовільні;

– вимірювання товщини пластичного шару: загальна кількість одержаних результатів – 22, з них, згідно з оцінкою за величиною z – показника, усі 100 % задовільні;

– визначення вмісту вітриніту: загальна кількість одержаних результатів – 18, з них, згідно з оцінкою за величиною z – показника, усі 100 % задовільні;

– визначення вмісту інертиніту: загальна кількість одержаних результатів – 18, з них, згідно з оцінкою за величиною z – показника, усі 100 % задовільні;

– визначення вмісту ліптиніту: загальна кількість одержаних результатів – 18, з них, згідно з оцінкою за величиною z – показника, усі 100 % задовільні;

– визначення суми пісних компонентів: загальна кількість одержаних результатів – 18, з них, згідно з оцінкою за величиною z – показника, усі 100 % задовільні;

– визначення середнього показника відбиття вітриніту: загальна кількість одержаних результатів – 24, з них, згідно з оцінкою за величиною z – показника, усі 100 % задовільні

Таблиця 2

Підсумки проведення раунду 1 МПР

| № п/п | Код ВЛ | Петрографічний склад | | | | | | | | | | Середній показник відбиття вітриніту | |
|----------------------------|--------|----------------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|--------------------------------------|------------|
| | | Vt | | Sv | | I | | L | | Σ ПК | | R ₀ | |
| | | Значення ВЛ | Оцінка z | Значення ВЛ | Оцінка z | Значення ВЛ | Оцінка z | Значення ВЛ | Оцінка z | Значення ВЛ | Оцінка z | Значення ВЛ | Оцінка z |
| 1 | 6 | 85 | -1,3 | - | - | 12 | 0,6 | 3 | 2,0 | 12 | 0,6 | 0,79 | 1,5 |
| 2 | 7 | 89 | 1,3 | - | - | 8 | -1,8 | 3 | 2,0 | 8 | -1,8 | 0,72 | -2,0 |
| 3 | 1 | 85 | -1,3 | - | - | 13 | 1,2 | 2 | 0 | 13 | 1,2 | 0,77 | 0,5 |
| 4 | 2 | 87 | 0 | - | - | 11 | 0 | 2 | 0 | 11 | 0 | 0,77 | 0,5 |
| 5 | 5 | 87 | 0 | - | - | 11 | 0 | 2 | 0 | 11 | 0 | 0,77 | 0,5 |
| 6 | 3 | 88 | 0,6 | - | - | 10 | -0,6 | 2 | 0 | 10 | -0,6 | 0,74 | -1,0 |
| Середнє значення показника | | 87 | | - | | 11 | | 2 | | 11 | | 0,76 | |
| Стандартне відхилення | | 1,6 | | - | | 1,7 | | 0,5 | | 1,7 | | 0,02 | |

Висновки

Таким чином, під час участі у Програмі МПР – 2023 р. всі ВЛ – учасники продемонстрували досить високий професійний рівень виконавців. Подальша участь у Програмі дозволить не лише зберегти об'єктивність отримуваних результатів на теперішньому рівні, але й сприятиме її постійному підвищенню завдяки здійсненню відповідних коригуючих дій.

Постійна участь у раундах Програми надасть можливість ВЛ – учасникам і надалі підтверджувати вірогідність результатів, що видає лабораторія, тобто є гарантією якості результатів вимірювань, на підставі яких приймаються рішення щодо фактичної якості продукції

та щодо необхідності й напрямків коригування технологічних процесів.

Необхідність постійної участі ВЛ у раундах Програми обумовлена вимогою забезпечення та підтвердження достовірності результатів, що видаються, з урахуванням ротації кадрів, заміни та придбання нового випробувального обладнання.

Бібліографічний список

1. ДСТУ EN ISO / IEC 17025:2019 Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій. – Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2020. – 24 с.

2. ДСТУ EN ISO / ІЕС 17043:2017 Оцінка відповідності. Загальні вимоги до перевірки професійного рівня. – Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2018. – 34 с.

Рукопис надійшов до редакції 17.05.2024

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-3-35-40

Speciality 161. UDC: 669:006

INTERLABORATORY COMPARATIVE TESTS AS A WAY TO ASSESS THE TECHNICAL COMPETENCE OF MEASURING LABORATORIES

© **O.B. Sosnova, O.M. Koval, V.D. Hryhoryeva** (STATE ENTERPRISE 'UKRAINIAN STATE RESEARCH AND DEVELOPMENT COAL CHEMICAL INSTITUTE (UKHIN)', 7 Vesnina str., Kharkiv, 61000, Ukraine

The article substantiates the necessity of participation of measuring laboratories of coke and coal industry enterprises in interlaboratory comparative tests.

It is shown that the decisive factor in the accreditation or certification of testing laboratories is the reliability of the results. Thus, the regulatory documents governing the general requirements for the competence of laboratories specify a number of measures to ensure the quality of the results obtained. Among them, participation in inter-laboratory comparative tests (ILCT) is recognised as the most objective way to verify the reliability of the results obtained in a laboratory. The article defines the ILCT and explains the responsibilities of organisations entitled to conduct them.

The data on the experience of the Testing Centre 'Khartsis' of SE 'UKHIN', approved by the NATIONAL ACCREDITATION AGENCY OF UKRAINE as a provider of verification of the professional level of laboratories in the field of testing lignite, hard coal, anthracite, products of their processing and blast furnace coke, foundry coke, coal coke, coke nuts, coke fines, are presented.

In particular, the article analyses the results of four rounds of the Interlaboratory Comparison Programme for the Measurement of Coal and Coke Quality Indicators, implemented by the SE 'UKHIN' in 2023, in which measuring laboratories of coke and chemical enterprises, concentrating plants, mines, thermal power plants and other enterprises of various forms of ownership and departmental subordination participated. Using the example of actual results obtained, it is shown that constant participation in the Programme is an effective means of controlling the quality and reliability of the results issued by the laboratory, as it allows timely identification and elimination of the causes of poor quality measurements.

Keywords: coal, coke, quality indicators, measuring laboratory, comparative interlaboratory tests, Programme, provider, control sample, round, certification, accreditation.

Corresponding author: O.B. Sosnova, e- mail: lenas61.61@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 № 5 від 02.08.2024 р.

Відповідальний за випуск Чешко Ф.Ф.

Набір тексту та макет Званчук-Малік В.Г.

Ціна договірна

Підписано до друку 02.10.2024 р. Формат 60×84/8.

Папір офсетний. Гарнітура Таймс. Друк офсетний.

Облік.-видавн. арк. 5,02. Умовн. друк. арк. 4,65. Наклад 150 прим. Зам. № 24-68

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

Друк ТОВ «Майдан»,

61002, Харків, вул. Чернишевська, 59, E-mail: maydan.stozhuk@gmail.com

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців і
розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 1002 від 31.07.2002 р.

За зміст статей відповідальність несуть автори



УХІН