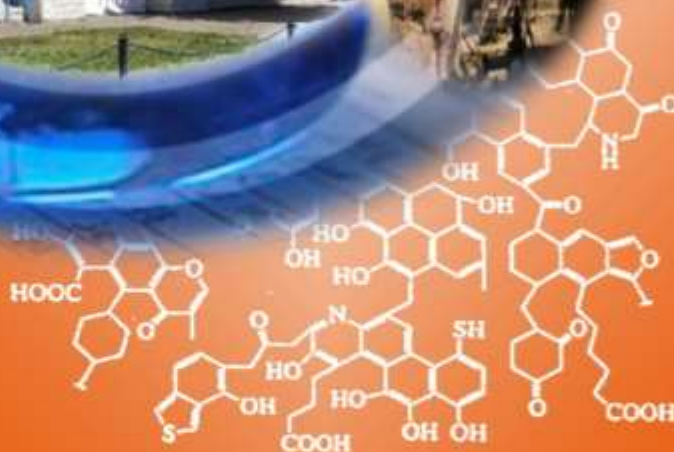
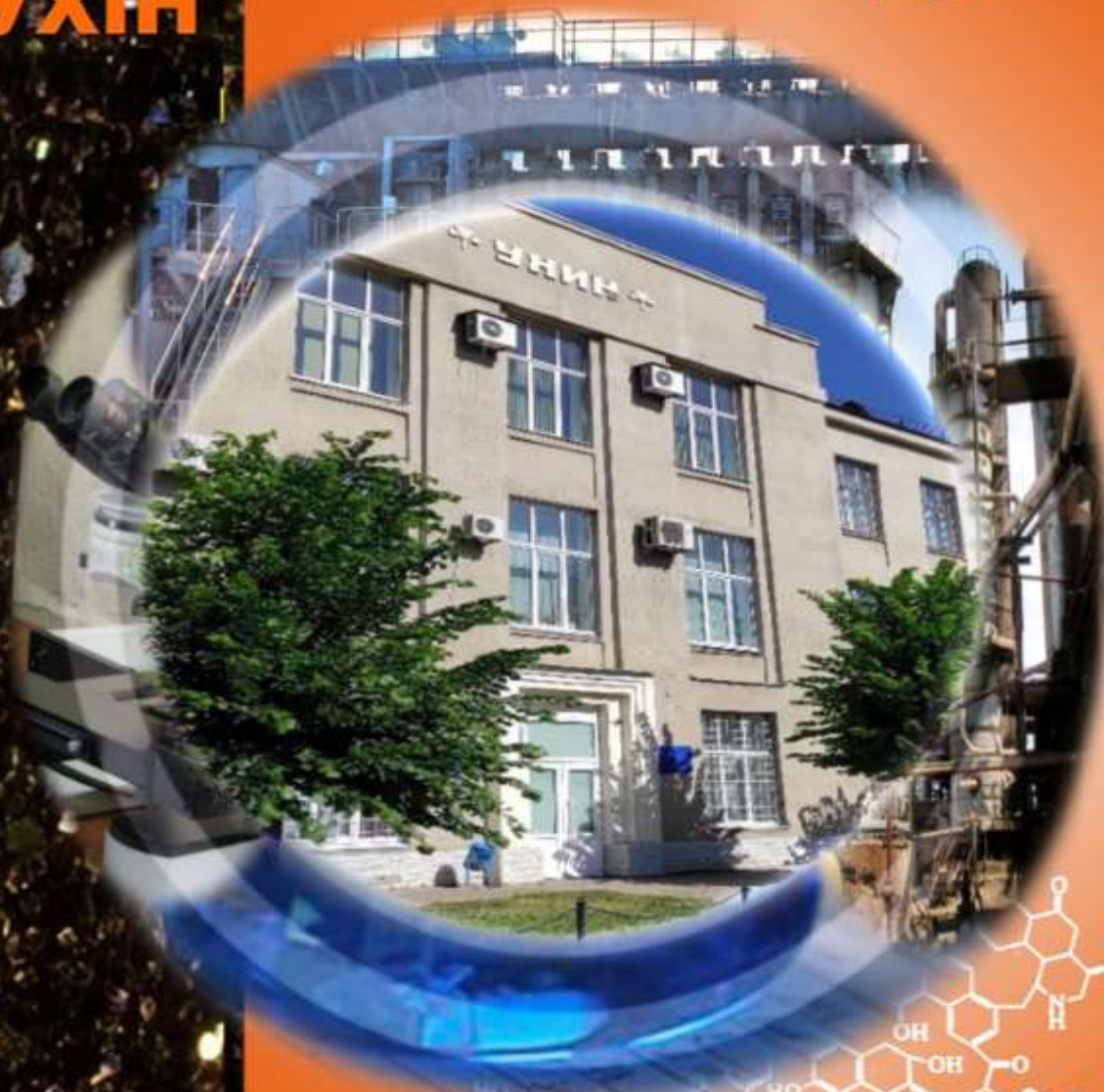




ISSN 1681-309X

ВуглеХімічний журнал



4

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. М'яновські (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. Гуляев, 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

4

Науково-виробничий
журналВиходить шість номерів
на рікЗаснований у вересні
1993 р

З А С Н О В Н И К И:

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 2. Дослідження вугільних шихт з оцінкою якості одержаного коксу 3
- Савченко В.В., Дорошенко К.О.* Визначення водневого показника в точці нульового поверхневого заряду для гумінової кислоти бурого вугілля 17
- Трембач Т.Ф., Мезенцева М.В., Радичук І.О.* Математичний метод визначення викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря з джерел БХУ на коксохімічному виробництві 21
- Шульга І.В., Кизим М.О., Хаустова В.Є., Котляров Є.І., Костенко Д.М.* Техніко-економічні передумови доцільності створення в Україні виробництва синтетичного моторного палива 26

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-4-1-36

Journal of Coal Chemistry

4

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 2. Study of coal blends with assessment of the quality of coke produced 3
- Savchenko V.V., Doroshenko K.O.** Determination of the ph indicator at the point of zero surface charge for lignite humic acid 17
- Trembach T.F., Mezentseva M.V., Radychuk I.O.** Mathematic method to determine the emissions of pollutants into atmosphere from wwtp sources at coke oven and BY-product recovery plant 21
- Shulga I.V., Kyzym M.O., Haustova V.E., Kotlyarov E.I., Kostenko D.M.** Technical and economic prerequisites for the feasibility of creating of synthetic motor fuel production in Ukraine 26

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-4-1-36

РОЗРОБКА ОПТИМАЛЬНИХ СКЛАДІВ ВУГІЛЬНИХ ШИХТ ДЛЯ ТРАМБУВАННЯ. ПОВІДОМЛЕННЯ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГІЛЬНИХ ШИХТ З ОЦІНКОЮ ЯКОСТІ ОДЕРЖАНОГО КОКСУ© 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: aleksejsytник48@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

У статті описані у розрахунковому вигляді і за результатами лабораторних аналізів результати дослідження розроблених вугільних шихт. Також вивчено їх трамбованість з визначенням зусилля на зріз та щільність вугільного пирога при різних рівнях вологості та помелі. Визначено величини тиску розпирання розроблених вугільних шихт. Показано, що усі вони характеризуються безпечними для коксування значеннями цього показника. Визначено, що найбільший вплив на величину тиску розпирання шихти має вміст класу <0,5 мм. Наведено точки екстремуму (оптимуму) функції тиску розпирання, отримані диференціюванням рівняння регресії другого ступеня, в якій похідна першого порядку дорівнюють нулю.

Визначено оптимальний діапазон вологості вугільних шихт, при якому показники трамбованості досягають максимальних значень. Показано, що зі зниженням виходу летких речовин значення трамбованості змінюється до верхньої межі, і навпаки. Встановлено, що найкращою трамбованістю відрізняється шихта, в яку введено найбільшу кількість дрібнодисперсних присадок. Проведено лабораторні коксування розроблених вугільних шихт з оцінкою якісних характеристик одержаних коксів, аналіз яких дозволив вибрати оптимальні склади вугільних шихт. При цьому найкращими за показниками механічної міцності виявились кокси, отримані з шихт, які характеризуються найвищими з представлених значеннями показника трамбованості. Встановлено, що за показниками реакційної здатності (CRI) та міцності залишку коксу після реакції (CSR) всі варіанти отриманого коксу мають досить задовільні значення, враховуючи несприятливі співвідношення основних та кислотних оксидів хімічного складу золи.

Наведено та обґрунтовано розрахунок оптимальної висоти камер коксування. Виходячи з отриманих значень міцності трамбованих брикетів σ_{33} із шихт досліджених складів, слід прийняти висоту камер коксування 5,5 м. При цьому трамбувальне відношення (висоти пирога до його ширини) повинно становити не більше 13.

Ключові слова: шихта, трамбованість, вугільний пиріг, стійкість на зріз, міцність трамбованого пирога, якість коксу, висота камери коксування

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

Вступ.

Спінання вугілля є гетерогенним процесом, зниження порозності завантаження підвищує спіклівість. В порівнянні з коксуванням насипного завантаження, в разі застосування технології трамбування вугільні шихти можуть характеризуватись зниженою спіклівістю і містити більше вугілля марок Г, ГЖ, КП, КС з низькою спіклівістю. При цьому вугілля марки Ж з високою спіклівістю використовуються в обмеженій кількості, а у використанні вугілля марки К немає необхідності [1-3]. Особливістю даної технології є те, що трамбування вугільного завантаження створює труднощі для евакуації парогазоподібних продуктів із пластичного шару [4]. Це призводить до підвищення в ньому газового тиску, що забезпечує активнішу взаємодію парогазоподібних продуктів піролізу з органічною масою, що зазнає термічної деструкції. При цьому відбувається інтенсифікація насичення воднем вільних радикалів, що збільшує кількість низькомолекулярних сполук. Останні за певних температур можуть перебувати у пластичному стані й активно брати участь у процесі спікання. Така зміна хімізму у бік відновлювальної деполімеризації позитивно позначається на пластичному стані трамбованого вугільного завантаження [5, 6]. Зазначені позитивні зміни пластичного стану окрім збільшення щільності пластичного шару дозволяють більшою мірою використовувати потенціал спіклівості шихти і отримувати кокс високої механічної міцності з шихт зниженої спіклівості [7, 8].

Для забезпечення формування стійкого вугільного пирога з певним рівнем міцності та для подальшого безпечного його введення до камери коксування використовуються трамбовочно-завантажувально-виштовхувальні машини (ТЗВМ), або стаціонарна установка трамбування із завантажувальною машиною [9].

Наразі висувуються підвищені вимоги до механічних та фізико-хімічних властивостей доменного коксу, особливо за реакційною здатністю CRI та післяреакційною міцністю CSR, що пов'язано з прагненням знизити його витрату при виробництві чавуну. При зменшенні вмісту коксу в доменній шихті істотно підвищується його роль розпушувача шихтових матеріалів, що забезпечує необхідну газопроникність завантаження та дренаж рідких продуктів плавки [10].

Метою даних досліджень було оцінити вплив зміни складу вугільних шихт для трамбування на можливість отримання коксів найкращої якості, як з точки зору їх післяреакційної (CSR) та механічної (M_{25} , M_{10}) міцності, так і за показниками зольності та сірчастості.

1. Дослідження вугільних шихт

1.1. Розробка компонентних та марочних складів вугільних шихт

На етапі розробки вугільних шихт керувались можливими обмеженнями показників зольності ($\leq 12,3\%$) та вмісту загальної сірки ($\leq 0,59\%$) коксу, а значення тиску розпирання та товщини пластичного шару вибрані за досвідом роботи світових компаній, що використовують коксові батареї з технологією трамбування. Як компоненти шихт були використані вугільні концентрати, а також флотоконцентрат та шлам, можливість використання котрих в трамбованих шихтах досліджувалась нами в Повідомленні 1 (див. Вуглехімічний журнал. – 2024. – № 3). Відзначимо, що позитивним чином на варіативності вугільних шихт відобразився низький вміст сірки у наявних вугільних компонентах, а з іншого боку, високі значення показників зольності деяких концентратів значно звузили варіативність шихт.

Разом з тим, було вирішено мінімізувати вміст вугілля марки К в шихтах. Адже відомо, що петрографічно однорідне донецьке вугілля марки К має високий тиск розпирання – його максимальне значення може сягати 20 кПа і вище [11]. Однак основним фактором, що обмежує можливість використання коксового вугілля при компонуванні дослідних шихт для трамбування, є висока зольність (14,3–16,7%), оскільки зольність коксу лімітована значенням 12,3%.

Таким чином, з урахуванням вищезазначених обмежень було розроблено 7 варіантів вугільних шихт. Їх марочний та компонентний складі надані в таблиці 1.

З табл. 1 видно, що у семи варіантах вугільних шихт задіяні всі досліджені вугільні концентрати.

З метою встановлення доцільності подальших лабораторних досліджень складених шихт, перед їх початком були визначені розрахункові значення основних якісних показників вугільних шихт. Результати розрахунків наведено у табл. 2.

Таблиця 1

Марочний та компонентний склад дослідних вугільних шихт

Найменування	Марка	Участь в шихті, %						
		1	2	3	4	5	6	7
GZh1	ГЖ	20,0	0,0	35,0	20,0	35,0	35,0	35,0
GZh2	ГЖ	15,0	20,0	0,0	15,0	0,0	0,0	0,0
GZh3	ГЖ	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
GZh4	ГЖ + Ж	0,0	20,0	5,0	10,0	5,0	10,0	5,0
Zh1	Ж	0,0	10,0	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0
Zh2	Ж	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
K1	КС	10,0	10,0	20,0	10,0	25,0	25,0	25,0
K2	К	0,0	5,0	0,0	5,0	0,0	5,0	0,0
K3	КП	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0
K4	К	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0
K5	К	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Флотоконцентрат		10,0	0,0	5,0	0,0	5,0	5,0	10,0
PS1	ПС	5,0	10,0	15,0	0,0	15,0	15,0	10,0
Шлам		0,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
PS1	КС	20,0	20,0	10,0	20,0	5,0	0,0	10,0

Таблиця 2

Розрахункові значення технологічних показників дослідних вугільних шихт

Варіант	Технічний аналіз, %			Товщина пластичного шару, мм	Середній показник відбиття вітриніту, %	Вміст вітриніту, %	Індекс основності, од.
	A^d	S_t^d	V^{daf}				
1	9,4	0,46	29,5	15,2	1,07	72,4	3,38
2	9,3	0,37	28,5	14,7	1,12	70,2	3,34
3	9,3	0,40	27,8	13,5	1,08	69,4	3,31
4	9,4	0,41	28,8	14,1	1,06	69,5	3,17
5	9,4	0,41	28,3	13,7	1,05	70,1	3,12
6	9,1	0,40	29,1	14,3	1,00	71,7	3,27
7	9,2	0,41	27,9	13,3	1,07	69,4	3,15

Таблиця 3

Основні якісні характеристики вугільних шихт

Варіант шихти	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм	
	A^d	S_t^d	V^{daf}	X	Y
1	9,4	0,44	29,0	24	15
2	9,2	0,39	28,2	26	15
3	9,4	0,39	27,6	28	14
4	9,4	0,43	29,0	27	15
5	9,2	0,42	28,5	30	14
6	8,9	0,43	29,3	30	15
7	9,2	0,44	28,0	27	14

Отримані розрахункові значення свідчать про доцільність складання запропонованих вугільних шихт, їх подальшої підготовки, трамбування та коксування в

лабораторній п'ятикілограмовій печі конструкції ДП «УХІН». Результати технічного аналізу та петрографічний склад отриманих шихт надані в табл. 3 та 4.

Таблиця 4

Петрографічна характеристика досліджених вугільних шихт

Варіант шихти	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Середній довільний показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %						
							Менше 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
	Марки вугілля, що умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту.							Д	ДГ+Г	ГЖП+ГЖ	Ж	К	ПС
	V_t	S_v	I	L	ΣFC	R_0							
1	70	1	28	1	29	1,07	0	28	18	22	12	19	1
2	72	1	27	0	28	1,10	0	18	21	27	10	19	5
3	67	1	31	1	32	1,06	0	25	13	30	24	7	1
4	69	1	29	1	30	1,05	0	24	18	33	5	14	6
5	68	1	30	1	31	1,05	0	32	10	30	18	6	4
6	72	1	27	0	28	1,02	0	28	14	33	20	3	2
7	68	1	30	1	31	1,06	0	32	8	31	14	14	1

З даних табл. 2-4 видно, що фактичні значення показників якості вугільних шихт дещо відрізняються від одержаних розрахунковим шляхом. В табл. 5 для зруч-

ності наведено аналіз відповідності фактично отриманих значень їх розрахунковим показникам.

Таблиця 5

Зіставлення фактичних та розрахункових значень

Варіант	Технічний аналіз, %			Товщина пластичного шару, мм	Середній показник відбиття вітриніту, %	Вміст вітриніту, %
	A^d	S_t^d	V_{daf}			
				Y	R_0	V_t
1	0	0,02	0,5	0,2	0	2,4
2	0,1	-0,02	0,3	-0,3	0,02	-1,8
3	-0,1	0,01	0,2	-0,5	0,02	2,4
4	0	-0,02	-0,2	-0,9	0,01	0,5
5	0,2	-0,01	-0,2	-0,3	0	2,1
6	0,2	-0,03	-0,2	-0,7	-0,02	-0,3
7	0	-0,03	-0,1	-0,7	0,01	1,4

З табл. 5 видно, що отримані фактичні результати та розрахункові значення якісних характеристик вугільних шихт перебувають у межах допустимих відхилень, передбачених методиками визначення. Слід зазначити, що за показниками зольності та вмісту сірки всі варіанти шихт входять до обумовлених обмежень, за товщиною пластичного шару фактичні дані перевищують розрахункові, але все ж таки знаходяться у визначеному нами діапазоні. Вихід легких речовин з вугільних шихт перебуває у діапазоні 27,6 – 29,3 %. З петрографічних

характеристик (табл. 4) видно, що показник відбиття вітриніту вугільних шихт перебуває у діапазоні 1,02 – 1,10 %. Ці значення досить близькі до спрогнозованих розрахунковим шляхом. Вміст вітриніту у вугільних шихтах коливається в межах 67–72 %, що достатньо для вугільних шихт із технологією трамбування. За розподілом за стадіями метаморфізму та умовним розподілом на марки всі варіанти вугільних шихт досить близькі.

1.2. Дослідження трамбованості вугільних шихт**1.2.1. Дослідження впливу ступеня подрібнення**

Подрібнення шихт проводили в лабораторній мольтовій дробарці за схемою ДШ. Середньозважена вологість вугілля до подрібнення становила близько 8,0 %, флотоконцентрату та шламу ~ 10,0 %.

Флотоконцентрат і шлам дробленню не піддавалися, оскільки їх початковий стан є дрібнодисперсним. Вони були розсіяні на класи крупності. Результати розсіву представлені у табл. 6.

Таблиця 6

Гранулометричний склад дрібнодисперсних присадок

Присадки	Вміст класів крупності (мм), %						
	>0,5	0,5-0,315	0,315-0,2	0,2-0,1	<0,1	<0,2	<0,5
Флотоконцентрат	11,7	27,9	18,0	21,6	20,8	42,4	88,3
Шлам ШПВ	19,2	26,9	13,9	22,3	17,7	40,0	80,8

Дані, наведені в табл. 6, свідчать, що флотоконцентрат в деякій мірі дрібніший за шлам. Особливо це стосується класу < 0,5 мм, що є важливим показником оцінки рівня подрібнення шихти для трамбування.

Після подрібнення шихт визначали їхню вихідну вологість, яку потім доводили до 11,0 %, а також гранулометричний склад і трамбованість (σ_{33} , γ). Отримані результати наведено у табл. 7.

Таблиця 7

Гранулометричний склад шихт для трамбування та їх трамбованість

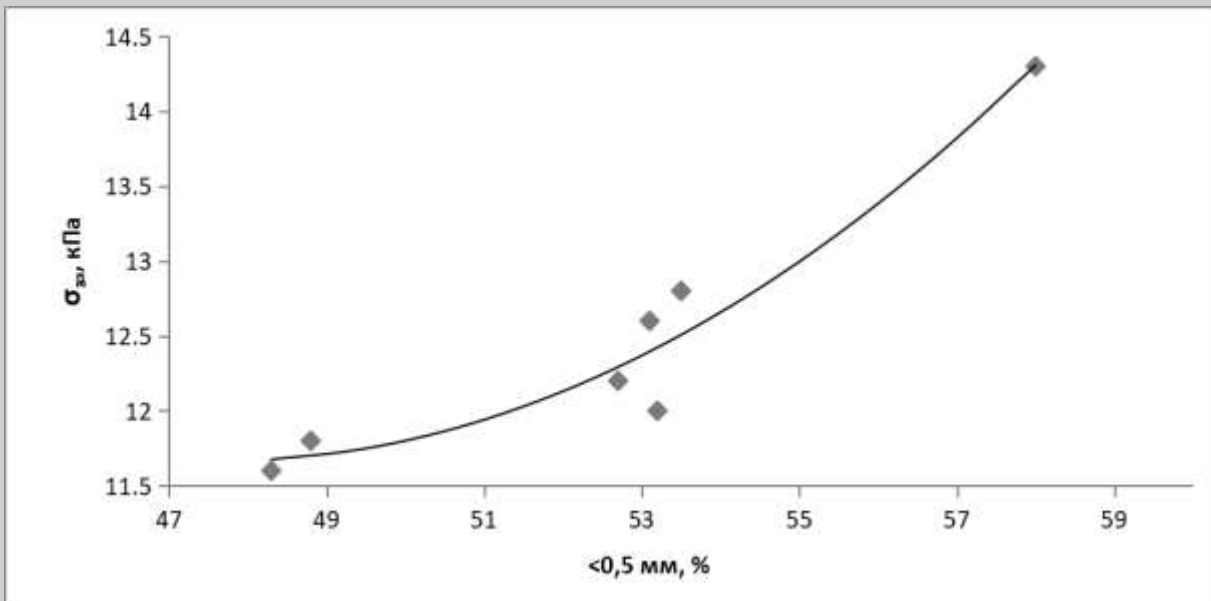
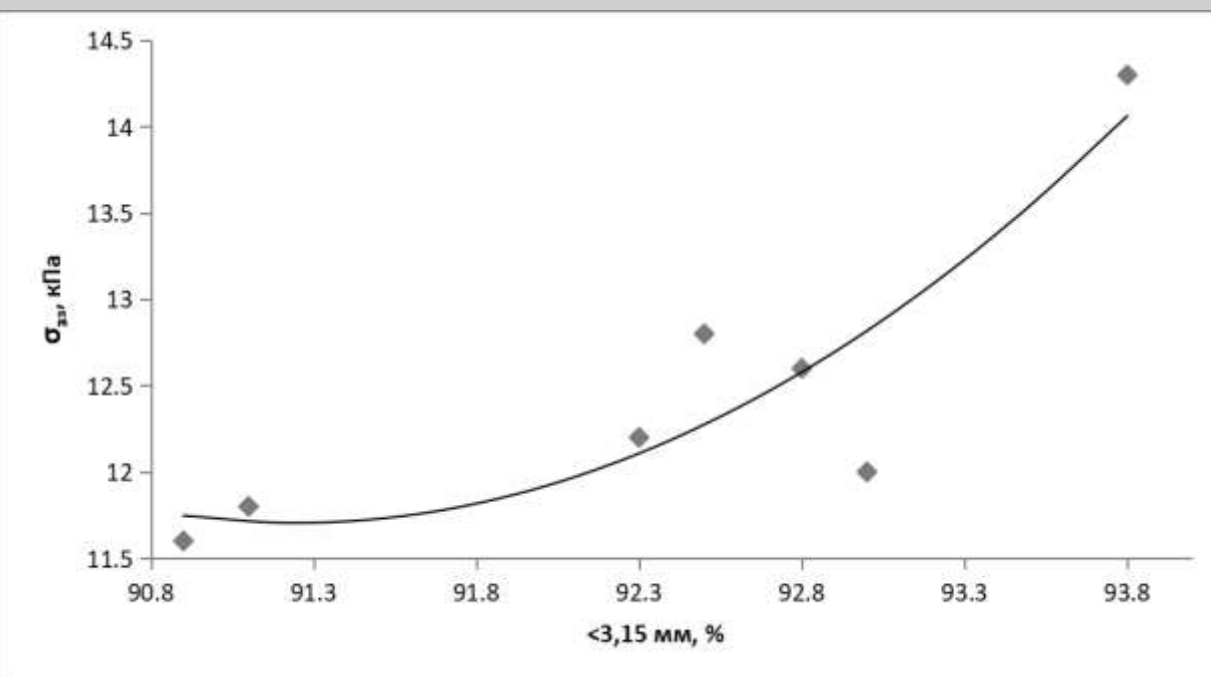
Варіант шихти	Вміст в шихті флотоконцентрат / шлам	Вміст класів крупності (мм), %						Трамбованість	
		>3,15	3,15-1,0	1,0-0,5	0,5-0,25	<0,25	<0,5	σ_{33} , кПа	γ , г/см ³
1	10/0	7,2	29,5	10,2	21,4	31,7	53,1	12,6	1,140
2	0/5	9,1	29,6	13,0	18,1	30,2	48,3	11,6	1,134
3	5/5	7,5	28,3	10,7	22,1	31,4	53,5	12,8	1,146
4	0/5	8,9	30,2	12,1	18,3	30,5	48,8	11,8	1,136
5	5/5	7,0	30,0	9,8	21,6	31,6	53,2	12,0	1,142
6	5/5	7,7	29,1	10,5	21,4	31,3	52,7	12,2	1,144
7	10/5	6,2	29,4	6,4	24,6	33,1	58,0	14,3	1,138

З даних табл. 7 видно, що рівень міцності трамбованих брикетів (σ_{33}) знаходиться у вузькому діапазоні 11,6–14,3 кПа. Найкращою трамбованістю відрізняється шихта 7-го варіанта, в яку введено найбільшу кількість дрібнодисперсних присадок – 10 % флотоконцентрату та 5 % шламу, натомість найгіршими за цим показником є шихти 2 (11,6 кПа) і 4-го (11,8 кПа) варіантів, які містять мінімальну кількість присадок – 5 % загалом. Таким чином, підтвердилося наше припущення, що при збільшенні вмісту в шихті дрібнодисперсних присадок міцність трамбованого пирога підвищиться.

На рис. 1 представлено графічну залежність міцності трамбованих брикетів (σ_{33}) від вмісту класу < 0,5 мм шихти, а на рис. 2 – від загального помелу шихти (вмісту класу < 3,15 мм).

Як можна побачити з представлених графіків, зале-

жність міцності на зріз від ступеню подрібнення нелінійна, найвідчутніше зростання (від 12,3 до 13,5 кПа) спостерігається в діапазоні помелу шихти від 92,3 до 93,3 %. Саме тому для подальших коксувань було обрано ступінь подрібнення шихти для трамбування 93 % вмісту класу менше 3,15 мм. Вважаємо, що збільшення ступеня подрібнення до 95 % у реальному виробництві важко здійснити, тому що в цьому випадку дробарки працюватимуть у дуже жорстких (позапроектних) умовах, а це призводитиме до інтенсивного зношування молотків та частих відмов обладнання. Реалізація цього можлива лише у разі, якщо при проектуванні буде забезпечено підбір надійного імпортного обладнання, котре дозволяє стабільно досягати в промислових умовах помелу шихти для трамбування не менше 95 %.

Рис. 1 Залежність міцності трамбованих брикетів ($\sigma_{вз}$) від вмісту класу $<0,5 \text{ мм}$ Рис. 2 Залежність міцності трамбованих брикетів ($\sigma_{вз}$) від вмісту класу $<3,15 \text{ мм}$ **1.2.2. Дослідження впливу вологості шихти**

З метою визначення оптимальної вологості шихти для трамбування, трамбованість варіантів шихт 3, 5 і 6

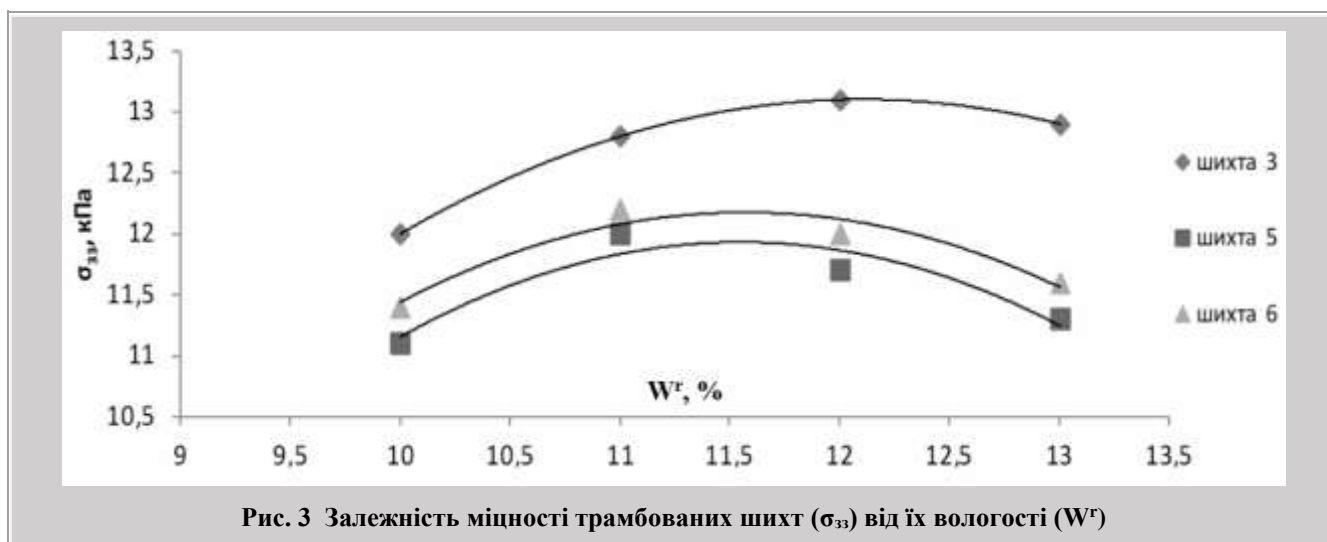
досліджували при значеннях їх вологості 10, 11, 12 та 13 %. Отримані результати надані в табл. 8.

Таблиця 8

Вплив вологості шихти на її трамбованість

Варіант шихти	Трамбованість шихти	Вологість шихт, %			
		10	11	12	13
3	σ_{33} , кПа	12,0	12,8	13,1	12,9
	γ , г/см ³ (волог.)	1,118	1,146	1,162	1,174
	γ , г/см ³ (сух.)	1,006	1,019	1,022	1,023
5	σ_{33} , кПа	11,1	12,0	11,7	11,3
	γ , г/см ³ (волог.)	1,115	1,142	1,158	1,169
	γ , г/см ³ (сух.)	1,004	1,016	1,019	1,017
6	σ_{33} , кПа	11,4	12,2	12,0	11,6
	γ , г/см ³ (волог.)	1,117	1,144	1,159	1,171
	γ , г/см ³ (сух.)	1,005	1,018	1,020	1,019

На рис. 3 представлені графічні залежності впливу вологості шихти на її трамбованість.

Рис. 3 Залежність міцності трамбованих шихт (σ_{33}) від їх вологості (W^r)

Розраховані шляхом диференціювання рівняння регресії другого ступеню, в якому похідна першого порядку рівна нулю, значення оптимуму функції вказують на те, що він досягається у діапазоні вологості шихти від 11,5 до 12,1 %; причому зі зменшенням показника виходу летких речовин зміщується до верхньої межі, і навпаки – з ростом V^{daf} – до нижньої межі 11,5 %. Таким чином, за результатами досліджень вважаємо, що вологість шихт для коксування має не перевищувати 12 %, тим більше, що при зростанні вологості шихти витрата тепла на коксування підвищується. Збільшення

вологості шихти призводить до деякого підвищення щільності трамбованого пирога в перерахунку на суху масу. Однак це підвищення не є суттєвим. Головними критеріями слід вважати міцність трамбованого пирога та витрати тепла на коксування.

1.3. Дослідження тиску розпирання трамбованих шихт

Визначення тиску розпирання проведено в уніфікованій лабораторній установці ДП «УХІН» згідно з ДСТУ 8724:2017. Отримані дані представлені в табл. 9.

Таблиця 9

Тиск розпирання трамбованих шихт при коксуванні

Тиск розпирання	Варіант шихти						
	1	2	3	4	5	6	7
P^{10} , кПа	5,3	4,8	5,6	4,6	5,1	5,0	5,5

Як видно з табл. 9, всі шихти мають значення тиску розпирання менше 7 кПа що є безпечними показниками для їх коксування з точки зору видачі коксу з камери

печі та цілісності кладки. На рис. 4-6 представлені графічні залежності тиску розпирання від показників якості досліджених шихт.

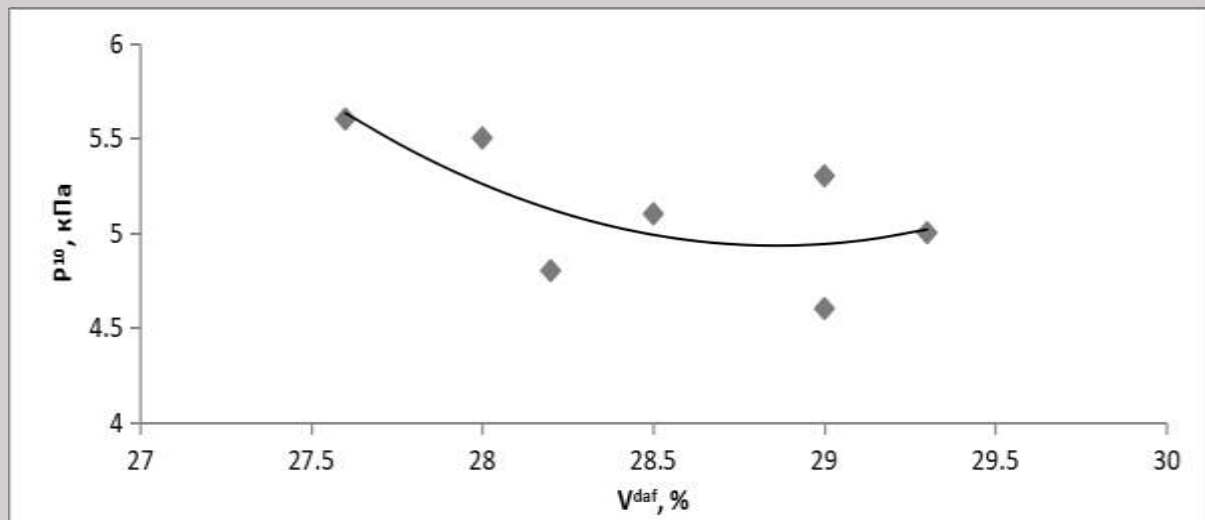


Рис. 4 Залежність тиску розпирання трамбованих шихт P^{10} від вмісту легких речовин V^{daf}

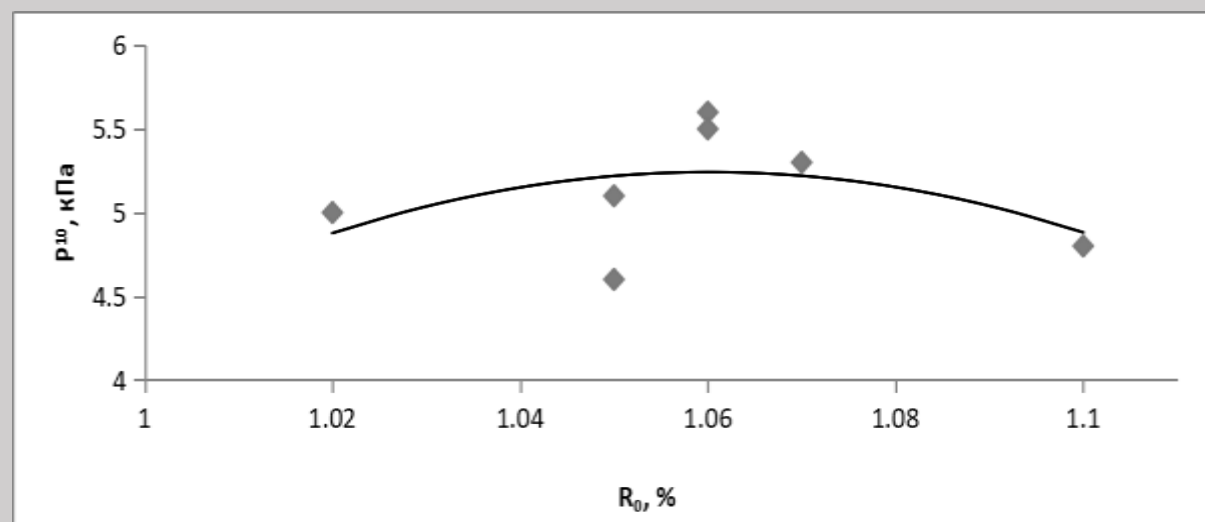
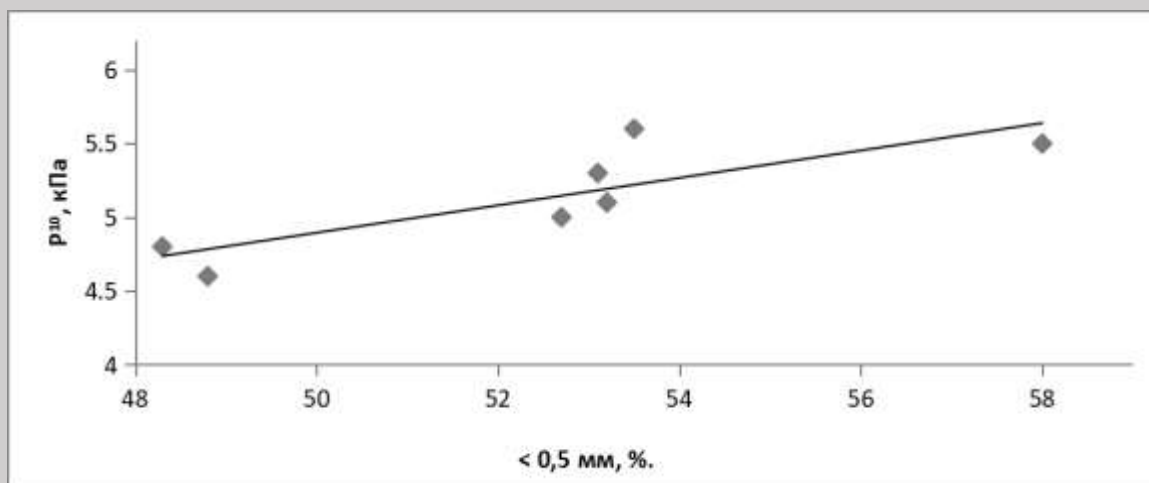


Рис. 5 Залежність тиску розпирання трамбованих шихт P^{10} від показника відбиття вітриніту R_0

Як бачимо з наведених залежностей, найбільший вплив на величину тиску розпирання шихти має вміст класу $< 0,5$ мм. Дана залежність носить лінійний прямо пропорційний характер. Точки екстремуму (оптимуму),

отримані диференціюванням рівняння регресії другого ступеня, в якій похідна першого порядку дорівнює нулю, досягаються при наступних значеннях показників: $V^{daf} = 28,9 \%$; $R_0 = 1,06 \%$.

Рис. 6 Залежність тиску розпирання трамбованих шихт P^{10} від вмісту класу $< 0,5$ мм

2. Лабораторні коксування вугільних шихт з оцінкою якості одержаного коксу

У табл. 10 наведено результати попередньої механічної обробки коксу валового шляхом чотириразового

скидання з висоти 1 м на масивну металеву плиту. Величина механічної обробки коксу розрахована таким чином, що ситові склади коксів відповідають таким, які отримані у промислових умовах.

Таблиця 10

Розсів коксу після чотирьох скидань з висоти

Варіант шихти	Вміст класів крупності (мм), %				
	>50	50-25	25-10	<10	>25
1	87,4	2,8	3,0	6,8	90,2
2	88,2	2,1	3,2	6,5	90,3
3	87,1	2,9	3,0	7,0	90,0
4	92,9	0,3	3,3	5,5	91,2
5	89,3	1,4	3,1	6,2	90,7
6	90,7	2,0	3,2	5,1	91,7
7	92,8	0,2	3,3	3,7	93,0

Як впливає з даних табл. 10, вміст горішка (кл. 25–10 мм) у коксі після його обробки становить у всіх шихтах не менше 3 %, фракції < 10 мм не більше 7 %. Вихід доменного коксу >25 мм становить 90,0–93,0 %. З точки зору крупності найкращими коксами є варіанти 4, 6 та 7.

Відповідно до методики проведення лабораторних коксувань, механічні властивості коксу оцінюються двома показниками: механічна міцність – P_{25} , та стирання – I_{10} . Для переходу на промислові значення механічної міцності M_{25} та стирання M_{10} застосовується

коефіцієнт, отриманий в результаті численних напрацювань, проведення науково-дослідних робіт та експлуатації цієї установки протягом тривалого періоду.

Вихід коксу, технічний аналіз та показники його міцності представлені в табл. 11. Дані таблиці свідчать, що зольність коксу становила 12,1–12,4 %, вміст сірки – 0,30–0,32 %, вихід летких речовин – 0,3–0,8 %, що підтверджує його готовність. Таким чином, за показником вмісту сірки, як і очікувалося, у всіх варіантах значення цього показника не перевищило 0,59 %, і відповідає заданим початковим вимогам.

Таблиця 11

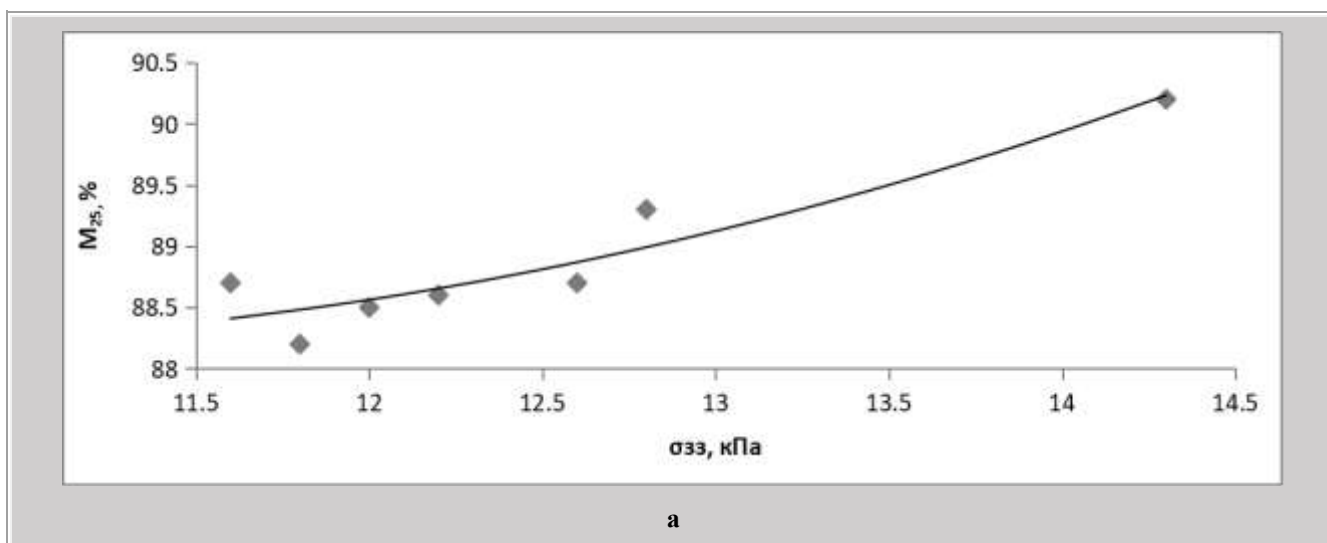
Показники якості одержаних лабораторних коксів

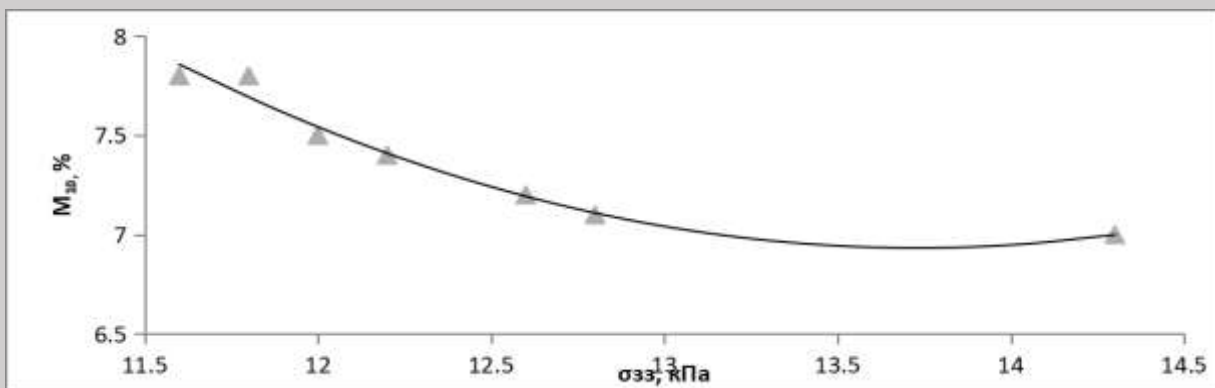
Варіант	Технічний аналіз, %			Вихід коксу, %	Крупність коксу, %	Механічна міцність лабораторного коксу, %		Механічна міцність прогнозованого промислового коксу, %		Структурна міцність за методом Грязнова, %	Абразивна міцність за методом Гінсбурга, мг	Показники за ДСТУ 4703:2006 (ISO 18894:2006, MOD) «Кокс. Метод визначення реакційної здатності (CRI) та міцності залишку коксу після реакції (CSR)», %	
	A^d	S_t^d	V_{daf}			K_{50}	P_{25}	I_{10}	M_{25}			M_{10}	CM
1	12,3	0,32	0,8	77,3	87,4	91,7	6,2	88,7	7,2	92,7	102	33,28	55,53
2	12,2	0,32	0,3	77,1	88,2	91,7	6,8	88,7	7,8	92,0	99	31,12	57,07
3	12,1	0,30	0,6	77,8	87,1	92,3	6,1	89,3	7,1	95,0	100	28,61	60,66
4	12,4	0,32	0,5	76,9	92,9	91,7	6,9	88,7	7,2	92,2	98	27,08	62,73
5	12,3	0,33	0,8	77,0	89,3	91,5	6,5	88,2	7,8	92,4	103	29,77	59,64
6	12,2	0,30	0,7	76,6	90,7	91,6	6,4	88,6	7,4	92,1	105	30,59	58,53
7	12,1	0,31	0,7	77,2	92,8	93,2	6,0	90,2	7,0	93,7	103	30,99	59,13

Натомість за показником зольності кокси варіантів 1, 2, 3, 5, 6, 7 відповідають вимогам, а зольність коксу 4-го варіанту перевищує на 0,1 % допустиме верхнє граничне значення у 12,3 %.

Аналізуючи вихід коксу, необхідно відзначити, що він безпосередньо залежить від виходу летких речовин

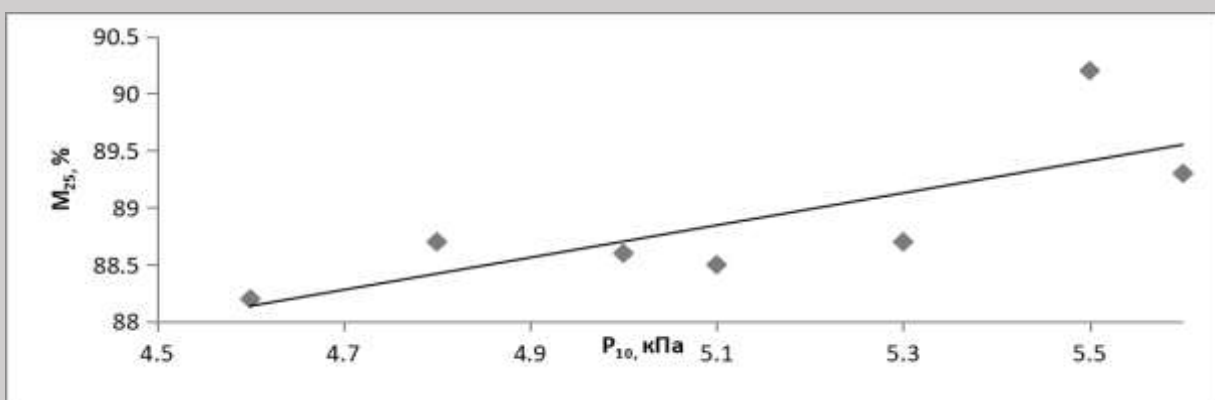
вугільної шихти, і за результатами коксувань склав 76,6–77,8 %. Щодо механічних властивостей одержаних коксів, можна відзначити, що найбільш високими показниками механічної міцності характеризуються кокси варіантів 3 ($M_{25}=89,3$ %; $M_{10}=7,1$ %) та 7 ($M_{25}=90,2$ %; $M_{10}=7,0$ %).



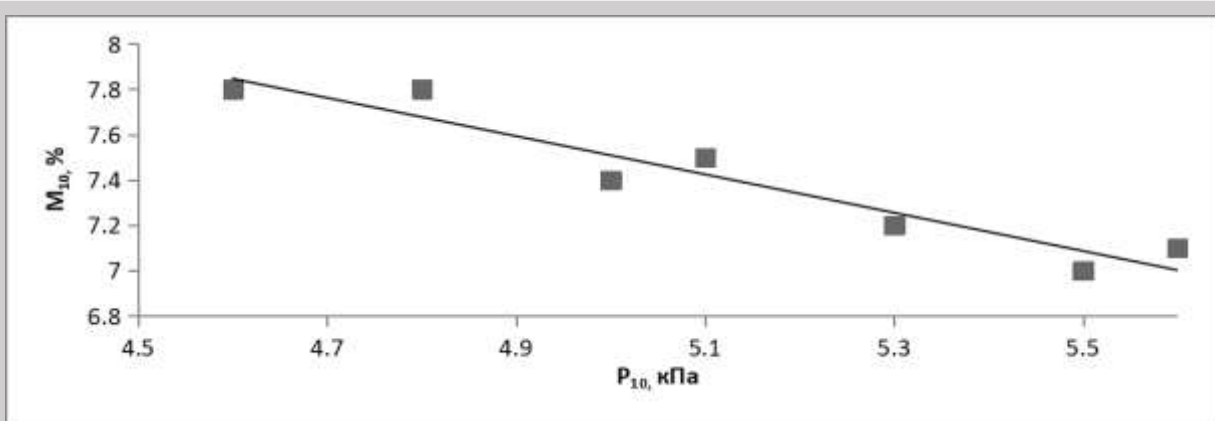


б

Рис. 7 Графік залежності показника механічної міцності коксу M_{25} від показника трамбованості шихти σ_{33} (а) та тиску розширення шихти P_{10} (б)



а



б

Рис. 8 Графік залежності показника стираності M_{10} від показника трамбованості шихти σ_{33} (а) та тиску розширення шихти P_{10} . (б)

Як бачимо з рис. 7 та 8, показники механічної міцності коксу значно більшою мірою залежать від показника трамбованості шихти (коефіцієнт множинної кореляції $r = 0,943-0,986$), ніж від тиску її розпирання ($r = 0,771-0,957$).

Значення показників структурної міцності за методом Грязнова всіх варіантів також високі і становлять 92,0–95,0 %. Показники абразивної твердості за методом Гінсбурга також досить високі та становлять 98–105 мг.

За показниками реакційної здатності (CRI) та міцності залишку коксу після реакції (CSR) всі варіанти отриманого коксу мають досить задовільні значення,

враховуючи несприятливі співвідношення основних та кислотних оксидів хімічного складу золи. За показником реакційної здатності CRI результати перебувають у діапазоні 27,08 – 33,28 %, за показником міцності коксу після реакції CSR – 55,53–62,73 %. Найкращим за цими показниками виявився кокс 4-го варіанту, найгіршим – 1-го.

Отримані результати значень зольності та сірчистості коксу дозволяють розрахувати коефіцієнти озолення і знесірчення, див табл. 12. Коефіцієнт озолення досліджених коксів коливається у вузькому діапазоні 1,29 – 1,37 (середній – 1,32); а коефіцієнт знесірчення – від 0,70 до 0,82 (середній – 0,75).

Таблиця 12

Коефіцієнти озолення і знесірчення коксу

Варіант шихти	Коефіцієнт озолення	Коефіцієнт знесірчення
	K_{oz}	$K_{знес}$
1	1,31	0,73
2	1,33	0,82
3	1,29	0,77
4	1,32	0,74
5	1,34	0,79
6	1,37	0,70
7	1,32	0,70

Необхідно відзначити, що не зважаючи на те, що отримані значення збігаються з раніше отриманими [12-14], дані, отримані у промислових умовах, все ж відрізнятимуться від наведених у табл. 12, оскільки на ці показники впливають технологічні параметри реального процесу.

Загалом слід відзначити, що як за показниками механічної міцності M_{25} та M_{10} , так і за вмістом сірки та золи, кокси всіх варіантів мають задовільні та незначні за розкидом значення. Разом з тим, значення параметрів реакційної здатності CRI та міцності коксу після реакції CSR значно більше різняться між собою в досліджених варіантах шихт. Це пов'язано зі значним впливом на згадані параметри показника індексу основності вугілля. З огляду на це, в разі наявної мети отримання коксу кращою за показниками CSR та CRI якості, можливе залучення до вугільних шихт вітчизняних та імпорتنних (США, Австралія) компонентів з низьким значенням індексу основності.

3. Вимоги до міцності трамбованого пирога та вибір оптимальної висоти камер коксування

Як нами було відзначено раніше, залежність міцності на зріз від ступеня подрібнення нелінійна (див. дані табл. 8 та рис. 2), тому при збільшенні ступеня подрібнення фактичне значення міцності на зріз може не відповідати очікуваному. З цього слідує, що питання про

збільшення висоти камери коксування може бути розглянуте лише за одночасного виконання двох умов:

- забезпечення стабільної роботи вуглепідготовки з досягненням ступеня подрібнення шихти не менше 95 %;
- отримання необхідних значень міцності трамбованого пирога на зріз зі збільшенням ступеня подрібнення.

Щоб виконати визначення діапазону значень σ_{zz} трамбованих пирогів для печей різної висоти необхідно проведення масштабних промислових досліджень, що в даний час неможливо. Тому нами було здійснено розрахунок для обґрунтування міцності трамбованого пирога для камер коксування різної висоти, який представлений нижче.

Висота камери для коксування трамбованої шихти повинна задовольняти вимозі стійкості трамбованого вугільного пирога при його завантаженні в камеру. У цьому випадку трамбований вугільний пиріг піддається зусиллю зрізу, яке накладається з боку ТЗВМ шляхом вібрації посадкового піддону, на якому розташований трамбований вугільний пиріг. При цьому зусилля зрізу пропорційне висоті пирога і обернено пропорційне його ширині, та може бути обчислено за формулою:

$$\sigma_{zz} = ah / b, \quad (1)$$

де b – ширина пирога, h – висота пирога, a – коефіцієнт

пропорційності, що залежить від форми перерізу (у нашому випадку близької до прямокутної) та від механічних властивостей матеріалу (зокрема, від значення модуля пружності Юнга). Величина (h/b), яка входить до формули (1), є т.зв. «трамбувальним співвідношенням» A :

$$A = (h/b). \quad (2)$$

Через це співвідношення (яке є геометричним критерієм подібності для моделювання процесів трамбування) рівняння для обчислення зусилля зрізу записується наступним чином:

$$\sigma_{zz} = a \times A. \quad (3)$$

Трамбований пиріг буде стійким, якщо фактична напруга зрізу не перевищить гранично допустиме для цієї шихти $[\sigma_{\text{доп}}]$:

$$\sigma_{zz} = a \times (h/b) \leq [\sigma_{\text{доп}}]. \quad (4)$$

Тоді максимально можлива висота камери становить:

$$h = b[\sigma] / a \quad (5)$$

Достовірні дані щодо значення коефіцієнта a , що входить до рівняння (5), відсутні, передусім через відсутність даних про модуль пружності вугільної шихти. Тому для практичних розрахунків використовують пропорційну залежність між h та $[\sigma]$. Це дозволяє виключити із розрахунків невідому величину a :

$$(h_1/[\sigma_1]) = (h_2/[\sigma_2]) \quad (6)$$

Тут індекс «1» відноситься до відомих (освоєних) конструкцій печей та властивостей шихти, а «2» – до новостворених.

Як значення величин h_1 та $[\sigma_1]$ були прийняті дані щодо одного з діючих підприємств: $h_1 = 5,0$ м; $[\sigma_1] = 11$ кПа. Тоді для різних варіантів висоти нових печей можна визначити потрібну міцність вугільного пирога на зріз, яка повинна забезпечуватися властивостями шихти:

$$[\sigma_2] = h_2[\sigma_1] / h_1 \quad (7)$$

Для $h_2=5,5$ м:

$$[\sigma_2] = (5,5 \times 11) / 5,0 = 12 \text{ кПа і вище};$$

Для $h_2=6,25$ м:

$$[\sigma_2] = (6,25 \times 11) / 5,0 = 14 \text{ кПа і вище};$$

Для $h_2=7,3$ м:

$$[\sigma_2] = (7,3 \times 11) / 5,0 = 16 \text{ кПа і вище};$$

Як видно з даних табл. 8, міцність трамбованого пирога на зріз при вологості шихти 11 % не перевищує 12 кПа. Таким чином, у якості безпечного значення висоти камери при даних складах та властивостях шихти з метою зниження кількості локальних обвалів промислових трамбованих пирогів при завантаженні їх в камеру коксування слід прийняти 5,5 м. При цьому трамбувальне відношення має становити не більше 13, тобто ширина пирога повинна становити не менше 0,423 м. Для більш високих камер слід використовувати вугільні шихти з більшими значеннями міцності трамбованого пирога на зріз.

Висновки

1. Розроблено 7 варіантів вугільних шихт. Проведено дослідження їх якісних характеристик, результати яких представлені як у розрахунковому вигляді, так і за результатами лабораторних аналізів (за показниками технічного аналізу, пластометричними та петрографічними характеристиками). Також вивчено трамбованість розроблених вугільних шихт з визначенням зусилля на зріз та щільності вугільного пирога при різних рівнях вологості та помелі.

2. Розраховані оптимальні значення вологості шихт, що вказують на те, що оптимум досягається у діапазоні вологості шихти від 11,5 до 12,1 %; причому зі зниженням показника виходу летких речовин зміщується до верхньої межі, і навпаки – з ростом V^{daf} – до нижньої межі 11,5 %.

3. Визначено величини тиску розпирання розроблених складів вугільних шихт. Усі шихти характеризуються безпечними для коксування значеннями цього показника (менше 7 кПа). Найгіршими за цим показником (11,6–11,8 кПа) є шихти варіантів, які містять мінімальну кількість присадок – 5 % загалом. Найбільший вплив на величину тиску розпирання шихти спричинює вміст у ній класу < 0,5 мм. Точки екстремуму (оптимуму) функції тиску розпирання, отримані диференціюванням рівнянь регресії другого ступеня, в яких похідні першого порядку дорівнюють нулю, досягаються при наступних значеннях показників: $V^{\text{daf}} = 28,4$ %; $R_0 = 1,08$ %; < 0,5 мм = 52,6 %.

4. Проведено лабораторні коксування розроблених вугільних шихт з оцінкою якісних характеристик одержаних коксів, аналіз яких свідчить про наступне:

– вміст горішка (кл. 25–10 мм) у коксі після його обробки становить у всіх шихтах не менше 3 %, фракції < 10 мм – не більше 7 %. Вихід доменного коксу > 25 мм становить 90,0–93,0 %;

– найкращими за показниками механічної міцності ($M_{25}=89,3\text{--}90,2$ %; $M_{10}=7,0\text{--}7,1$ %) виявилися кокси 3-го та 7-го варіантів, отримані з шихт, які характеризуються найвищими з представлених значеннями показника трамбованості;

– за показниками реакційної здатності (CRI) та міц-

ності залишку коксу після реакції (CSR) всі варіанти отриманого коксу мають досить задовільні значення, враховуючи несприятливі співвідношення основних та кислотних оксидів хімічного складу золи. За показником реакційної здатності CRI результати перебувають у діапазоні 27,08 – 33,28 %, за показником міцності коксу після реакції CSR – 55,53–62,73 %. Найкращим за цими показниками виявився кокс 4-го варіанту, найгіршим – 1-го;

– коефіцієнт знезолнення досліджених коксів коливається у вузькому діапазоні 1,29 – 1,37 (середній – 1,32); а коефіцієнт знесірчення – від 0,70 до 0,82 (середній – 0,75).

5. Виходячи з отриманих значень міцності трамбуваних брикетів $\sigma_{зз}$ із шихт досліджених складів, слід прийняти висоту камер коксування 5,5 м. При цьому трамбувальне відношення (висоти пирога до його ширини) повинно становити не більше 13.

Бібліографічний список

1. **Nomura S.** Recent developments in cokemaking technologies in Japan / **S. Nomura** // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 159. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.016>.

2. **Fehse F.** Influence of briquetting and coking parameters on the lump coke production using non-caking coals / **F. Fehse, K. Rosin, H.-W.Schröder, R. Kim, M. Spöttle, J.-U.Repke** // *Fuel*. – 2017. – Vol. 203 (1). – P. 915–923. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.002>.

3. **Matoba M.** Production of High-strength Cokes from Non-/Slightly Caking Coals. Part I: Effects of Coal Pretreatment and Variables for Briquetting and Carbonization on Coke Properties / **M. Matoba, Sh. Kudo, A.Mori, K. Norinaga, K. Uchida, Y.Dohi, K.Uebo, J.-I. Hayashi** // *ISIJ International*. – 2019. – Vol. 59(8). – P. 1440–1448. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-819>.

4. **Wei Q.** Coke characteristics and formation mechanism based on the hot tamping coking / **Q. Wei, K. Pang, J. Wu, C. Liang** // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2022. – Vol. 161. – P. 105381. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105381>.

5. **Tie W.** Relevance between various phenomena during coking coal carbonization. Part 4: Insight into the interaction of coal blending / **W.Tie, J. Huang, Q. Wang, X. Gan, S.Yang, S. Zhang** // *Fuel*. – 2024. – Vol. 363(1). – P. 130350. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130350>.

6. **Barriocanal C.** On the relationship between coal plasticity and thermogravimetric analysis / **C. Barriocanal, M.A Díez, R Alvarez, M.D Casal, C.S Canga** // *Journal of*

Analytical and Applied Pyrolysis. – 2003. – Vol. 67(1). – P. 23–40. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00012-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00012-8).

7. **Krzesińska M.** TGA and DMA studies of blends from very good coking Zofiówka coal and various carbon additives: Weakly coking coals, industrial coke and carbonized plants / **M. Krzesińska, U. Szeluga, Ł. Smędowski, J. Majewska, S. Pusz, S. Czajkowska, B. Kwiecińska** // *International Journal of Coal Geology*. – 2010. – Vol. 81 (4). – P. 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.07.014>.

8. **Lee S.** In-situ study of plastic layers during coking of six Australian coking coals using a lab-scale coke oven / **S. Lee, J. Yu, M. Mahone, A. Tahmasebi, R.Stanger, T. Wall, J.Lucas** // *Fuel Processing Technology*. – 2019. – Vol. 188 (1). – P. 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.02.007>.

9. **Miroshnichenko D.** Transfer of Operating Coke Battery to Loading with Stamped Charge / **D.Miroshnichenko, V. Koval, S.Kravchenko, M. Soloviev, A.Kogtin, S. Abdullin, O. Grankin** // *Petroleum and Coal*. – 2024. – Vol. 66(2). – P. 527–536.

10. **Pusz SI.** Reflectance parameters of cokes in relation to their reactivity index (CRI) and the strength after reaction (CSR), from coals of the Upper Silesian Coal Basin, Poland / **SI. Pusz, R. Buszko** // *Int. J. Coal Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 90-91. – P. 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.10.008>.

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

12. **Zhou R.** Study on the interaction and coking characteristics of low-sulfur meager coal and medium-high sulfur fat coal during co-carbonization process / **R. Zhou, B. Cui, J. Guo, Ya. Shen, M. Wang, L.Chang** // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2024. – Vol. 177. – P. 106350. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106350>.

13. **Wu Z.** Engineering application of desulfurization and denitrification comprehensive purification technology for activated coke / **Z.Wu, D. Li, H.Chen, Sh. Zhang, Q. Zhong** // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. – 2021. – Vol.40(5). – P. e13642. <https://doi.org/10.1002/ep.13642>.

14. **Gautam S.** Effect of washing and stamping on coke making of a low-grade Indian coal: correlation between various properties / **S. Gautam** // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2017. – Vol. 44 (7). – P. 505–512. <https://doi.org/10.1080/03019233.2016.1217115>

Рукопис надійшов до редакції 03.06.2024 р.

DEVELOPMENT OF OPTIMAL COMPOSITIONS OF COAL BLENDS FOR TAMPING. REPORT 2. STUDY OF COAL BLENDS WITH ASSESSMENT OF THE QUALITY OF COKE PRODUCED

© **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**, 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)

The article describes the results of the study of the developed coal blends (charges) in the form of calculations and laboratory analyses. Their tamping ability was also studied to determine the shearing force and density of the coal cake at different levels of moisture and grinding. The values of the bursting pressure of the developed coal blends were determined. It is shown that all of them are characterised by safe values of this indicator for coking. It is determined that the greatest influence on the value of the bursting pressure of the charge is exerted by the content of class <0.5 mm. The points of extremum (optimum) of the bursting pressure function obtained by differentiating the second-degree regression equation, in which the first-order derivative is zero, are given.

The optimum range of coal charge moisture content, at which the tamping characteristics reach their maximum values, has been determined. It is shown that with a decrease in the yield of volatile substances, the value of tamping shifts to the upper limit, and vice versa. It was found that the charge with the highest amount of finely dispersed additives has the best tamping ability. Laboratory coking of the developed coal blends was carried out to evaluate the quality characteristics of the resulting cokes, the analysis of which allowed us to select the optimal compositions of coal blends. The cokes obtained from the blends characterised by the highest values of the tamping index were the best in terms of mechanical strength. It has been established that in terms of reactivity (CRI) and coke residue strength after reaction (CSR), all variants of the obtained coke have quite satisfactory values, given the unfavourable ratios of basic and acidic oxides in the chemical composition of ash.

The paper presents and substantiates the calculation of the optimal height of coking chambers. Based on the obtained values of the strength of tamped briquettes σ_{zz} from the studied compositions, the height of the coking chambers should be 5.5 m. At the same time, the tamping ratio (cake height to its width) should be no more than 13.

Keywords: tamping, coal cake, shear resistance, strength of the tamped cake, coke quality, height of the coking chamber.

Corresponding author Miroshnichenko D.V., e-mail: dvmir79@gmail.com

ВИЗНАЧЕННЯ ВОДНЕВОГО ПОКАЗНИКА В ТОЧЦІ НУЛЬОВОГО ПОВЕРХНЕВОГО ЗАРЯДУ ДЛЯ ГУМІНОВОЇ КИСЛОТИ БУРОГО ВУГІЛЛЯ

© **В.В. Савченко**¹

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

К.О. Дорошенко²

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

¹ Савченко Віталій Володимирович, аспірант, e-mail: korbinity@gmail.com

² Дорошенко Кристина Олександрівна, мол. наук. співр. хімічного відділу, e-mail: xo@ukhin.org.ua

Статтю присвячено вивченню питання щодо стану протонування та динаміки заряду гумінової кислоти за різних умов рН, що має значення для оптимізації умов рН хімічних реакцій за участю функціональних груп гумінових кислот. Показано, що гумінові кислоти є складною сумішшю високомолекулярних ароматичних оксикарбонових кислот, які діють як поліелектроліти. Їх структура включає ароматичні ядра, бічні ланцюги та функціональні групи, що призводить до варіативності фізико-хімічних властивостей, таких як розчинність і стабільність. Карбоксильні та фенольні групи надають кислотних властивостей, тоді як аміногрупи зумовлюють амфотерність, що пов'язано з ізоелектричною точкою (рІ). Амфільний характер сприяє утворенню міцелоподібних структур у нейтральних та кислих середовищах. Зазначено, що гумінові кислоти формують надмолекулярні колоїди, об'єднані водневими зв'язками.

Поставлені мети досягали шляхом вимірювання точки нульового заряду, тобто визначення рівня рН, у якому загальний чистий заряд поверхні частки дорівнює нулю. Значення рН точки нульового заряду є дуже важливою електрохімічною характеристикою.

Досліджувані гумінові кислоти отримували лужною екстракцією з бурого вугілля з вмістом вуглецю 40,5 % і зольністю 40 %. Точку нульового заряду визначали двома методами за допомогою процедури титрування рН. Обидва методи показали досить близькі значення рН (2,0 і 1,6), при яких поверхня гумінової кислоти має чистий нульовий поверхневий заряд. Оперування отриманими даними відкриває можливість для визначення розчинності гумінової кислоти в залежності від рН середовища. Це, в свою чергу, дозволить оптимізувати технологічні умови стадії осадження кислоти в процесі її отримання з метою використання як поверхнево-активної речовини.

Ключові слова: буре вугілля, екстракція, гумінові кислоти, хімічний склад, нульовий поверхневий заряд, водневий показник, кислотно-лужне титрування.

Автор для листування Савченко В.В., e-mail: korbinity@gmail.com

Гумінові кислоти (ГК) можна розглядати як суміш ароматичних оксикарбонових кислот з різною молекулярною масою, які є поліелектролітами. Виділення гумінових кислот ускладнюється за рахунок того, що суміші містять макромолекули з різними ядрами, бічними ланцюгами та функціональними групами [1]. Це призводить до набуття досить різних фізико-хімічних властивостей молекул, насамперед, розчинності, стабільності у розчинах, тощо. Отже, спроба виділити певний клас гумінових кислот, або охарактеризувати його якості є важливою задачею для використання ГК як поверхнево-активних речовин.

Карбоксильні і фенольні групи надають молекулі ГК кислотні властивості. У той же час у молекулі присутні аміногрупи [2]. З огляду на амфотерність гумінових кислот доцільно оперувати поняттям ізоелектричної точки (рІ), яка безпосередньо пов'язана зі структурою молекул та їхніми кислотно-основними властивостями. Проте амфільний характер гумінових кислот призводить до формування міцелоподібних структур у нейтральних та кислих середовищах [2]. Вважається, що гумінові кислоти є надмолекулярними колоїдами, та складаються з хімічно різнорідних молекул, об'єднаних водневими зв'язками [3]. Тому в контексті аналізу властивостей поверхні утворених міцел доцільно використовувати поняття водневого показника у точці нульового заряду (рН_{PZC}, тобто "рН at point zero charge").

Точка нульового заряду – це значення рН, при якому поверхня матеріалу має чистий нульовий поверхневий заряд. Показник часто використовується в контексті колоїдів, оксидів металів та інших поверхонь у водних розчинах. Величину можна визначити різними методами, такими як потенціометричне титрування, або вимірювання значень дзета-потенціалу.

У літературі наводяться досить різні значення водневого показника у точці нульового заряду (рН_{PZC}) для гумінових кислот. Згідно досліджень ці значення знаходяться у діапазоні 5,0-9,3 одиниць [4], але найчастіше зустрічаються значення від 1,2 до 1,8 або менше 0,5 одиниць [5]. Це можна пояснити як різною будовою гумінових кислот, так і присутністю мінеральних речовин вугілля.

У даному дослідженні гумінові кислоти отримували шляхом лужної екстракції з бурого вугілля, з вмістом вуглецю 40,5 % і зольністю 40 % за методикою, наведеної у [6].

Точку нульового заряду (pH_{PZC}) визначали двома методами за допомогою процедури титрування рН.

Згідно з першою методикою, аликвоти 80 cm^3 розчинів NaNO_3 вміщували в контакт з $0,6 \text{ г}$ гумінової кислоти. Необхідні значення рН (від 2 до 10 з інтервалом в 1 одиницю) отримували за допомогою розчинів $0,01 \text{ M}$ NaOH та $0,01 \text{ M}$ HNO_3 . Експерименти проводили для розчинів з різною іонною силою при концентраціях NaNO_3 $0,1 \text{ M}$ та $0,01 \text{ M}$. Значення водневих показників вимірювали знову через 2 дні. Було побудовано графік залежності кінцевого рН від початкового рН. Значення, при якому початкове та кінцеве значення рН були однаковими, відповідало pH_{PZC} [7].

Точку нульового заряду зразка також було визначено за допомогою техніки потенціометричного масового титрування [8]. У цьому методі як фоновий електроліт використовували розчин іонів Na^+ . Постійну кількість цього фонового електроліту Na^+ (100 cm^3) переносили в три різні колби з різною масою гумінових кислот ($0,2$, $0,4$ і $0,6 \text{ г}$). Нульовий розчин готували без додавання основного зразка. Коли всі чотири розчини було врівноважено з твердою речовиною гумінових кислот, в усі ці колби додавали певну кількість $0,1 \text{ M}$ NaOH (5 cm^3). Кожен із цих розчинів титрували кислотою з однаковою концентрацією, тобто $0,1 \text{ M}$ HCl , використовуючи додавання $0,2 \text{ cm}^3$ реагенту за допомогою прецизійного рН-метра. Величину водневого показника реєстрували кожні 30 с , а спільну точку перетину між розчинами нульового зразка та зразка гумінової кислоти ідентифікували як pH_{PZC} [8].

Результати вимірювань рН розчинів до і після витримки при різних значеннях водневого показника дали змогу побудувати залежність $\Delta p\text{H}$ від початкових значень (рис. 1).

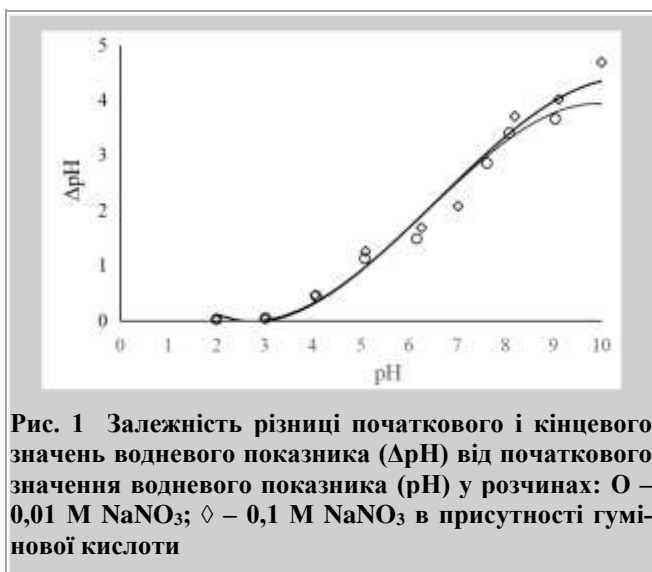


Рис. 1 Залежність різниці початкового і кінцевого значень водневого показника ($\Delta p\text{H}$) від початкового значення водневого показника (рН) у розчинах: O – $0,01 \text{ M}$ NaNO_3 ; ◇ – $0,1 \text{ M}$ NaNO_3 в присутності гумінової кислоти

Особливості визначення pH_{PZC} гумінової кислоти першим методом [8] полягають у тому, що зручніше готувати вихідні розчини в присутності гумінової кислоти безпосередньо перед заміром. Час встановлення стабільних показників рН розчину підвищується в нейтральному і лужному середовищі, і тому необхідно реєструвати показання приладу, приведені до певного проміжку вимірювання (наприклад, до 40-ї секунди).

Мінімальна різниця ($\Delta p\text{H} = 0,01$) спостерігалася для початкових значень рН = 2 в незалежності від іонної сили розчину, таким чином визначене даним методом значення водневого показника у точці нульового заряду становить $pH_{PZC} = 2,0$.

Результати кислотно-лужного титрування розчинів у присутності гумінової кислоти по методу [8] наведено на рис. 2.

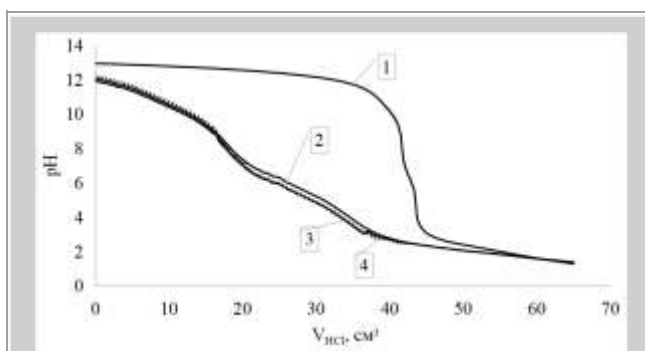


Рис. 2 Результати потенціометричного титрування розчину у присутності гумінових кислот, при додаванні $0,1 \text{ M}$ NaOH : 1 – нульовий експеримент; 2 – з додаванням $0,2 \text{ г}$ ГК; 3 – $0,4 \text{ г}$ ГК; 4 – $0,6 \text{ г}$ ГК

У даному випадку відмінністю від методики [8] виявилась необхідність додавання більшої кількості луга для запобігання швидкого зниження рН розчину до $6,9$ одиниць. Тому при початку титрування додали 35 cm^3 розчину $0,1 \text{ M}$ NaOH , далі показання рН-метра встановлювалися стабільно. У цьому випадку перетин кривої нульового експерименту з кривими титрування у присутності ГК, тобто значення водневого показника у точці нульового заряду складає $pH_{PZC} = 1,6$.

Висновки

1. Двома різними методиками встановлено досить близькі значення рН ($2,0$ і $1,6$), при яких поверхня гумінової кислоти має чистий нульовий поверхневий заряд.
2. Значення pH_{PZC} гумінової кислоти надає цінну інформацію про стан протонування та динаміку заряду гумінової кислоти за різних умов рН. Це надає змогу оптимізувати умови рН для хімічних реакцій з участю функціональних груп гумінових кислот.

3. Оперування отриманими даними допомагає встановити розчинність кислоти в залежності від рН середовища, що важливо на стадії осадження кислоти в процесі її отримання.

Бібліографічний список

1. Kovács P. Separation of humic acids using capillary isoelectric focusing / P. Kovács, J. Posta // *Microchemical Journal*. – 2005. – Vol. 79(1-2). – P. 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.012>.

2. 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>.

3. Tiwari J. Humic substances: Structure, function and benefits for agroecosystems. A review / J. Tiwari, A. Ramanathan, K. Baudh, J. Korstad // *Pedosphere*. – 2023. – № 33. – P. 237–249. <https://doi.org/10.1016/j.pedsph.2022.07.008>.

4. Giasuddin A.B.M. Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal / A.B.M. Giasuddin, S.R. Kanel, H. Choi // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 41. – 2022–2027. <https://doi.org/10.1021/es0616534>.

5. Maguey-González J.A. Humic acids preparation, characterization, and their potential adsorption capacity

for aflatoxin b_1 in an in vitro poultry digestive model / J.A. Maguey-González, M.d.J. Nava-Ramírez, S. Gómez-Rosales, M.d.L. Ángeles, B. Solís-Cruz, D. Hernández-Patlán, R. Merino-Guzmán, X. Hernández-Velasco, J.d.D. Figueroa-Cárdenas, A. Vázquez-Durán // *Toxins*. – 2023. – Vol. 15(83). – P. 1–15. <https://doi.org/10.3390/toxins15020083>.

6. 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>.

7. Salvestrini S. Enhanced sorption performance of natural zeolites modified with pH-fractionated humic acids for the removal of methylene blue from water / S. Salvestrini, J. Debord, J.-C. Bollinger // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – P. 1–18. <https://doi.org/10.3390/molecules28207083>.

8. Azam M.R. Static adsorption of anionic surfactant onto crushed Berea Sandstone / M.R. Azam, I.M. Tan, L. Ismail, M. Mushtaq, M. Nadeem, M. Sagir // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2013. – № 3. – P. 195–201. <https://doi.org/10.1007/s13202-013-0057-y>.

Рукопис надійшов до редакції 01.07.2024 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-4-17-21

Specialty 161. U.D.C. 378.17:662.7

DETERMINATION OF THE pH INDICATOR AT THE POINT OF ZERO SURFACE CHARGE FOR LIGNITE HUMIC ACID

© V.V. Savchenko (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine), K.O. Doroshenko, (State Enterprise "Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)", 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine).

Humic acids are a complex mixture of high molecular weight aromatic oxycarboxylic acids that act as polyelectrolytes. Their structure includes aromatic nuclei, side chains, and functional groups, resulting in a variation of physicochemical properties such as solubility and stability. Carboxylic and phenolic groups impart acidic properties, while amino groups cause amphotericity, which is related to the isoelectric point (pI). The amphiphilic character contributes to the formation of micelle-like structures in neutral and acidic environments. Humic acids form supramolecular colloids connected by hydrogen bonds. It is known that the pH at the zero charge point of different humic acids varies from 0.5 to 9.3, reflecting their chemical diversity.

In our experiments humic acids were obtained by alkaline extraction from lignite with a carbon content of 40.5% and an ash content of 40%. The zero charge point (the pH at which a molecule carries no net electrical charge or is electrically neutral in the statistical mean) was determined by two methods using a pH titration procedure. These methods showed quite close pH values (2.0 and 1.6) at which the surface of humic acid has a net zero surface charge. This allows us to have information about the protonation state and charge dynamics of humic acid under different pH conditions. The data obtained helps to determine the solubility of the acid depending on the pH of the medium, which is important at the stage of acid precipitation in the process of its production, because of the zero charge point value can affect the solubility of a molecule at a given pH.

Keywords: lignite, humic acids, composition, extraction, zero surface charge, pH indicator, acid-base titration.

Corresponding author Savchenko V.V., e-mail: korbinity@gmail.com

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-4-21-25

Спеціальність 161. УДК 662.74:628.3

МАТЕМАТИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ВИКИДІВ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН В АТМОСФЕРНЕ ПОВІТРЯ З ДЖЕРЕЛ БХУ НА КОКСОХІМІЧНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

© Т.Ф. Трембач¹, М.В. Мезенцева², І.О. Радичук³

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

¹ Трембач Тетяна Федорівна, нач. відділу захисту навколишнього середовища (ВЗНС), e-mail: ozos@giprokoks.com

² Мезенцева Маргарита Віталіївна, нач. групи ВЗНС, e-mail: ozos@giprokoks.com

³ Радичук Ірина Олександрівна, провідний інженер ВЗНС, e-mail: ozos@giprokoks.com

У статті розглянуті питання, пов'язані з використанням в технологічних процесах коксохімічного виробництва (КХВ) великих обсягів води, що в результаті призводить до утворення великої кількості забруднених стічних вод, різних за походженням та властивостями. Зазначено, що на КХВ застосовується роздільна система каналізації стічних вод, що дозволяє диференційовано вирішувати способи очищення різних за складом стічних вод і найповніше використовувати очищені стічні води для виробничих потреб підприємства. Водопостачання основних споживачів води на КХВ застосовується за зворотною схемою.

Надано характеристику кількісного та якісного складу стічних вод, що надходять із різних цехів коксохімічного виробництва.

Розглянута необхідність ефективності очищення фенольних вод на біохімічній установці (БХУ), яка продиктована їх подальшим використанням за технологічною схемою на виробництві.

Надано аналіз БХУ як джерела забруднення атмосферного повітря та необхідність визначення кількісних та якісних характеристик викидів забруднюючих речовин, що надходять в атмосферне повітря від БХУ, для оцінки впливу на довкілля.

Розглянуті методи визначення викидів забруднюючих речовин від БХУ, які наразі застосовуються на діючих підприємствах, та під час проектування об'єктів БХУ.

Обґрунтована необхідність розроблення методики розрахунку викидів забруднюючих речовин від БХУ на коксохімічному виробництві.

Встановлено перелік базових вихідних показників для виконання математичних розрахунків викидів забруднюючих речовин від об'єктів БХУ на коксохімічному виробництві.

Наведені алгоритми математичних розрахунків кількісного складу викидів забруднюючих речовин від ємнісного обладнання в залежності від характеристики технологічного процесу та конструктивних особливостей ємностей БХУ.

Ключові слова: коксохімічне виробництво, стічні води, викиди забруднюючих речовин, склад, очистка, біохімічна установка, методика.

Автор для листування Трембач Т.Ф., e-mail: ozos@giprokoks.com

Коксохімічне виробництво (КХВ) являє собою складний технологічний процес виробництва коксу та уловлювання хімічних продуктів коксування. Відповідно до класифікації промислових об'єктів і виробництв в



залежності від обсягів впливу на довкілля коксохімічні підприємства належать до об'єктів, що становлять підвищену екологічну небезпеку [1].

На коксохімічному виробництві в технологічних процесах використовуються великі обсяги води, що в результаті призводить до утворення великої кількості забруднених стічних вод, різних за походженням та характером: дощових, господарсько-побутових, шламових та фенольних. На КХВ застосовується роздільна система каналізації стічних вод, що дозволяє диференційовано вирішувати способи очищення різних за складом стічних вод і найбільш повно використовувати очищені стічні води для виробничих потреб підприємства. Водопостачання основних споживачів води на КХВ застосовується за зворотною схемою. На рис. 1 відображено приклад формування стічних вод на підприємстві з коксохімічним виробництвом. Обсяги стічних вод, що утворюються на різних етапах технологічного процесу, наведено в м³/т коксу 6 % вологості.

Під час технологічних операцій відбувається забруднення води в основному леткими фенолами, аміаком та смолами. Стічні води КХВ характеризуються підвищеними концентраціями роданидів, сульфідів, хлоридів, наявністю тіосульфатів та значеннями водневого показника рН в межах від 7,1 до 8,8. Також, вони містять різні домішки завислих речовин, мастила та інше. Серед усіх домішок необхідно виділити феноли, тому що вони є найбільш шкідливими. Саме тому стічні води КХВ отримали назву «фенольні».

Стічні води коксохімічного виробництва – одні із небезпечніших (як джерело забруднення водойм) та «важких» (з точки зору їх очищення) серед промислових стічних вод. Проблема очищення стічних вод КХВ вирішується комплексом фізико-хімічних, механічних та біохімічних засобів, які використовуються для очищення локальних стоків та загального фенольного стоку на біохімічних установках. На БХУ стічна вода очищається в 2 етапи (ступені):

1. Механічне очищення – очищення від завислих речовин, кам'яновугільних смол та масел;
2. Біохімічне очищення – очищення від фенолів, роданидів, ціанідів та сполук амонію.

Необхідність ефективності очищення фенольних вод на БХУ викликана їх подальшим використанням на виробництві. Якщо фенольні води застосовуються для охолодження розпеченого коксу на баштах гасіння, то для забезпечення нормативного стану навколишнього середовища в житловій забудові від викидів забруднюючих речовин під час мокрого гасіння коксу наказом Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 29.09.2009 р. № 507 регламентовано якісний та кількісний склад використовуваних вод [2].

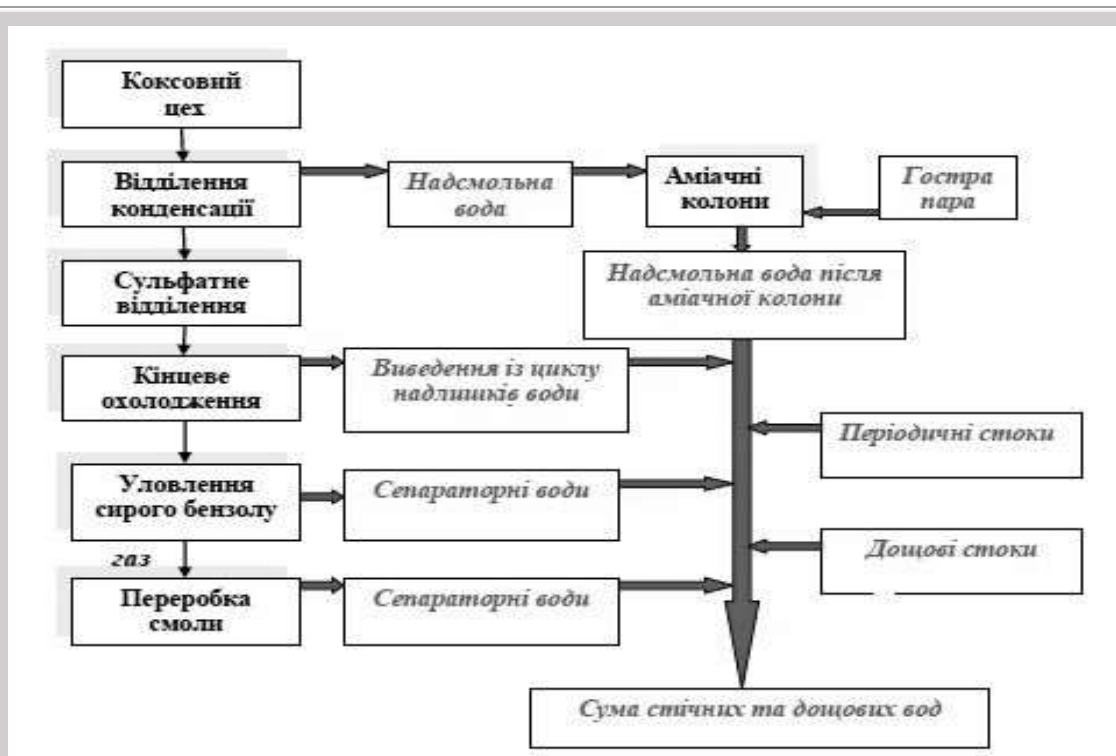


Рис. 1 Схема формування стічних вод на підприємстві з коксохімічним виробництвом

Останнім часом в багатьох країнах світу широкого застосування отримала технологія сухого гасіння коксу. У разі її застосування на виробництві може виникнути надлишок фенольних вод. У цьому випадку фенольні води повинні бути очищені на кожному конкретному підприємстві до певних технічних норм (ТУ), що дозволить передавати їх разом з господарсько-побутовими на міські очисні споруди для подальшого очищення.

Джерелами виділення забруднюючих речовин на БХУ є емнісне обладнання (збірники, смоловідстійники, флотатори, усереднювачі, аеротенки, відстійники, реактори тощо). Джерелами потенційного впливу БХУ на атмосферне повітря є джерела викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря, що поділяються на:

- організовані (повітряники, гідравлічний дихальний клапан);
- неорганізовані (відкриті отвори ємностей).

Відкриті джерела забруднення атмосферного повітря емнісного обладнання БХУ відносяться до нестабільних у часі неорганізованих площинних джерел. Організовані джерела забруднення атмосферного повітря є точковими джерелами викидів. Із джерел викидів БХУ в атмосферне повітря надходять характерні забруднюючі речовини: аміак (NH_3), водень ціаністий (HCN), сірководень (H_2S), бензол (C_6H_6), фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) [3].

З метою захисту повітряного басейну від пароповітряних викидів фенольних стічних вод із відкритого емнісного обладнання БХУ ДП «ГИПРОКОКС» впроваджує на нових установках передові технології (ВАТ), що дозволяють мінімізувати викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря. Для зменшення впливу БХУ на навколишнє середовище на об'єктах установок застосовуються наступні ВАТ-технології:

1. Емнісні споруди очищення фенольних стічних вод проєктуються з механічним укриттям та обладнанням повітряників; Ефективність заходу становить близько 90 %.

2. Обладнання повітряників дихальними клапанами. Ефективність заходу становить близько 90-95 %.

3. Викиди забруднюючих речовин від ємностей з механічним укриттям локалізуються до колекторної системи та надходять на очищення до скрубера Вентурі з подальшим викиданням в атмосферне повітря через трубу. Ефективність заходу становить близько 95-99 %.

4. Виведення з експлуатації морально та фізично застарілого обладнання.

5. Встановлення сучасного технологічного обладнання.

Сучасна біохімічна установка, побудована за проєктом ДП «ГИПРОКОКС» з застосуванням ВАТ-технологій, наведена на рис. 2.

Згідно з нормативно-правовою документацією України, впроваджуючи плановану діяльність необхідно

виконувати екологічну оцінку впливу цієї діяльності на атмосферне повітря під час експлуатації будівель і споруд будь-якого призначення щодо обґрунтування забезпечення безпеки навколишнього середовища (пункт 2 статті 6 [4]; пункт 5.6 [5], пункт 5.4 [6]). Для оцінки впливу забруднюючих речовин, що надходять в атмосферне повітря від БХУ, необхідно визначити кількісні та якісні характеристики викидів забруднюючих речовин.



Рис. 2 Сучасна біохімічна установка очищення фенольних вод

Зазвичай для визначення кількісних та якісних характеристик викидів забруднюючих речовин застосовуються метод лабораторно-аналітичних досліджень, метод математичних розрахунків викидів або метод використання об'єктів-аналогів.

Наразі на діючих підприємствах коксохімічної галузі для визначення викидів забруднюючих речовин від БХУ застосовуються методи лабораторно-аналітичних досліджень, а під час проєктування нових об'єктів БХУ – лише метод використання об'єктів-аналогів. Застосування методу математичних розрахунків викидів забруднюючих речовин наразі неможливе, тому що наявні методики [3, 7, 8] не враховують характерні властивості фенольних стічних вод або технологічних режимів, які підтримуються в апаратах. Аналіз кількісного та якісного складу викидів забруднюючих речовин на діючих БХУ коксохімічних виробництв України показав їх відмінність. Така невідповідність пояснюється застосуванням на кожному конкретному підприємстві певних технологій по виробництву коксу, очищенню коксового газу з виготовленням супутньої хімічної продукції (сульфату амонію, сирого бензолу, сірчаної кислоти, інших) та різними ступенями очищення забруднених стічних вод на БХУ. Також на обсяг викидів забруднюючих речовин на БХУ в значній мірі впливає наявність великої кількості неорганізованих джерел, які не обладнані укриттями. За рахунок такої технології спо-

стерігається вільне випарювання забруднюючих речовин з поверхні відкритої ємності.

Максимально-разові викиди кожної і-тої забруднюючої речовини (г/с), що випаровуються з поверхні рідини джерела викидів в атмосферне повітря, суттєво залежать від гідрометеорологічних умов, насамперед від швидкості вітру, температур атмосферного повітря та водної поверхні, стратифікації приземного або приводного шару повітря (розподілу температури повітря по висоті), наявності та суцільності льодового покриву. Потужність викидів кожної і-тої забруднюючої речовини (т/рік), що випаровуються в атмосферне повітря, визначається з урахуванням повторюваності протягом року різних виробничих та гідрометеорологічних умов.

Для врахування усіх вищевикладених особливостей коксохімічних технологій під час оцінки впливу на довкілля БХУ, що проєктуються, фахівцями ДП «ГИПРОКОКС» було розроблено методику, яка встановлює послідовність виконання математичних розрахунків викидів забруднюючих речовин від об'єктів БХУ на КХВ. Методика базується на наступних основних вихідних показниках:

- концентрації забруднюючих речовин з навітряної та підвітряної сторін ємності, мг/м³;
- тип ємності (аерована чи неаерована);
- швидкість вітру над поверхнею ємності, м/с;
- температура води в ємності та температура атмосферного повітря, °С;
- повна площа водної поверхні ємності, м²;
- площа укриття ємності, м² (за наявності укриття);
- витрата повітря на аерацію (для аерованих ємностей), м³/с.

Залежно від характеристики технологічного процесу та конструктивних особливостей ємностей БХУ розроблені наступні алгоритми математичних розрахунків кількісного складу викидів забруднюючих речовин від ємнісного обладнання:

- алгоритм розрахунку викидів забруднюючих речовин із неорганізованого джерела неаерованої та аерованої ємностей в атмосферне повітря;
- алгоритм розрахунку викидів забруднюючих речовин із організованого джерела неаерованої та аерованої ємностей в атмосферне повітря.

Методика дозволяє визначити максимально-разові викиди забруднюючих речовин (г/с) та їх потужність (т/рік), ступінь зменшення викидів в атмосферне повітря від ємності з механічним укриттям, що обладнане повітряником, або механічним укриттям, що обладнане повітряником з дихальним клапаном.

Для застосування в математичних розрахунках, відповідно до розробленої методики, за матеріалами статистичних багаторічних даних відповідно до довідника [9] складено таблицю для населених міст України, що відповідає повторюваності градацій швидкості вітру та

розраховані значення повторюваності швидкостей вітру (в долях).

За результатами розрахунків встановлено, що обладнання відкритої аерованої ємності механічним укриттям з повітряником призводить до зменшення викидів забруднюючих речовин приблизно на 90,5 %, а додаткове встановлення дихального клапану – ще на 95 %. Загальне зменшення викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря складає 99,5 %.

Висновки

1. Розроблена методика дозволяє виконувати оцінку впливу планованої діяльності на довкілля з застосуванням метода математичних розрахунків в повному обсязі відповідно до вимог чинного законодавства України.

2. Методика враховує залежність потужності викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря від гідрометеорологічних умов регіонів України (швидкості вітру, температури атмосферного повітря та водної поверхні, стратифікації приземного або приводного шару повітря, наявності та суцільності льодового покриву).

3. Методика містить алгоритми математичних розрахунків кількісного складу викидів забруднюючих речовин від ємнісного обладнання, що враховують характеристики технологічного процесу та конструктивних особливостей ємностей БХУ.

4. Розроблена методика дозволяє визначити потужність викидів забруднюючих речовин із ємностей БХУ для конкретного коксохімічного виробництва з урахуванням всіх особливостей технологічних режимів, які підтримуються у апаратах установки.

5. Методика рекомендується для застосування під час виконання екологічної проєктної документації («Звіту з ОВД», розділу ОВНС, проєкту СЗЗ та ін.) для визначення викидів забруднюючих речовин від ємнісного обладнання БХУ та для подальшого розрахунку впливу на атмосферне повітря сельбищної зони від встановленого технологічного обладнання.

Бібліографічний список

1. Про об'єкти підвищеної небезпеки: Закон України від 18.01.2001 № 2245-III (чинна редакція від 01.01.2024) / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2245-14>.

2. Технологічні нормативи допустимих викидів забруднюючих речовин від коксових печей / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0965-09>

3. Показники емісії (титоми викиди) забруднюючих речовин в атмосферне повітря основних виробництв коксохімічних підприємств (коригування). Галузева інструкція. – Харків: УХІН, 2017. – 36 с.

4. Про оцінку впливу на довкілля: Закон України від 23.05.2017 № 2059-VIII / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2059-19>.

5. ДБН А.2.2-1:2021. Державні будівельні норми України. Проектування. Склад і зміст матеріалів оцінки впливів на навколишнє середовище (ОВНС) / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://dreamdim.ua/wp-content/uploads/2022/08/DBN-A_2_2-1-2021.pdf.

6. ДСП 173-96. Державні санітарні правила планування та забудови населених пунктів (чинна редакція

від 07.03.2019 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0379-96#Text>.

7. Збірник показників емісії (нитомих викидів) забруднюючих речовин в атмосферне повітря різними виробництвами Т. 1 – Донецьк: Український науковий центр технічної екології, 2004. – 184 с.

8. Збірник методик розрахунку вмісту забруднюючих речовин в викидах від неорганізованих джерел забруднення атмосфери. – Донецьк: Український науковий центр технічної екології, 1994. – 125 с.

9. Довідник / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://irbis-nbuv.gov.ua/ulib/item/UKR000873>.

Рукопис надійшов до редакції 30.05.2024

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-4-21-25

Speciality. 161. U.D.C. 662.74:628/3

MATHEMATIC METHOD TO DETERMINE THE EMISSIONS OF POLLUTANTS INTO ATMOSPHERE FROM WWTP SOURCES AT COKE OVEN AND BY-PRODUCT RECOVERY PLANT

© **Trembach T.F., Mezentseva M.V., Radychuk I.O.** (STATE ENTERPRISE "STATE INSTITUTE FOR DESIGNING ENTERPRISES OF COKE OVEN AND BY-PRODUCT PLANTS" (SE "GIPROKOKS"), 60 Sumska str., Kharkiv, 61002, Ukraine)

The article considers the issues related to the use of large volumes of water in the technological processes of coke production, which results in the generation of a large amount of polluted wastewater of different origin and properties. It is noted that a separate wastewater sewerage system is used at coke plant allows differentiated solutions to the methods of treatment of wastewater of different composition and the fullest use of treated wastewater for the production needs of the enterprise. Water supply to the main water consumers at the coke plant is applied according to the reverse scheme.

The article characterises the quantitative and qualitative composition of wastewater coming from different shops of coke production. The necessity of efficient purification of phenolic waters at a waste water treatment plant is considered, which is dictated by their further use according to the technological scheme in production. The analysis of the waste water treatment plant as a source of air pollution and the need to determine the quantitative and qualitative characteristics of pollutant emissions from the waste water treatment plant to assess the environmental impact are provided.

The methods for determining pollutant emissions from waste water treatment plants, which are currently used at existing enterprises and in the design of waste water treatment plant facilities, are considered.

The necessity of developing a methodology for calculating pollutant emissions from waste water treatment plants at coke production is substantiated.

The list of basic initial indicators for performing mathematical calculations of pollutant emissions from waste water treatment plant facilities in coke production is established.

The algorithms of mathematical calculations of the quantitative composition of pollutant emissions from the tank equipment depending on the characteristics of the technological process and design features of the waste water treatment plants tanks are presented.

Keywords: coke production, wastewater, pollutant emissions, composition, treatment, waste water treatment plant, methodology.

Corresponding author: Trembach T.F., e-mail: ozos@giprokoks.com

ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОЦІЛЬНОСТІ СТВОРЕННЯ В УКРАЇНІ ВИРОБНИЦТВА СИНТЕТИЧНОГО МОТОРНОГО ПАЛИВА *© І.В. Шульга¹*Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут» (ДП «УХІН»), 61023, 7, вул. Весніна, Харків, Україна*М.О. Кизим², В.Є. Хаустова³, Є.І. Котляров⁴, Д.М. Костенко⁵*Науково-дослідний центр індустріальних проблем розвитку НАН України (НДЦ ІПР), 61166, 1а, 2 пов., пров. Інженерний, Харків, Україна*¹ Шульга Ігор Володимирович, канд. техн. наук, доц., с.н.с., зав. коксового відділу, e-mail: ko@ukhin.org.ua² Кизим Микола Олександрович, член-кор. НАН України, докт. економ. наук, проф., головний наук. співр., e-mail: m.kyzum@gmail.com³ Хаустова Вікторія Євгенівна, докт. економ. наук, проф., директор, e-mail: v.khaust@gmail.com⁴ Котляров Євген Іванович, канд. економ. наук, доц., зав. сектору економічної безпеки та енергозбереження, e-mail: ekotlarov@i.ua⁵ Костенко Дмитро Миколайович, канд. економ. наук, наук. співр., e-mail: kostenko.d.n@ukr.net

У статті сформульовані основні сценарії організації забезпечення України моторним паливом (МП). Показано, що значуще скорочення імпорту МП у повоєнний період можлива лише за рахунок відновлення і розвитку нафтовидобування і нафтопереробки і одночасному пошуку варіантів організації виробництва синтетичного моторного палива з не нафтової сировини. Виконане порівняння технічних характеристик нафтопереробного заводу паливного профілю з повним технологічним циклом та заводу з виробництва синтетичних моторних палив з вугілля. Показано, що в США та країнах Західної Європи глибина переробки нафти становить 90-95 %. В Україні ці показники були значно нижчими – лише 72,1 %. Окрім того, введені Європейським Союзом екологічні стандарти, які регулюють вміст шкідливих речовин у вихлопних газах автомобілів та спеціальної техніки, стають все жорсткішими, що має стимулювати розвиток технологій нафтопереробки та транспортного машинобудування. За отримання синтетичних моторних палив ступінь перетворення вуглецю вихідного викопного вугілля на цільові світлі продукти становить 56,0 %, що об'єктивно менше, ніж глибина переробки нафти. За таких умов основними перевагами отримання синтетичних моторних палив з вугілля у порівнянні з нафтопереробкою для умов нашої країни є: зменшення імпортозалежності економіки країни; вміст сірки в отриманих продуктах задовольняє вимогам сучасних європейських стандартів; глибина переробки синтетичних продуктів сягає 90 % та більше за використання відносно простого устаткування; сприятливі технологічні властивості синтетичної нафти зумовлюють її ціну на світовому ринку приблизно на 30 % вищу, ніж найкращої легкої нафти марки «brent»; отримання високоліквідних супутніх продуктів (легких вуглеводнів, теплової та електричної енергії); можливість отримання синтетичних базових олив.

Ключові слова: викопне вугілля, моторне паливо, синтетичне паливо, нафтопереробка, глибина переробки, індекс Нельсона.

Автор для листування І.В. Шульга, e-mail: ko@ukhin.org.ua

Як свідчить світовий досвід, забезпечення країни моторними паливами (далі – МП) можливе за сценаріями, наведеними в табл. 1.

* Стаття підготовлена за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень України в рамках реалізації проекту «Створення виробництва синтетичного рідкого палива з вугілля в Україні у воєнний та повоєнний періоди» (реєстраційний номер проекту 2022.01/0061), що відібраний для виконання за конкурсом «Наука для відбудови України у воєнний та повоєнний періоди».

Таблиця 1

Сценарії організації забезпечення країни моторним паливом

Сценарій	Характеристика
Сценарій 1 (орієнтація на самозабезпечення)	Наявні в країні потужності з видобутку і переробки нафтової сировини достатні для забезпечення потреб в моторних паливах (країни Перської затоки)
Сценарій 2 (орієнтація на імпорту сировини)	В країні розвинена нафтопереробна промисловість, але відсутні чи недостатні запаси і видобуток нафтової сировини (більшість країн ЄС, Китай, Індія)
Сценарій 3 (орієнтація на імпорту моторних палив)	В країні відсутнє, або недостатньо розвинене власне нафтовидобування і нафтопереробка (Україна, слаборозвинені країни Африки)
Сценарій 4 (орієнтація на виробництво моторних палив з не нафтової сировини)	В країні відсутнє власне нафтовидобування, але видобувається в значній кількості кам'яне вугілля, яке використовується як джерело вуглецю, необхідного для отримання вуглеводнів моторних палив (ПАР)

На практиці, забезпечення потреб в МП окремих країн може здійснюватися шляхом комбінації цих сценаріїв з превалюванням якогось одного.

В Україні в 2021 р. потреба в паливі (12,3 млн т нафтового еквіваленту, або 12,0 млн т в натуральному вимірі) задовольнялася переважно за третім сценарієм:

імпорту моторних палив складав 79 % (9,7 млн т н.е.), і лише на 21 % за рахунок власного виробництва. В результаті військової агресії РФ і руйнування нафто- і газоконденсатних переробних підприємств України на даний час забезпечення економіки країни моторними паливами здійснюється виключно за рахунок імпорту.

Таблиця 2

Порівняльний аналіз варіантів виробництва МП з нафтової сировини і вугілля

Чинник, що впливає на розвиток	Переробка нафти і газового конденсату	Переробка вугілля
Об'єктивні передумови		
Потенційні запаси сировини в достроковій перспективі	Обмежені	Достатні
Фактичний видобуток сировини, яка може бути спрямована на виробництво МП	На даний час відсутній	Відсутній
Можливість імпорту сировини	Обмежено можливий	Обмежено можливий
Логістика постачання сировини	Необхідне будівництво нафтопроводу, або транспортування залізницею	Можливість розташування переробних потужностей безпосередньо в місті видобутку сировини
Технологія переробки		
Стадійність процесу	Багатостадійний	Багатостадійний
Технологічні параметри і режими	Відносно низькі температури і тиск; частина процесів протікає у вакуумі	Високі температури і тиск
Енергоємність процесів переробки	Висока	Висока, але є можливість утилізації тепла і виробництва електроенергії
Характеристика продуктів		
Якість моторних палив	Відповідає встановленим стандартам	Перевищує вимоги відповідних стандартів
Асортимент продукції, що виробляється	Моторні палива, оливи, мазут, бітум	Метан-етанова фракція, моторні палива, парафіни, оливи
Відходи виробництва	Шлами та осади зі сховищ і емностей, нафтополімерні смоли, смоли піролізу, кислий гудрон, відпрацьовані розчини сіркоочищення	Шлаки від газифікації, відпрацьовані розчини сіркоочищення, двоокис вуглецю

Основним недоліком паливозабезпечення, орієнтованого на імпорт нафтопродуктів, є велика залежність від кон'юнктури світового ринку нафти, а також від стабільності валютного курсу. Крім того, імпорт великих обсягів моторного палива потребує великих валютних ресурсів. На період ведення бойових дій такі валютні ресурси забезпечуються в значній мірі за рахунок міжнародної фінансової допомоги. У повоєнний період, враховуючі ті втрати, які понесли основні експортноорієнтовані галузі (гірничо-металургійний та агропромисловий комплекси), витрачання значних обсягів валюти на паливозабезпечення виглядає досить проблематичним.

Відмова від масштабного імпорту МП (або, принаймні його скорочення) у повоєнний період можлива лише за рахунок відновлення і розвитку нафтовидобування і нафтопереробки і одночасному пошуку варіантів організації виробництва синтетичного моторного палива з не нафтової сировини. На нашу думку, враховуючі світовий досвід, таким варіантом може стати використання у якості сировини для виробництва МП кам'яного і бурого вугілля.

Для оцінки доцільності створення виробництва синтетичного МП з вугілля (далі – СМП) необхідно зробити ряд аналітичних порівнянь:

- об'єктивних передумов для розвитку традиційного виробництва МП і організації виробництва СМП;
- технологічних показників виробництва МП з різних видів сировини;
- показників якості традиційних і синтетичних МП.

В табл. 2 наведено укрупнене співставлення передумов розвитку і порівняння технологій отримання МП з нафтової та вугільної сировини.

Розглянемо детальніше окремі чинники, які можуть вплинути на прийняття рішення щодо доцільності розвитку виробництва МП з нафтової сировини чи організації виробництва СМП з вугілля.

Балансові запаси нафти були нами проаналізовані при виконанні попередніх досліджень [1]. Зокрема, було встановлено, що сумарні балансові (видобувні) запаси нафти родовищ, що знаходяться в промисловій розробці, становлять лише 69,9 млн. т, запаси газового конденсату – 27,4 млн т, чого явно недостатньо для забезпечення потреб країни в МП навіть у середньостроковій перспективі. Такі незначні запаси не дозволяють очікувати суттєвого нарощування видобутку, не тільки через брак інвестиційних ресурсів, а й внаслідок того, що рівень запасів не дозволяє очікувати окупності інвестицій. Внаслідок виснаження запасів слід очікувати поступового зниження видобутку нафти в майбутньому.

На відміну від нафти, запаси кам'яного та бурого вугілля, придатного для виробництва СМП, достатні

для забезпечення країни моторними паливами протягом тривалої перспективи.

Сумарні дійсні балансові запаси його за категоріями А+В+С₁ складають 44784,3 млн т [2]. На рис. 1 наведено структуру цих балансових запасів.

З рис. 1 видно, що більше 60 % у покладах складає малометаморфзоване вугілля (буре, довгополум'яне, газове), специфічні властивості якого (перш за все висока реакційна здатність) обмежують їх застосування в традиційних сферах використання вугілля – енергетиці та коксохімії. В той же час для хімічного використання (в тому числі і виробництва СМП) висока реакційна здатність є бажаною властивістю, оскільки дозволяє підвищити продуктивність устаткування.

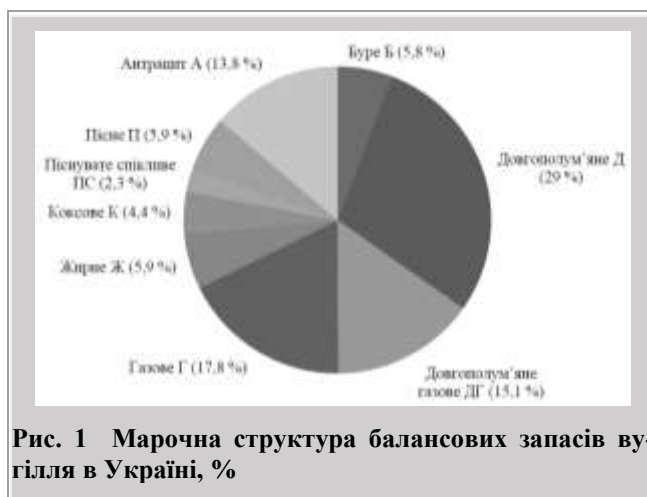


Рис. 1 Марочна структура балансових запасів вугілля в Україні, %

На відміну від «нафтового» варіанту виробництва МП, організація виробництва СМП з наявного вітчизняного вугілля наразі неможлива внаслідок системної кризи вугільної промисловості і масового імпорту вугілля для підприємств гірничо-металургійного комплексу і теплових електростанцій. Проте, якщо розглядати питання з точки зору потенціалу, то в Україні існують можливості з нарощування видобутку вугілля і його спрямування на виробництво СМП. Першочерговим у цьому сенсі є закінчення будівництва шахти Нововолинська № 10; реалізація розробленого проекту будівництва шахти Тягівська; розробка і реалізація проектів видобування і переробки кам'яного вугілля Західного Донбасу і бурого вугілля в Харківській та Кіровоградській областях.

Повне вирішення проблеми паливозабезпечення країни за рахунок збільшення імпорту нафти чи вугілля в практичній площині малоімовірно.

Урядовим Планом відновлення України [3] передбачається добування нафтопроводу Адамова Застава – Броди з пропускною спроможністю 10 млн т і створення нафтопереробного заводу потужністю 10 млн т.



Рис. 3 Агрегована універсальна технологічна схема виробництва синтетичного рідкого палива

Найбільш поширеним є двостадійний процес виробництва СМП з вугілля [5]. Укрупнену схему такого процесу наведено на рис. 3.

Процес передбачає:

– газифікацію сировини (викопного вугілля) з отриманням генераторного синтез-газу;

– синтез з СО та водню, що містяться в очищеному генераторному газі, вуглеводнів (синтетичної нафти) за методом Фішера-Тропша.

Синтетична нафта є сумішшю вуглеводнів C_5 – C_{19} нормальної та ізомерної побудови. В табл. 3 наведено порівняння властивостей синтетичної та окремих сортів природної нафти [1, 6].

Таблиця 3

Порівняльні характеристики синтетичної і кращих сортів природної нафти

Показники	Синтетична нафта	Сорта легкої нафти		
		Арабська Легка	Брент	Сумартран
Густина, кг/м ³ , ≤	795	865	835	850
Вміст сірки, ррт, ≤	10	19000	4000	1000
Вміст азоту, ррт, ≤	10	1100	1300	1200
Температура застигання, °С, ≤	-60	-18	-45	-38
Частка дизельних фракцій, %, ≥	52	46	49	40
Частка фракцій важче дизельних, %, ≤	40	42	37	52

Як свідчать наведені дані, синтетична нафта має кращі показники якості за густиною, вмістом шкідливих домішок (сірки та азоту), а також більш високу частку дизельних фракцій. Відсутність в складі синтетичної нафти складних поліароматичних високомолекулярних сполук спрощує подальшу її переробку на окремі товарні фракції – види МП. При переробці синтетичної нафти відпадає необхідність в таких процесах, як різні види крекінгу, гідроочищення, ізомеризація,

тощо. Все це робить переробку синтетичної нафти значно дешевшою у порівнянні з переробкою природної.

Широке поширення технології переробки вугілля на моторні палива стримується саме першою стадією процесу – газифікацією вугілля з отриманням синтез-газу, яка є досить капіталоемною. На даний час відомі різні технології газифікації вугілля, техніко-економічні показники яких наведені в табл. 4 [1, 6].

Вибір технології газифікації для промислового впровадження в Україні має бути зроблений на підставі наступної сукупності критеріїв: вимоги до сировини; параметри процесу газифікації (робочий тиск і темпе-

ратура, час перебування в реакційній зоні); відповідність вимогам подальшого синтезу; екологічність процесу; енергоємність процесу [7].

Таблиця 4

Порівняльна характеристика технологій газифікації

Показники та одиниці виміру	Числові значення для технологій			
	Lurgi	Winkler	Koppers-Totzek	Texaco
1	2	3	4	5
Рух потоків	Протиток	Прямоток		
Золовидалення	Тверде або рідке	Тверде	Рідке	Рідке
Максимальний діаметр газогенератору, мм	4700	6000	3500	7600
Час перебування в реакторі:				
Вугілля	0,5-1,5 години	≤20 хв	1...2 хв	1...2 с
Газу	15 с	3...5 с	1...3 с	1...2 с
Продуктивність 1 газогенератора:				
за вугіллям, т/годину	17...40	10...50	10...75	100
за газом, тис м ³ /годину	35...50	17...100	20...150	20...150
Можливі зміни потужності, %	100...140	25...150	60...100	100...130
Крупність вугілля, мм	3...50	≤ 10	< 0,1	< 0,08
Спикливість	Слабка	Відсутня	Без обмежень	
Робоча вологість вугілля, %	≤ 18	≤ 10	≤ 7	-
Температура плавління золи, °С	-	> 1000	Без обмежень	
Тиск, МПа	≤ 3,5	≤ 0,13	≤ 3,0	≤ 4
Максимальна температура, °С	1100	1100	1300	1800
Температура газу на виході з реактору, °С	400...600	800-1050	1200	1600
Співвідношення в дутті O ₂ :пара	1:5	1:1	1:0,02	-
Витратні коефіцієнти на 1000 м ³ газу:				
вугілля, кг	650-1000	610...750	560...750	750...800
кисень, м ³	160...250	250...350	350...450	350...450
вода технічна, м ³	1,5...1,8	1,5...2,1	1,5...2,5	1,5...2,5
вода охолоджувальна, м ³	110	120	130	130
електроенергія, кВт×год	5...25	40...50	50...65	50...65
пара, кг	500...600	250...300	50	-
Вихід газу парокисневого дуття, м ³ /т палива	2...2,2	1,94...2,1	1,94...2,3	1,94...2,3
в т.ч. CO+H ₂	1...1,3	1,4...1,6	1,7...2,2	1,7...2,2
Супутня продукція на 1 т палива:				
пара, т	1,05...1,2	1,05...1,2	2,1...2,3	2,1...2,3
смола, кг	15...45	Відсутність		
газовий бензин, кг	3...15	Відсутність		
Склад газу парокисневого дуття, об. %				
CO ₂	28...34	19...24	11...12	11...12
CO	14...22	31...38	55...56	55...56
H ₂	36...39	40...41	30...32	30...32
N ₂	1	1...2	2	2

CH ₄	9...13	2	1	1
Закінчення таблиці 4				
1	2	3	4	5
C _m H _n	1	-	-	-
H ₂ S + COS	1	1	1	1
Середнє відношення H ₂ :CO в генераторному газі	1,9	0,8	0,5...0,6	0,5...0,6
Нижча теплота згоряння генераторного газу парокисневого дуття Q, МДж/ м ³	10...11	9...10	11	11
Інтенсивність газифікації, ГДж/ м ³ -годину	3...5	1...8	4...25	4...25
Питома продуктивність газогенератору:				
за вугіллям, т/ м ² -годину	2,4	1,5	3,7	5,5
за газом, м ³ / м ² -годину	5700	1100...3000	5800	10000
Зольність сухого шлаку, %	92...95	95	99	99,5
Ступінь перетворення вугілля, %	99	60...90	90...96	99
Ступінь розкладу пари, %	36	35...45	85...90	-
Термічний ККД газогенератору, %	75...85	45...75	75...85	75

Виробництво синтетичної нафти з синтез-газу здійснюється в реакторах зі зваженим шаром порошковидного каталізатору. Температура синтез-газу на вході до реактору становить 160 °С, тиск – 2,2 МПа. До синтез-газу вводять потік каталізатору, нагрітого до 350 °С. В реактор вмонтовані два холодильники для утилізації тепла, що виділяється при реакції. Газ та каталізатор рухаються прямою трубами холодильників. Внаслідок утилізації тепла отримують пару тиском 1,3 МПа в кількості близько 15 т/год з одного реактору.

Аналіз наведених в табл. 4 показників, а також показників синтезу синтетичної нафти дозволяє сформу-

лювати деякі відмінності процесу виробництва СМП з вугілля (з використанням для газифікації процесу Техасо) у порівнянні з переробкою нафти – див. табл. 5. Підвищені капітальні витрати на процес газифікації і синтезу СМП в певному сенсі нівелюється тим, що ціна 1 т вугілля зазвичай в декілька разів нижча, ніж ціна 1 т природної сирої нафти. Крім того, використання вугілля має конкурентну перевагу у порівнянні з використанням нафти внаслідок відсутності витрат на транспортування від місця видобутку до місця використання.

Таблиця 5

Капіталоємність процесу виробництва СМП з вугілля

Характеристика процесу	Переробка вугілля	Переробка нафти
Капіталоємність процесу підготовки сировини до переробки	Інтенсивні технології газифікації потребують подрібнення вугілля до часток менше 1 мм; необхідне енергоємне дробарне господарство	Підготовка нафти до переробки зводиться до зневоднення і знесолення, яке не потребує значних витрат енергії
Капіталоємність основного виробничого обладнання газифікації	Хімічні реакції, які протікають при газифікації вугілля, потребують високих температур (до 1600 °С) і тиску (до 40 атм). Конструкція газогенератору повинна забезпечувати можливість довгострокової роботи при високих температурах і тиску. Це обумовлює високі капітальні витрати на будівництво потужностей	Переробка здійснюється при температурах до 400 °С та тиску, близького до атмосферного. Менші вимоги до міцності обладнання
Капіталоємність процесів підготовки синтез газу для подальшого використання	Необхідність охолодження і очищення синтез-газу від шкідливих домішок (сірководню, аміаку)	Після знесолення і зневоднення сирої нафти подальші процеси підготовки напівфабрикатів відсутні
Капіталоємність процесу виробництва синтетичної нафти	Відносно невелика температура процесу при високому тиску висуває підвищені вимоги до конструкції реактору	Потрібне гідроочищення продуктів переробки від сполук сірки та азоту

Таблиця 6

Витрати матеріальних і енергетичних ресурсів за різними технологіями виробництва МП в розрахунку на 1 т кінцевої продукції (бензину і дизельного пального)

Характеристика процесу	Переробка нафти	Переробка вугілля
Сировина, т	1,39	2,5
Кисень, тис. м ³	-	2,14
Електроенергія, кВт×год	65,6	310
Вода, м ³	39,0	10,7
Пара, тепло, Гкал	1,235	-

На користь виробництва СМП з вугілля свідчить також якість синтетичної нафти. Отримання з неї кінцевих товарних продуктів зводиться до простої перегонки та депарафінації. Отже, порівняння капіталовкладень на переробку природної нафти (з численними процесами переробки проміжних продуктів) з капіталовкладеннями на переробку синтетичної нафти дозволяє прийти до висновку, що остання має більшу інвестиційну привабливість.

В табл. 6 витрати нафти на виробництво 1 т світлих нафтопродуктів прийняті виходячи з глибини переробки сировини 72,1 % (рівень, що склався на одному з вітчизняних НПЗ). В порівнянні з переробкою нафти ступінь перетворення вуглецю вихідного викопного вугілля на цільові світлі продукти становить 56,0 %, що об'єктивно менше, ніж глибина переробки нафти. Проте, слід зауважити, що частина вуглецю викопного вугілля переходить не в СМП, а в інші цінні продукти (метан-етанова фракція, зріджена пропан-бутанова фракція).

Якщо порівнювати процеси за енергоємністю, то можна дійти до висновку, що процес переробки вугілля має ряд переваг. Так, питомі витрати електроенергії у процесі переробки вугілля (310 кВт×год/т готової продукції) перевищують витрати електроенергії при переробці нафти (65,6 кВт×год/т готової продукції) в 4,7 рази. Але, в процесі Техасо при газифікації водовугільної пульпи крім синтез-газу отримується велика кількість пари високого тиску (3,85 Гкал/т), яка може використовуватися на власне виробництво електроенергії. Попередні розрахунки показують, що потенційне виробництво власної електроенергії суттєво перевищує потребу в цьому ресурсі – до 12800 кВт×год/т готової продукції.

Частина пари може бути використана в процесах очищення синтез-газу від шкідливих домішок, частина після конденсації – повертатися в процес приготування водовугільної пульпи для газифікації, що робить процес маловідходним. Надлишкова електроенергія потенційно може реалізуватися на загальнодержавному ринку електроенергії, що є актуальним в сучасних умовах.

Ще одна відмінність технології переробки вугілля на СМП від переробки нафти на МП полягає у різних

номенклатурі продукції, що випускається. Нижчий ступінь конверсії вуглецю в кінцеві продукти, про який згадувалося вище, пояснюється зокрема наступним. Синтез вуглеводнів з синтез газу в процесі Фішера-Тропша передбачає отримання, крім синтетичної нафти (вуглеводні C₅-C₁₉), ще й вуглеводнів з меншою молекулярною масою.

Суміш метану (CH₄) і етану (C₂H₆), яка отримується при переробці синтетичної нафти, є повним аналогом природного газу, який є одним з основних імпорتنних продуктів.

Суміш пропану (C₃H₈) і бутану (C₄H₁₀) у скрапленому стані використовується як автомобільне паливо, яке на даний час повністю імпортується в Україну.

Попередні розрахунки показують, що при виробництві 1 т СМП попутно буде отримуватися 61,6 м³ (50 кг) метан-етанової фракції (аналог природного газу) і 212,1 м³ (109 кг) пропан-бутанової фракції.

Тобто, при організації масового виробництва СМП з вугілля, отримання аналогу природного газу і скрапленого газу для автомобілів може розглядатися як додатковий чинник, що впливає на підвищення паливної безпеки країни.

Стосовно інших продуктів, які виробляються при переробці нафти і вугілля, слід відзначити наступне. При переробці природної нафти отримуються бітуми, які необхідні для будівництва автомобільних доріг. Але кількість таких бітумів зменшується при підвищенні глибини переробки нафти.

При переробці синтетичної нафти, внаслідок її принципово іншого складу, висококиплячі сполуки, які є основою дорожніх бітумів, не утворюються. Синтез за Фішером-Тропшем обмежується парафіновими вуглеводнями. Напрямки використання парафіну, що утворюється, є проблемою, яка потребує додаткових досліджень.

При переробці як природної, так і синтетичної нафти, крім СМП і високоліквідних газоподібних продуктів можливо отримання олів різного призначення. Зокрема, компанія Shell є світовим монополістом з випуску базових олів за технологією ShellPurePlus, яка, в свою чергу, базується на технології Фішера-Тропша (з вико-

ристанням синтез-газу, отриманого конверсією природного газу) [8].

Таблиця 7

Відповідність СМП вимогам стандарту Euro-4

Показник	Вимоги стандарту Euro-4	Фактичні показники якості палива процесу Фішера-Тропша
Бензин		
- октанове число за дослідницьким методом не менше ніж	92,0	93
Октанове число за моторним методом не менше ніж	82,5	85
Вміст свинцю, мг/дм ³ , не більше	5	0
Вміст сірки, мг/кг, не більше	10	0,0001
Масова частка вуглеводнів, %, не більше:		
– олефінів	18	24
– ароматичних	35	27
Масова частка бензолу, %, не більше	1,0	0
Дизельне паливо		
Цетанове число, не більше	51	47
Масова частка поліциклічних ароматичних вуглеводнів, %, не більше	11	2-4
Зольність, % (мас.), не більше	0,01	0
Вміст сірки, мг/кг, не більше	10	0,0002
Вміст механічних залишків:		
Вміст осаду, мг/кг, не більше	24	0
Масова частка метилових етерів та жирних кислот, %, не більше	5	2-4

Наступним чинником, який необхідно враховувати при порівнянні різних технологій отримання моторних палив, є якість продуктів, що отримуються. В табл. 7 наведені дані про вимоги стандарту Euro-4 і відповідні показники якості СМП [1].

Отже, як свідчать дані, наведені в табл. 7, якість бензину і дизельного пального, що отримуються за процесом Фішера-Тропша, повністю задовольняє вимогам

стандарту Euro-4, який був розроблений для палива нафтового походження.

Відповідно, і продукти згоряння синтетичного палива містять шкідливі речовини, кількість яких не перевищує норми, встановлені Агенцією з захисту навколишнього середовища США – табл. 8 [1].

Отже, за якістю СМП може успішно конкурувати з МП, що отримане шляхом переробки нафти.

Таблиця 8

Середня величина шкідливих викидів від згорання синтетичного дизельного палива у порівнянні з нормами Агенції з захисту навколишнього середовища США (EPA)

Вид викидів	Шкідливі викиди з вихлопними газами, %		Зниження викидів у порівнянні з нормами EPA, %
	Синтетичне паливо марки S-2 фірми Syntroleum	Паливо за нормативами EPA	
Незгорілі вуглеводні	0,21	0,25	16
Оксид вуглецю (CO)	0,67	0,94	29
Оксид азоту (NOx)	6,03	7,03	14
Тверді частинки	0,08	0,15	46

Проведене порівняння процесу виробництва СМП з вугільної сировини з традиційною переробкою нафти показує наявність як переваг, так і недоліків цієї технології. Актуальним є пошук технічних і технологічних рішень, спрямованих на підвищення виходу СМП з синтез-газу. Зокрема, необхідним є пошук рішень,

спрямованих на зменшення утворення діоксиду вуглецю (парникового газу), а також рішень, спрямованих на отримання синтез-газу оптимального для подальшого синтезу складу.

Одним з напрямів вирішення цих питань є збільшення концентрації водню в синтез-газі, яке може бути

досягнуто різними технічними рішеннями, огляд яких наведено в роботі [9].

Вирішення цих питань дозволить виконати техніко-економічне обґрунтування організації масового виробництва СМП з вітчизняного вугілля, яке є предметом наших подальших досліджень.

Висновки

1. Об'єктивна необхідність промислової реалізації в Україні технологій отримання синтетичного моторного палива з вихідного вугілля зумовлена практично повною залежністю національного господарства від імпортичних поставок моторного палива.

2. Найпоширенішою в світі є двофазна технологія отримання моторного палива з вугілля – газифікація сировини з наступним отриманням кінцевих продуктів із синтез-газу першої стадії за технологією Фішера-Тропша.

3. При виборі конкретної технології газифікації вугілля слід в першу чергу орієнтуватись на процеси, які дозволяють одночасно із синтез-газом як отримувати енергетичні ресурси для забезпечення власних потреб виробництва, так і випускати товарну енергетичну продукцію.

4. Для підвищення ступеня перетворення вуглецю вихідного вугілля на моторні палива та зменшення за виробництва викидів тепличного газу – діоксиду вуглецю – потрібне вирішення питання про збагачення синтез-газу воднем зі сторонніх джерел.

5. Сприятливі технологічні властивості синтетичної нафти дозволяють:

- сягнути глибини переробки 90 % та більше за використання відносно простого устаткування, що зумовлює її ціну на світовому ринку приблизно на 30 % вищу, ніж найкращої легкої нафти марки «Brent»;
- отримувати синтетичні базові оливи;
- виробляти високоліквідні супутні продукти (легкі вуглеводні, теплову та електричну енергію).

Бібліографічний список

1. **Кизим М.О.** Техніко-економічні засади створення підгалузі з виробництва рідкого синтетичного палива в

Україні / **М.О. Кизим, В.Є. Хаустова, В.В. Шнілевський та ін.** – Харків: ФОП Лібуркіна Л.М., 2022. – 212 с.

2. **Шульга І.В.** Перспективна сировинна база процесів виробництва синтетичного рідкого палива з українського вугілля / **І.В. Шульга, Є.І. Котлярів, М.О. Кизим, В.Є. Хаустова** // Вуглехімічний журнал. – 2023. – № 5. – С. 3-11. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-5-3-11>.

3. План відновлення України / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://recovery.gov.ua/>.

4. **Nelson, W.L.** Guide to refinery operating cost (process costimating). – 3rd ed. – Tulsa: Petroleum Publishing, 1976. – 72 p.

5. **Шульга І.В.** Хіміко-технологічна переробка вугілля різних регіонів України / **І.В. Шульга, Д.В. Мірошніченко, В.І. Рудика, А.А. Цимбал** // Енерготехнології та ресурсозбереження. – 2019. – № 3. – С. 7-15. <https://doi.org/10.33070/etars.3.2019.01>.

6. **Шульга І.В.** Устаткування підприємств з переробки твердих горючих копалин : навч. посібник / **І.В. Шульга, Д.В. Мірошніченко**. – Харків – Тернопіль : Крок, 2022. – 209 с. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/57768>.

7. **Котлярів Є.І.** Щодо критеріїв оцінювання різних технологій газифікації вугілля / **Є.І. Котлярів, І.В. Шульга** // Матеріали Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Конкурентоспроможність та інновації: проблеми науки та практики». Харків, 24 листопада 2023. – С. 1026-1030. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://ndc-ipro.org/publications/>.

8. Моторное масло Shell Helix Ultra Racing 10w-60. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://spac.in.ua/shop/masla-i-avtohimiya/shell-helix-ultra-racing-10w-60-1/>.

9. **Шульга І.В.** Напрямки удосконалення технологій конверсії вугілля в синтетичні рідкі палива / **І.В. Шульга, М.О. Кизим, Є.І. Котлярів**. – Вуглехімічний журнал. 2023. № 6. 2023. С. 37-44. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-6-37-44>.

Рукопис надійшов до редакції 12.07.2024

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-4-26-36

Specialty 161, 51. U.D.C. 669+662.73

TECHNICAL AND ECONOMIC PREREQUISITES FOR THE FEASIBILITY OF CREATING OF SYNTHETIC MOTOR FUEL PRODUCTION IN UKRAINE

© **I.V. Shulga**, Ph.D. in technical sciences (State Enterprise “Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)”, 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine), **M.O. Kyzym**, 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, **D.M. Kostenko**, 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)



The article formulates the main scenarios for organizing the supply of motor fuel to Ukraine. It is shown that a significant reduction in imports of motor fuel in the post-war period is possible only through the restoration and development of oil production and refining with the simultaneous search for options for organizing the production of synthetic motor fuel from non-oil raw materials. The article compares the technical characteristics of a full-cycle oil refinery and a plant producing synthetic motor fuels from coal. It is shown that in the USA and Western Europe, the depth of oil refining is 90-95 %. In Ukraine, these figures were much lower - only 72.1 %. In addition, the European Union's environmental standards governing the content of harmful substances in exhaust gases from cars and specialized machinery are becoming stricter, which should stimulate the development of oil refining and transport engineering technologies. When synthetic motor fuels are produced, the degree of carbon conversion of the original fossil coal into the target light products is 56.0 %, which is objectively less than the depth of oil refining. Under such conditions, the main advantages of obtaining synthetic motor fuels from coal compared to oil refining for the conditions of our country are: reduction of import dependence of the country's economy; sulphur content in the products obtained meets the requirements of modern European standards; the depth of processing of synthetic products reaches 90 % and more with the use of relatively simple equipment; favorable technological properties of synthetic oil determine its price on the world market by about 30 % higher than the best light oil 'brent'; the obtaining of a by-products of increased demand (light hydrocarbons, thermal and electrical energy); the possibility of obtaining synthetic base oils.

Keywords: fossil coal, motor fuel, synthetic fuel, oil refining, refining depth, Nelson index.

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



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. 4,08. Умовн. друк. арк. 4,18. Наклад 150 прим. Зам. № 24-69

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