

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

ЗБИКОВСЬКИЙ ЄВГЕН ІВАНОВИЧ

УДК 661-035.684

**НАУКОВО-ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РОЗРОБКИ
РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КОМПЛЕКСНОЇ
ЕНЕРГО-ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВУГІЛЛЯ
В УМОВАХ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА**

*Спеціальність 05.17.07 – хімічна технологія палива і
паливно-мастильних матеріалів*

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дніпро – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в ДВНЗ «Донецький національний технічний університет» Міністерства освіти і науки України (м. Покровськ)

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Старовойт Анатолій Григорович,
Національна металургійна академія України
(НМетАУ), м. Дніпро,
завідувач кафедри металургійного палива та
вогнетривів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Васильєв Юрій Семенович,
Державне підприємство «Український
державний науково-дослідний
вуглехімічний інститут, м. Харків,
завідувач науково-технічним відділом

доктор технічних наук, професор
Бойченко Сергій Валерійович,
Національний авіаційний університет
м. Київ,
декан факультету екологічної безпеки,
інженерії та технологій

доктор технічних наук, професор
Пиш'єв Сергій Вікторович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
м. Львів,
професор кафедри хімічної технології переробки
нафти та газу

Захист відбудеться 25 лютого 2020 р. о 12.30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України за адресою: 49600, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4.

Факс: +38(056)745-41-96, e-mail: d0808405-nmetau@metal.nmetau.edu.ua

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національної металургійної академії України (м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4).

Автореферат розісланий 22 січня 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 08.084.05, к.т.н., доц.

М.С. Чемеринський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. В сучасних умовах одним із головних пріоритетних технологічних напрямків енерго-хіміко-технологічної переробки викопного кам'яного вугілля в Україні є коксохімічне виробництво, у якому доменний кокс визначає його технічний стан і ринкову конкурентоспроможність. Підвищення вимог щодо якості коксу, зростання потреби у його виробництві, обмеження відносно формування ціни обумовлюють його конкурентоздатність на українському та світовому ринках. Тимчасові спади у споживанні металу, зниження цін на метал, підвищення вимог до якості сировинних компонентів у доменному виробництві істотно впливають на економічні та технологічні показники коксохімічного виробництва. Тому виробництво коксу знаходиться у постійному стані невизначеності перспектив розвитку.

Виробництво необхідної кількості доменного коксу з високими якісними показниками із вугільної сировинної бази коксування України відчуває сильний вплив нестачі добреспіктивного низькосірчастого вугілля. Ці обставини перешкоджають впровадженню сучасних технологій у доменному виробництві. Як наслідок збільшується кількість другорядних продуктів (відходів) виробництва та шкідливих викидів.

Коксохімічне виробництво є унікальним комплексом хіміко-технологічної переробки викопного вугілля, в умовах якого є можливим використання нових сировинних компонентів з виробництвом нової продукції з новими споживчими якостями без докорінної реконструкції існуючого виробництва. Така концепція розвитку передбачає створення гнучкої комплексної ресурсо- та енергозберігаючої екологічно чистої технології коксохімічного виробництва, адаптованої до сучасних ринкових умов. Це надасть можливість здійснити диверсифікацію коксохімічних підприємств та вирішити проблему нестачі високометаморфізованого енергетичного вугілля і антрациту, яка виникла внаслідок окупації окремих східних районів Донецької та Луганської областей – традиційних постачальників такого палива для значної кількості електростанцій.

Екологічна безпека є одним із стратегічних пріоритетів державної політики країн і умовою сталого розвитку. Внаслідок інтенсивного видобутку і переробки кам'яного вугілля в останні десятиліття посилюється проблема забруднення біосфери і руйнування її генетичних ресурсів. Тому вкрай необхідними є розробка та запровадження інноваційних заходів, спрямованих на попередження і скорочення руйнівного впливу людської діяльності на довкілля. Інноваційні технології у коксохімічному виробництві повинні забезпечити не тільки захист навколишнього середовища, а й усунути втрати сировини за рахунок її повернення в технологічний процес. Тому виробництво бездимного твердого палива та технологія часткового брикетування шихти будуть сприяти зниженню екологічного навантаження на довкілля.

Таким чином, актуальною і своєчасною є розробка ресурсозберігаючої технології комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва. Це дозволить модифікувати та розширити

номенклатуру продукції, освоїти інноваційні технології, які підвищать економічну та екологічну ефективність виробництва, і сприятимуть сталому розвитку коксохімічних підприємств.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Донецького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України у рамках тем: «Розробка науково-технологічних основ ресурсозберігаючого і екологічно безпечного способу створення сучасних вуглецевих композитів» (номер держ. реєстрації 0118U000294), «Дослідження впливу активних комплексних добавок на процеси деструкції та полімеризації кам'яновугільного пеку» (номер держ. реєстрації 0113U002743), «Розробка та дослідження ресурсо- і енергозберігаючих технологій переробки горючих копалин» (номер держ. реєстрації 0116U003645), «Зниження техногенного впливу на атмосферу при розробці вугільних родовищ» (номер держ. реєстрації 0110U004940), «Дослідження параметрів екологічно безпечного розташування вітроенергетичних установок на породних відвалах у гірничовидобувних районах України» (номер держ. реєстрації 0111U004015), «Дослідження еколого-економічного та ресурсозберігаючого потенціалу підприємств у аспекті удосконалення механізму регулювання їх природоохоронної діяльності» (номер держ. реєстрації 0110U00149). У зазначених роботах автор є керівником та відповідальним виконавцем.

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є розвиток науково-теоретичних основ розробки ресурсозберігаючої технології комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля у складі технології підготовки вугільної шихти для коксування із використанням відходів виробництва, технології виробництва бездимного твердого палива, технології газифікації бездимного твердого палива, технології позапічної обробки коксу для забезпечення вимог сталого розвитку сучасного коксохімічного виробництва на засадах екологічного підходу.

Для досягнення поставленої мети у роботі підлягають вирішенню наступні задачі:

- теоретично обґрунтувати можливості використання ресурсозберігаючих технологій у складі комплексної енерго-хіміко-технологічної технології переробки вугілля на засадах екологічного підходу в умовах коксохімічного виробництва;
- розробити технічні та технологічні рішення щодо виробництва вуглецевого твердого бездимного палива на основі енерго-хіміко-технологічної переробки слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля із застосуванням технології термічної підготовки;
- визначити технічні умови на бездимне тверде паливо на підставі експериментальних досліджень кінетики та динаміки взаємодії бездимного твердого палива з киснем повітря;
- обґрунтувати науково-теоретичні засади використання бездимного твердого палива в процесі його газифікації та здійснити еколого-економічну оцінку газифікації бездимного твердого палива;
- розробити технологічні рішення на утилізацію відходів коксохімічного виробництва при частковому брикетуванні вугільної шихти перед коксуванням;

– обґрунтувати параметри брикетування вугілля та вугільної шихти на підставі розробленої математичної моделі впливу часткового брикетування шихти з рідкими другорядними продуктами (відходами) коксохімічного виробництва на структурну міцність коксу;

– теоретично обґрунтувати та перевірити процеси взаємодії неорганічних речовин із вуглецевими структурами коксу на основі експериментальних досліджень процесів обробки поверхні доменного коксу водними розчинами боратів;

– встановити техніко-експлуатаційні параметри технології позапічної обробки коксу водними розчинами боратів та здійснити оцінку ефективності її застосування в промислових умовах.

Об'єкт досліджень – процеси енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля як складові ресурсозберігаючої комплексної технології в умовах коксохімічного виробництва на засадах екологічного підходу.

Предмет досліджень – закономірності та техніко-експлуатаційні параметри інноваційних технологій: виробництва вуглецевого твердого бездимного палива, утилізації рідких другорядних продуктів (відходів) коксохімічного виробництва при частковому брикетуванні вугільної шихти перед коксуванням, використання бездимного твердого палива в процесі його газифікації та позапічної обробки коксу боратами.

Методи досліджень. Дослідження вугілля і вугільної шихти здійснювалось із використанням стандартизованих методик елементного, технічного, петрографічного аналізу та пластометричного методу. Визначення якісних характеристик коксу та бездимного твердого палива здійснювалось із використанням стандартизованих фізико-механічних і фізико-хімічних методів дослідження: структурної міцності, поруватості, теплоти згорання, показників якості коксу CSR та CRI. Аналіз поверхні пористого тіла коксу проведено з використанням аналізатору питомої поверхні і пористості «Quantachrome Autosorb 6В» із застосуванням низькотемпературних адсорбційно-десорбційних методів (ВЕТ, ВІН, DFT). Для дослідження кінетики взаємодії вуглецевої речовини палива з газами-реагентами було використано диференційний імпульсний реактор високого тиску. Дослідження динаміки горіння бездимного твердого палива здійснювалось на лабораторній установці РСК-2-Д із циліндричним реактором високого тиску. Компонентний склад газів визначався із використанням стандартизованих методик газової хроматографії, мас-спектроскопії, а також застосуванням ІЧ-газоаналізатору Siemens Ultramat 23.

Визначення фізико-хімічних характеристик рідких продуктів (відходів) коксохімічного виробництва проведено з використанням стандартизованих методів дослідження: фракційного складу, температури розм'якшення залишку, щільності, елементного складу.

Для розрахунку оптимальних показників позапічної обробки коксу та дослідження закономірностей процесу часткового брикетування вугільної шихти було використано кореляційно-регресійний аналіз та економіко-математичне моделювання. Експериментальні дослідження виконувалися за створеними

оригінальними методиками та із застосуванням програмних продуктів MathCad, Statgraphics plus 5.1. Для визначення показників інвестиційного проекту будівництва комплексу глибокої переробки вугілля використано метод дисконтування.

Достовірність отриманих результатів забезпечена використанням основних положень теорії хімічної технології палива, загальнонаукових методів дослідження, емпіричних даних, сучасних методів обробки результатів та високою точністю вимірювального обладнання.

Наукова новизна одержаних результатів:

– розвинені уявлення щодо основних особливостей енерго-хіміко-технологічної переробки низькосірчистої слабкометаморфізованої високозольної вугільної сировини, які полягають у формуванні нових теплотехнічних властивостей штучного енергетичного палива та поліпшенні його кінетичних і динамічних характеристик спалювання. Науково обґрунтовано застосування вуглецьвміщуючої суміші у складі збагаченого низькосірчистого малометаморфізованого газового вугілля (65-85%) і шламів – відходів вуглецьзбагачення (15-35%, зольністю до 50%) у якості сировини для виробництва вуглецевого твердого бездимного палива, застосування якої дозволяє поліпшити теплотехнічні характеристики кускового поруватого штучного палива.

– уперше на підставі порівняльної характеристики паливних властивостей бездимного твердого палива та енергетичного вугілля отримано нові уявлення про кінетику та динаміку вигорання бездимного твердого палива, які полягають у його здатності при спалюванні у середньотемпературній зоні (до 560⁰C) реагувати з киснем повітря на початковому етапі конверсії (X=6-8%) у кінетичній фазі із швидкістю, більш високою (максимальна питома швидкість горіння вуглецю $R_{m0} \cong 4,2 \cdot 10^{-4}$ л/с) у порівнянні з високометаморфізованими паливами, з подальшим зниженням швидкості вигорання до показників, нижче за викопні палива, з невеликим загальним ступенем конверсії (30-35%). Доведено, що у високотемпературній зоні (більше за 800⁰C) бездимне тверде паливо здатне переводити режим горіння до зовнішньодифузійної фази, що збільшує швидкість спалювання (час вигорання – 400 с) та інтенсифікує процеси в промислових енергетичних установках;

– уперше за результатами теоретичних та експериментальних досліджень обґрунтована здатність багатокомпонентної вуглецьвмісної зв'язуючої речовини вступати в адгезійні процеси з твердою фазою вугільної шихти, яка забезпечує міцність брикетів на стадії структурування, що надає можливість повної утилізації рідких відходів коксохімічного виробництва методом їх використання у технології часткового брикетування вугільної шихти перед коксуванням як комплексного зв'язуючого матеріалу (67% фусів, 30% кислій смолки, 3% полімерів) у кількості 10-15%;

– на підставі експериментальних досліджень отримало подальший розвиток уявлення щодо взаємодії боратів лужних металів з поверхнею шматків доменного коксу у процесі позапічної обробки при використанні водного розчину пентаборату калію (вміст в коксі сухого пентаборату – до 0,68 мас. %, неіоногенної поверхнево-

активної речовини – до 0,0070 мас. %) для створення надійного захисного шару на шматках коксу, який інгібує реакції вуглецю коксу з киснем і вуглекислим газом у доменній печі, що дає можливість покращити показники якості коксу до рівня міжнародних стандартів: $CRI \leq 22-25\%$ і $CSR \geq 65-70\%$;

– отримали подальший розвиток та експериментально підтверджені теоретичні уявлення щодо зв'язку між реакційною здатністю доменного коксу та його післяреакційною міцністю і процесами адсорбції неорганічних речовин у внутрішні шари пористої вуглецевої структури коксу, які полягають в зниженні реакційної здатності доменного коксу і збільшенні післяреакційної міцності після часової витримки коксу, обробленого водним розчином пентаборату калію з добавкою поверхнево-активної речовини, внаслідок сукупної дії чинників: зменшення питомої поверхні кускового коксу, яка є доступною окислювальним газам, збільшення поверхні кристалітів коксу, покритих захисним шаром дімерних аніонів $B_2O_4^{2-}$, а також збільшення кількості іонів K^+ , які інтеркалірують в пористу вуглецеву структуру коксу.

– отримала подальший розвиток концепція ресурсозберігаючої технології енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля на засадах екологічного підходу у складі: технології виробництва бездимного твердого палива, технології газифікації бездимного твердого палива, технології підготовки вугільної шихти із використанням відходів виробництва, технології позапічної обробки коксу. На підставі теоретичних та експериментальних досліджень у промислових умовах встановлена можливість створення гнучкої комплексної технології, яка дозволить здійснити диверсифікацію коксохімічного виробництва без його докорінної реконструкції.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані у дисертаційній роботі наукові результати дають можливість розробити гнучку комплексну ресурсо- та енергозберігаючу екологічно чисту технологію коксохімічного виробництва, здатної адаптуватися до сучасних ринкових умов та змін ресурсної бази. Принциповою особливістю пропонованої інноваційної системи технологій є широкоспекторна диверсифікація діючого коксохімічного підприємства.

Розроблено спосіб отримання відновного газу з твердих продуктів високотемпературного піролізу вугільної шихти – розпеченого бездимного твердого палива методом низькотемпературної газифікації, використання якого дозволяє підвищити ККД газифікації до 92%, газифікувати будь-які види бездимного твердого палива незалежно від класу крупності та плавкості золи, суттєво знизити витрати кисню на його газифікацію, отримати економію бездимного твердого палива до 12% та ліквідувати викиди в атмосферу при його гасінні.

Встановлено та експериментально підтверджено параметри процесу брикетування: вологість вугілля (вугільної шихти), що брикетується, має бути менше 8%, кількість зв'язуючої речовини – 10-15%, температура змішування суміші вугілля та зв'язуючої речовини – 50-80°C, тиск пресування – 50-70 МПа, час структурування брикетів при 140-160°C – одна година або час витримки при 15-25°C – 3-5 діб.

Розроблений метод обробки шматків доменного коксу розчином пентаборату калію, який відповідно до особливостей технологічного процесу допускає бункерне та безбункерне завантаження вагонів коксом й забезпечує покриття плівкоутворюючим розчином всієї поверхні шматків коксу, дає можливість при використанні 10% водного розчину пентаборату калію з добавкою поверхнево-активної речовини підвищити показник CSR на 10-12%, а CRI знизити на 6-8%.

Одержані у дисертації висновки та рекомендації знайшли практичне застосування в діяльності підприємств Донецької області. Технології утилізації рідких відходів коксохімічного виробництва при частковому брикетуванні вугільної шихти перед коксуванням та позапічної обробки коксу боратами впроваджені у виробничому процесі ПрАТ «Макіївкокс» (довідка №44/60 від 20.12.2013 р.). Технологія виробництва вуглецевого твердого бездимного палива на основі енерго-хіміко-технологічної переробки слабкоспікливого малометаморфізованого вугілля та технологія позапічної обробки коксу водними розчинами боратів впроваджені у виробничому процесі ПАТ «Ясинівський КХЗ» (довідка №44/59 від 7.09.2013 р.). Технологія позапічної обробки коксу водними розчинами неорганічних речовин прийнята до використання в умовах коксохімічних підприємств міжнародної вертикально інтегрованої гірничо-металургійної групи компаній Метінвест (довідка №74/04-11.00/11 від 07.03.2019 р.).

Новизна та практична значущість складових розробленої комплексної ресурсозберігаючої технології переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва підтверджена дипломом на відкриття та патентами, у тому числі міжнародними.

Результати дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі на кафедрах: технології переробки нафти, газу і твердого палива (Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут»); хімічної технології переробки нафти і газу (Національний університет «Львівська політехніка»); металургійного палива та вогнетривів (Національна металургійна академія України); хімічної технології палива (Український державний хіміко-технологічний університет); екології (Національний авіаційний університет); хімічних технологій (Донецький національний технічний університет, м. Покровськ).

Особистий внесок здобувача. Дисертація є самостійно виконаною науковою працею, у якій викладено авторський підхід до розробки теоретичних, практичних та методичних положень і рекомендацій щодо комплексної ресурсо- та енергозберігаючої екологічно чистої технології коксохімічного виробництва. Результати дисертації отримані автором особисто та за його керівництвом. Участь дисертанта у колективних роботах конкретизовано у списку опублікованих праць.

Особистий внесок дисертанта в отриманні наукових результатів полягає: у аналізі науково-технічної та патентної літератури, розробці і дослідженні технологій енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля, систематизації результатів; написанні монографій, наукових статей і доповідей на конференціях; розробці науково-технічних рішень та їх патентуванні. Всі експериментальні та розрахункові роботи виконані особисто автором. У наукових працях автора, які

виконані разом із співавторами, його особистий внесок полягає: у розробці науково-теоретичних основ комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля; у плануванні та виконанні експериментальних досліджень щодо брикетування; у розробці математичної моделі впливу часткового брикетування шихти з рідкими відходами коксохімічного виробництва на структурну міцність коксу; у виконанні досліджень фізико-хімічних властивостей відходів коксохімічного виробництва; у проведенні експериментальних досліджень кінетики та динаміки взаємодії вихідного вугілля та бездимного твердого палива з киснем повітря; у розробці, теоретичному та техніко-екологічному обґрунтуванні технології газифікації бездимного твердого палива; у розробці теорії взаємодії неорганічних речовин з вуглецевими кристалічними структурами коксу, у розробці технічних умов на вуглецеве бездимне тверде паливо, техніко-експлуатаційних параметрів технологій часткового брикетування та позапічної обробки коксу; у здійсненні оцінки економічної та екологічної ефективності застосування окремих технологій комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля. Особисто автором проведено дослідження в промислових умовах технологій: виробництва бездимного твердого палива, утилізації рідких відходів, позапічної обробки коксу.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на засіданнях науково-технічних рад ПрАТ «Макіївкокс», ПАТ «Ясинівський КХЗ», Міжнародної вертикально інтегрованої гірничо-металургійної групи компаній Метінвест та засіданні вченої ради ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)».

Основні теоретичні та практичні результати дисертації доповідались і були схвалені на 9 науково-практичних конференціях:

7 міжнародних: «Заочна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин» (2018); «Проблеми хімотології» (Київ, 2010); «Энергоэффективность-2010» (2010); «Koksownictwo» (Poland, 2009); «Екологічні проблеми техногенно-навантажених регіонів» (Дніпропетровськ, 2008); «Угольная теплоэнергетика: проблемы реабилитации и развития» (Алушта, 2008); «25 Annual International Pittsburgh Coal Conference» (USA, 2008);

2 всеукраїнських: «Наука і техніка: перспективи ХХІ століття» (Дніпро, 2017); «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2012).

Публікації. Основні матеріали дисертації викладені у 48 друкованих працях, серед яких: 1 індивідуальна монографія та 1 колективна монографія, 28 статей у фахових журналах, з яких 12 статей – у наукових періодичних виданнях іноземних держав та публікації у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних; 1 – наукове відкриття; 7 – патенти України; 1 – патент іноземних країн; 9 – матеріали конференцій. Всі публікації містять результати безпосередньої роботи автора на окремих етапах досліджень і відображають основні положення та висновки дисертаційної роботи.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти основних розділів, загальних висновків, налічує 287 сторінок загального машинописного тексту, містить 51 таблиць, 41 рисунок, бібліографічний список з 274 джерел і 3 додатки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наведено загальну характеристику роботи: обґрунтовано актуальність теми, сформульовані мета та основні завдання роботи, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, висвітлено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів дисертації, а також її апробацію та структуру.

Розділ 1. Теоретичні засади використання ресурсозберігаючих технологій переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва.

Необхідність вирішення комплексу екологічних, технічних та економічних проблем виробництва і використання твердого вуглецевого палива в паливно-енергетичному і металургійному секторах економіки України обумовлює актуальність виробництва бездимного твердого палива. Аналіз наукових джерел, узагальнення досвіду функціонування коксохімічного виробництва та дослідження можливостей впровадження нових технологій переробки вуглецевої сировини довели, що диверсифікація коксохімічного виробництва в сучасних умовах може відбуватися на основі створення нових технологій виробництва бездимного твердого палива, в першу чергу з високолетючого, слабоспівного, низькосірчастого вугілля і відходів вуглезбагачення.

Розробка та впровадження технологій, заснованих на комплексному підході до організації технологічних процесів, та реалізація принципу енерго-хіміко-технологічної переробки вуглецевої сировини дозволить отримати новий продукт із новими споживчими якостями.

Показано, що виникла гостра необхідність створення комплексної глибокої переробки вугільної сировини, що передбачає впровадження нових технологій та організацію нових виробництв з отриманням кінцевих продуктів (газ, метанол, дизельне паливо, бензин та ін.). У разі використання на коксохімічному виробництві в якості сировини низькометаморфізованого вугілля, що має здатність до спікання, в процесі термічного піролізу воно перетворюється на високореакційний твердий залишок – бездимне тверде паливо, яке може бути сировиною для низькотемпературної газифікації. На підставі порівняльного аналізу технологій газифікації вуглецевої сировини доведена можливість отримання суміші чистих горючих газів при газифікації бездимного твердого палива із подальшим їх використанням в якості сировини для хімічного синтезу.

Створення ресурсозберігаючої технології комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва спрямовано на раціональне використання існуючих відходів. Узагальнення досвіду утилізації відходів коксохімічного виробництва свідчить, що найбільш перспективним напрямом їх утилізації є брикетування (часткове брикетування) вугільної шихти перед коксуванням з додаванням у якості зв'язуючої речовини рідких відходів.

Встановлено, що на формування структурного каркаса брикету впливають складні фізико-хімічні і структурно-реологічні процеси. Основні фактори, що мають істотну структуроутворюючу дію, систематизовано на групи за об'єктами (процесами) їх походження (рис.1).

Встановлено, що впровадженню технології вдування пиловугільного палива і скороченню витрат коксу перешкоджає недостатня його якість. Дослідження

показали, що з використанням української сировинної бази коксування неможливо досягти світових вимог до якості коксу $CRI < 30\%$ і $CSR > 60\%$. Для вирішення цієї проблеми пропонується новий спосіб покращення якості доменного коксу методом його позапічної обробки сполуками боратів, які в меншій кількості містять лужні метали, а в більшій – бор. В результаті на шматках коксу утворюється надійний захисний шар, що інгібує реакції вуглецю коксу з киснем і вуглекислим газом.



Рис. 1. Систематизація факторів формування структурного каркасу брикету

Розділ 2. Розробка ресурсозберігаючої технології комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва.

Розроблено концепцію та складові ресурсозберігаючої технології комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва. Принциповою особливістю пропонованої системи технологій є широкоспекторна диверсифікація діючого коксохімічного підприємства, в результаті якої виробничі потужності вуглекоксового блоку не будуть обмежуватися виробництвом тільки металургійного коксу задовільної якості, але й з'являються суттєві додаткові можливості:

- виробництва доменного коксу з якісними показниками на рівні світових стандартів;
- виробництва високоякісного бездимного твердого палива для енергетичних і побутових цілей;
- виробництва вугільних брикетів з одночасною утилізацією рідких відходів коксохімічного виробництва;
- виробництва синтез-газу як сировини для виробництва метанолу і далі рідкого моторного палива;
- вирішення проблем утилізації твердих відходів коксового виробництва та збагачення вугілля.

Пропонована комплексна технологія (рис. 2) буде гнучкою до різних економічних умов та змін ресурсної бази. Вибір і реалізація будь-якого її технологічного ланцюга є можливим як окремо, так і у сукупності з іншими технологічними ланцюгами.

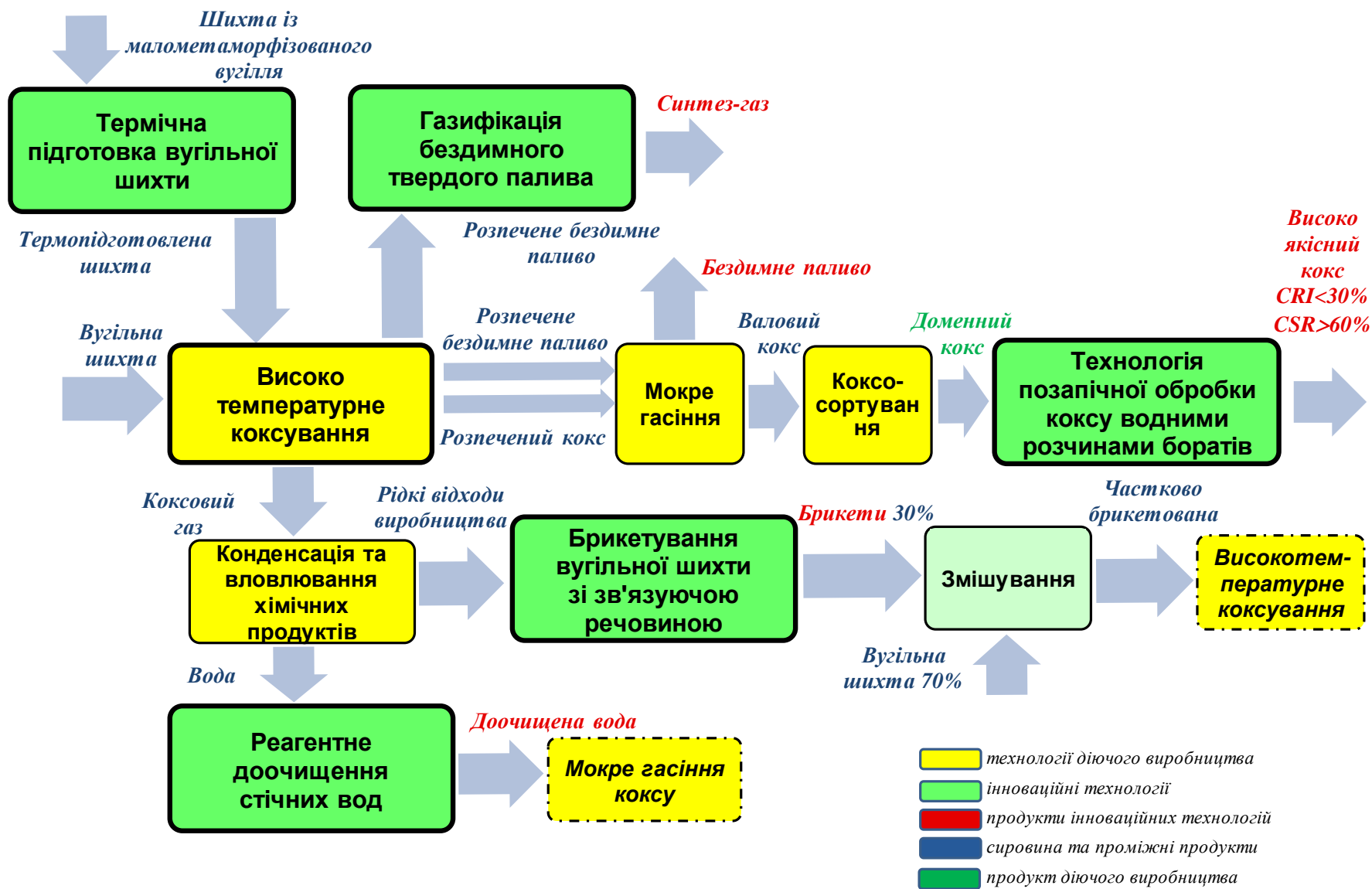
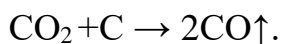


Рис. 2. Блок-схема ресурсозберігаючої технології комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва

Екологічна складова концепції є активною за будь-яких комбінацій реалізації запропонованої комплексної технології.

Розроблено технологію виробництва вуглецевого бездимного твердого палива, яка передбачає змішування відходів вуглезбагачення, що мають зольність 30-50%, у кількості 15-35% мас. і подрібненого газового вугілля (малометаморфізоване, низькосірчисте, фракція менше 3 мм) у кількості 65-85% мас. Енерго-хіміко-технологічну переробку вуглецевої суміші запропоновано здійснювати шляхом термічної обробки інертним теплоносієм до температури 150-250⁰С методом високошвидкісного нагрівання протягом 3-5 сек та їх високотемпературної обробки методом шарового коксування (до температури 750-1050⁰С). Це дозволить отримувати кускове вуглецеве паливо з вмістом кусків фракцій: більше 40 мм – 60%, від 25 до 40 мм – 22,5%, яке має однорідну міцну структуру, що не руйнується під впливом води, витримує більш високі механічні навантаження на розчавлювання, стирання, не руйнується при транспортуванні, не потребує зв'язуючої речовини та операцій брикетування. Використання цієї технології надасть можливість виготовляти бездимне тверде паливо з високою теплою згоряння та механічною міцністю, використовувати відходи вуглезбагачення та покращити екологічні показники по викидам у атмосферу.

Технологія використання бездимного твердого палива передбачає його газифікацію в газифікаторі зі стаціонарним шаром та парокисневим дуттям за умов низькотемпературного процесу для підвищення глибини переробки малометаморфізованого вугілля. Бездимне тверде паливо у розпеченому стані має бути завантажено в газифікатор після операцій коксування в коксових печах без попереднього охолодження. Водночас піролізний газ, отриманий від термічної деструкції, під час охолодження і конденсації високо- і низькокиплячих з'єднань необхідно спрямовувати на конверсію для отримання синтетичного газу. Газ, що буде отримано під час газифікації бездимного твердого палива, і газ, що буде отримано від конверсії летючих продуктів піролізу, необхідно змішувати для отримання синтетичного газу у співвідношенні H₂:CO=1:2,5, що є оптимальним для синтезу метанолу. Винесення стадії піролізу вугілля за межі газифікатору дозволить провести цю стадію без участі кисню в апараті з високими теплотехнічними характеристиками. В газифікатор через шар розпеченого бездимного твердого палива подається суміш водяної пари та кисню, нагрітих до 700-850⁰С. У нижній частині шару розпеченого бездимного твердого палива є вільний кисень, тому основною хімічною реакцією буде реакція горіння вуглецю бездимного твердого палива, під час якої утворюється CO₂, що міститься в значній кількості у нижній частині шару розпеченого бездимного твердого палива. Двоокис вуглецю в окислювальній зоні прямує уверх і відновлюється розжареним вуглецем бездимного твердого палива за реакцією:



Окислювальна та відновлювальні зони об'єднані у зону газифікації. Вміст кисню в суміші становить 30%. Вміст відновних газів, що виходять з колектору пристрою, складає: оксид вуглецю – 65%, водень – 33%, метан – 0,3%. Температура газу на виході з газифікатора становить 950⁰С. Нижча теплота згоряння генераторного газу – 11770 кДж/м³, витрати водяної пари на 1 м³ отриманого відновного газу – 0,620 кг, витрати технічного кисню (в перерахунку на концентрацію 98%) – 0,150 кг. Середня питома продуктивність газифікатора становить 1500 м³/м²-год. Коефіцієнт корисної дії досягає 92%. Практичний склад газу дорівнює теоретичному внаслідок відсутності зони сухої перегонки. Визначено, що подача розпеченого твердого палива з батареї на газифікацію без гасіння забезпечує його економію до 12%. Викиди в атмосферу, які супроводжують гасіння, відсутні.

Технологія утилізації відходів коксохімічного виробництва ґрунтується на використанні рідких вуглецьвмісних відходів як зв'язуючої речовини в процесі брикетування. В умовах діючого виробництва досліджено фізико-хімічні характеристики рідких відходів, що містять вуглець: фуси, кисла смолка сульфатного і бензольного відділень та полімери (табл. 1).

Таблиця 1. Характеристика рідких відходів, що містять вуглець

Показники		Відходи коксохімічного виробництва			Зв'язуюча речовина з нафтової фракції
		фуси	кисла смолка	полімери	
Вміст води, %		10,0	19,5	–	1,0
рН розчину		7-8	1-2	–	–
Фракційний склад, %	<170 ⁰ С	0,9	0,6	4,0	1,5
	170-270 ⁰ С	11,5	9,5	11,0	15,5
	270-300 ⁰ С	14,0	18,4	30,0	10,0
	>300 ⁰ С	73,6	71,5	55,0	75,0
Температура розм'якшення залишку t _к >300 ⁰ С, ⁰ С		40-45	45-50	40-45	65
Вміст твердого залишку, %		55	0,1	0,6	–
Щільність, г/см ³		1,30	1,15	1,10	1,20
Елементний склад, %	С	88,6	75,9	86,6	–
	Н	5,5	4,9	5,3	–
	О+Н	4,4	14,5	4,0	–
	S	1,5	4,7	4,1	–

Для брикетування були використані шихта і вугілля ПрАТ «Макіївкокс» (табл. 2). Марочний склад вугільної шихти: Г–28%, ГЖ–20%, Ж–28%, СС–14%, К–10%. Дослідження здійснювалося у лабораторних умовах ДВНЗ «ДонНТУ», Центральної заводської лабораторії ПрАТ «Макіївкокс», а також із використанням промислово-дослідної установки брикетування вугілля та шихт ПрАТ «Макіївкокс».

Таблиця 2. Характеристика шихти, вугілля та коксу

Шихта, вугілля (підприємство)	Технічний аналіз, %					Помол, мм			Фракція для брикету- вання, мм
	W^r	A^d	S_t^d	V^d	V^{daf}	+6	6-3	3-0	
Шихта <i>ПрАТ «Макіївкокс»</i>	9,9	7,8	1,34	31,2	33,9	21	18	62	3-0
Вугілля марки Г <i>ШУ «Заречна»</i>	9,9	7,5	1,45	34,4	37,2	–	–	–	3-0
Вугілля марки СС	12,1	6,4	0,44	24,3	25,9	–	–	–	3-0
Вугілля марки К <i>ШУ «Покровське»</i>	8,2	7,9	0,75	27,1	29,5	–	–	–	3-0
Кокс (відсів) <i>ПрАТ «Макіївкокс»</i>	12,0	13,1	–	2,7	3,1	34	17	49	2-0

Брикетування шихти і вугілля у лабораторних умовах здійснювалося на механічному і гідравлічному пресах. На механічному пресі використовувалася матриця для отримання брикету циліндричної форми діаметром 16,3 мм, площею поперечного перерізу 209 мм² і висотою 24-31 мм. Маса брикету становила 6-7,5 г. На гідравлічному пресі використовувалася матриця діаметром 22 мм, площею поперечного перерізу 380 мм², висотою 18-25 мм. Маса виготовлених брикетів становила 9-11 г, діаметр поршня пресу – 57 мм, площа поршня – 2550 мм². Брикетування у виробничих умовах здійснювалося за допомогою екструдера. Циліндричні брикети мали діаметри 30, 50, 60, 70, 120 мм і довжину від 100 до 1500 мм.

У результаті лабораторних досліджень були отримані показники міцності брикетів за різних значень тиску та складу сировини для їх формування (табл. 3). Найбільша міцність брикетів зі зв'язуючою речовиною з відходів коксохімічного виробництва (кисла смола) становила $7,1 \cdot 10^5$ Па.

Міцність брикетів після брикетування в меншій мірі залежить від збільшення кількості зв'язуючої речовини в суміші ніж брикетів, витриманих при кімнатній температурі протягом 24 год (рис. 3). Залежність міцності брикетів від тиску носить екстремальний характер з максимумом при тиску $350-450 \cdot 10^5$ Па. За умови тиску $500 \cdot 10^5$ Па і вище не відбулося підвищення міцності брикетів, а в більшості дослідів спостерігалось її зниження.

Для визначення часу остаточного структурування суміші вугільної шихти та зв'язуючої речовини після брикетування було проведено дослідження залежності міцності брикетів від часу їх просушування при температурах 100⁰С і 160⁰С (табл. 4). Для випробування були відібрані брикети зі суміші вугільної шихти (90%) і кислої смоли (10%), а також зі суміші вугільної шихти (90%) і комплексної зв'язуючої речовини, яка була сформована зі суміші 67% фусів, 30% кислої смоли та 3% полімерів.

Таким чином, за допомогою часткового брикетування шихти коксування з рідкими відходами коксохімічного виробництва як зв'язуючої речовини і подальшим їх введенням у шихту для коксування ці відходи можна утилізувати безпосередньо на коксохімічному підприємстві.

Таблиця 3. Міцність брикетів, отриманих за різного складу суміші та умов брикетування

Компоненти суміші для брикетування	Склад суміші для брикетування, %	Тиск брикетування, 10^5 Па									
		150		250		350		450		500	
		Міцність брикетів, 10^5 Па									
		1*	2**	1	2	1	2	1	2	1	2
Шихта/кисла смолка	90/10	3,9	5,5	5,0	7,1	6,7	7,6	6,9	7,3	7,1	8,5
Шихта/полімери	85/15	1,5	2,0	1,8	2,0	1,8	2,0	1,6	2,0	1,5	2,0
Шихта/фуси	90/10	3,5	5,0	3,9	6,1	4,1	6,8	5,9	7,0	5,8	7,4
Шихта/відходи нафталіну	85/15	2,8	3,5	4,0	4,3	4,4	5,3	5,4	5,5	5,0	5,4
Шихта/кисла смолка/полімери	85/7,5/7,5	2,5	2,9	3,3	3,5	3,4	3,6	3,5	3,8	3,4	3,7
Шихта/кислая смолка, фуси, полімери	90/10	3,2	4,1	4,4	5,9	5,0	6,4	5,3	6,7	5,4	6,8
Вугілля марок Г та СС/кисла смолка	85/15	6,6	13,0	7,6	13,5	8,6	14,5	9,0	14,6	8,6	13,6
Вугілля марки СС/кисла смолка	85/15	4,0	7,3	6,4	9,8	7,3	10,9	7,4	11,0	7,3	10,3
Вугілля марки СС/фуси	90/10	2,3	4,5	3,1	5,2	3,1	6,0	3,5	6,3	3,4	6,1
Вугілля марки К/відходи нафталіну	90/10	2,9	3,4	4,4	4,6	5,0	4,9	5,5	5,5	5,5	5,5
Вугілля марки К/фуси	90/10	3,8	5,0	4,4	6,4	3,5	5,4	4,0	5,3	4,5	5,5
Шихта / кисла смолка	92/8	2,2	3,4	2,6	3,9	3,0	4,2	3,1	4,3	3,0	4,3
Шихта /кисла смолка	90/10	3,9	5,5	5,0	7,1	6,7	7,6	6,9	7,3	7,1	8,5
Шихта/кисла смолка	85/15	5,2	7,9	6,0	8,5	7,5	8,9	7,7	9,9	7,6	9,7
Шихта/кисла смолка	82/18	5,8	8,9	6,4	9,9	7,6	10,6	7,5	11,5	6,8	10,5
Шихта/фуси	85/15	4,0	6,5	4,6	7,1	6,0	7,5	6,2	7,8	5,9	7,6
Шихта/фуси	90/10	3,5	5,0	3,9	6,0	4,1	6,8	5,9	7,8	5,8	7,6

1* – міцність брикетів, отриманих після технологічного процесу формування

2** – міцність брикетів після 24 годин витримки при температурі 20°C

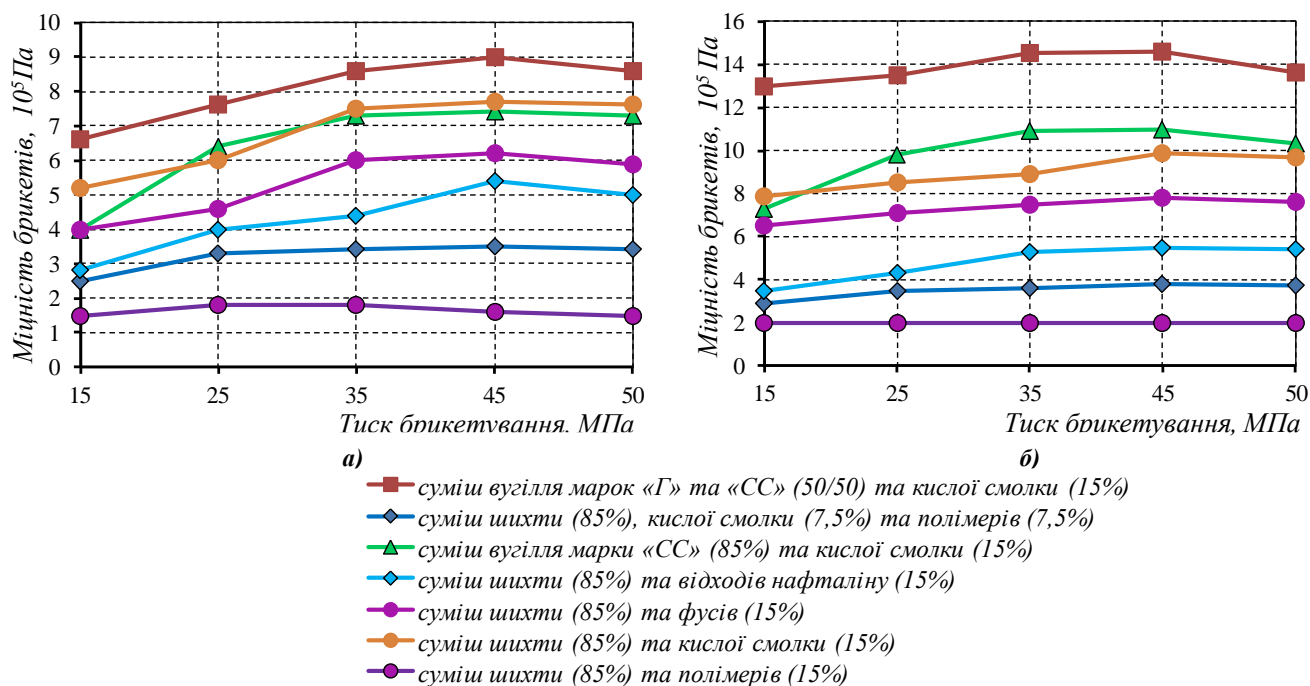


Рис. 3. Залежність міцності брикетів після брикетування (а) і добової витримки при температурі 20°C (б) від тиску брикетування при додаванні до брикетованої суміші 15% зв'язуючої речовини

Таблиця 4. Залежність міцності брикетів із різним складом суміші брикетування від часу їх просушування в умовах підвищеної температури

Час просушування брикету, хв.	Тиск формування брикетів, 10 ⁵ Па					
	150			250		
	просушування брикетів при 100°C			просушування брикетів при 160°C		
	міцність брикетів, 10 ⁵ Па			міцність брикетів, 10 ⁵ Па		
склад суміші брикетування: 90% шихти і 10% кислій смолки						
без просушування	3,6	4,0	5,7	3,6	4,0	5,7
15	4,6	5,8	7,1	10,0	11,0	10,5
30	8,0	8,3	8,8	20,0	21,0	20,5
45	10,0	12,8	13,8	20,0	20,3	20,7
60	15,8	16,5	17,8	—	—	—
склад суміші брикетування: 90% шихти і 10% комплексної зв'язуючої речовини (67% фусів, 30% кислій смолки, 3% полімерів)						
без просушування	3,2	4,4	5,0	3,2	4,4	5,0
15	4,8	5,4	7,1	10,0	10,3	12,8
30	7,8	9,5	10,3	12,8	14,8	17,8
45	8,3	10,3	10,5	13,3	17,3	18,0
60	11,3	12,8	15,5	—	—	—

Технологія позапічної обробки коксу спрямована на суттєве покращення якісних показників доменного коксу CRI та CSR, у якій новим є те, що пропонується використовувати водний розчин пентаборату калію (KB₅O₈) у кількості, що забезпечує вміст сухого пентаборату в коксі 0,09 - 0,68 мас. %. Це з'єднання бору у складі містить вдвічі менше лужного металу та в 1,3 раза більше містять бор, ніж у тетрабораті.

Позитивна дія пентаборату на поліпшення якісних показників CSR і CRI обумовлена зниженням індексу основності золи за рахунок зменшення вмісту лужного металу. У разі потрапляння розчину пентаборату на поверхню шматка коксу відбувається його покриття шаром з молекул пентаборату, які втримуються на поверхні за рахунок сил адгезії. Частина розчину пентаборату проникає у щілини й пори шматка коксу та покриває їх поверхню молекулами пентаборату. Шар молекул пентаборату перекриває доступ окислювального і відновного газів до поверхні коксу й дезактивує кокс при температурі, нижче за температуру плавлення пентаборату. Це підтверджують дослідження із застосуванням низькотемпературного адсорбційно-десорбційного методу аналізу поверхні пористого тіла коксу. Для необробленого коксу вони становлять: $S_{BET} = 1,695 \text{ м}^2/\text{Г}$ – питома поверхня пор; $V_{\Sigma} = 0,021 \text{ см}^3/\text{Г}$ – сумарний об’єм пор; $V_{mi} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Г}$ – об’єм мікропор; $V_{me} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{Г}$ – об’єм мезапор; $V_{ma} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{Г}$ – об’єм макропор. Для коксу, обробленого розчином тетраборату натрію, ці параметри становлять: $S_{BET} = 0,743 \text{ м}^2/\text{Г}$; $V_{\Sigma} = 0,0086 \text{ см}^3/\text{Г}$; $V_{mi} = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$; $V_{me} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{Г}$; $V_{ma} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{Г}$. Для коксу, обробленого розчином пентаборату калію, ці параметри становлять: $S_{BET} = 0,563 \text{ м}^2/\text{Г}$; $V_{\Sigma} = 0,0026 \text{ см}^3/\text{Г}$; $V_{mi} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$; $V_{me} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{Г}$; $V_{ma} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{Г}$. В коксі, який оброблено розчином пентаборату калію, об’єм пор у 8 разів менше, ніж у вихідному, і в 3,3 рази менше, ніж у коксі, який оброблено розчином тетраборату натрію.

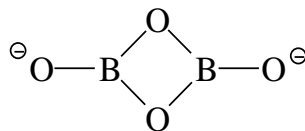
Водночас при температурах плавлення борати підлягають так званому боратному перегрупуванню, у результаті якого можливим є утворення відповідного метаборату і оксиду бору з молекул пентаборатів:



При цьому метаборат також іонізується за схемою:



Катіони калію можуть проникати в міжшаровий простір кристаліту коксу й там залишатися (процес інтерполяції). Дімерний аніон $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ утворює цикли, тобто має циклічну будову:



Аніон $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$, потрапивши на поверхню кристаліту коксу, утримується на ньому міжмолекулярними силами, обумовленими перекриттям Р-орбіталей бору з відповідними Р-орбіталами вуглецю, що сприяє сильній донорно-акцепторній взаємодії між атомами бору і вуглецю. Перебуваючи на поверхні кристаліту коксу, аніони $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ міцно утримуються на ньому, створюючи захисну плівку, яка перешкоджає проникненню і взаємодії газоподібних окиснювачів та відновників з вуглецем коксу. Проходження хімічної реакції між вуглецем кристаліту коксу і сполуками бору, які утворюються під час боратного перегрупування, підтверджується рентгено-структурним аналізом. Параметри кристалітів вихідного коксу: $d_{002} = 0,356 \text{ нм}$, $La = 8,32 \text{ нм}$, $Lc = 4,01 \text{ нм}$, $n = 12,4$. Параметри кристалітів коксу, обробленого пентаборатом калію: $d_{002} = 0,350 \text{ нм}$, $La = 12,53 \text{ нм}$, $Lc =$

4,42 нм, $n = 14,5$. Додаткова кількість шарів у кристаліті коксу, обробленого пентаборатом калію, свідчить про шарову укладку аніонів оксиду бору на поверхні кристаліту. Зчеплення борного шару з кристалітом коксу є таким сильним, що рентгено-структурний аналіз сприймає його як структурну одиницю кристаліту.

В промислових умовах здійснено порівняльне дослідження різних методів обробки коксу розчинами неорганічних сполук (табл. 5).

Таблиця 5. Якісні показники доменного коксу, обробленого водними розчинами боратів, за різними способами нанесення захисного покриття

Спо-сіб	Розчин для покриття	Форсунка коміркова	Місце обробки доменного коксу	Показники якості доменного коксу, %		
				CRI	CSR	
–	без обробки	–	–	34,0	50,0	
а)	тетраборату натрію	без вкладиша і сітки	у вагоні	31,0	53,0	
	пентаборату калію			30,0	55,0	
б)	тетраборату натрію	із вкладишем та сіткою	у вагоні	29,5	54,5	
	пентаборату калію			28,0	57,5	
	тетраборату натрію	без вкладиша та сітки	перед коксортуванням	32,0	53,5	
	пентаборату калію			29,5	56,5	
	тетраборату натрію	із вкладишем та сіткою		29,8	54,8	
	пентаборату калію			27,5	54,0	
	тетраборату натрію	без вкладиша та сітки	при пересипанні з транспортерів	29,1	55,4	
	пентаборату калію			29,6	55,9	
	тетраборату натрію	без вкладиша та сітки	в бункері	29,0	55,5	
	пентаборату калію			27,9	56,0	
	в)	тетраборату натрію	із вкладишем та сіткою	при пересипанні з транспортерів	25,9	59,8
		пентаборату калію			25,1	61,9
тетраборату натрію		із вкладишем та сіткою	в бункері	25,8	59,5	
пентаборату калію				25,0	62,0	

Нанесення захисного покриття на шматки доменного коксу проводилося трьома способами:

а) за технологією обробки безпосередньо у вагоні з використанням коміркової форсунки без вкладиша і сітки;

б) за технологією обробки з варіюванням місця нанесення та з використанням коміркової форсунки;

в) за технологією обробки у разі пересипання з транспортера на транспортер або у бункері з використанням коміркової форсунки з вкладишем і сіткою.

Розділ 3. Науково-теоретичні основи обґрунтування комплексної енергохіміко-технологічної переробки вугілля. На підставі досліджень кінетики взаємодії паливних частинок із газом-реагентом були отримані залежності швидкості взаємодії від ступеня конверсії вуглецевої речовини в ізотермічних умовах ($R_m=f(X)$, $T=const$) та від температури ($R_m=f(T)$). Дослідження проводились в лабораторних умовах в диференційному імпульсному реакторі в режимах,

близьких до ідеального витіснення по газовій фазі та ідеального змішування по твердій фазі. В результаті досліджень динаміки горіння паливних частинок у повітряному середовищі при атмосферному (і підвищеному до 2 МПа) тиску при температурах до 1200°C були отримані залежності температури всередині реактору від часу горіння паливних частинок.

Для досліджень були використані зразки енергетичного вугілля: антрациту, пісного вугілля, газового вугілля і бездимного твердого палива (табл. 6).

Таблиця 6. Технічний та елементний аналіз досліджуваних видів твердого палива

Види твердого палива	Технічний аналіз			
	W ^a , %	V ^{daf} , %	A ^d , %	S ^d , %
Антрацит	2,3	2,0	4,39	0,75
Пісне вугілля	1,8	11,1	10,90	1,54
Газове вугілля	3,3	41,6	6,20	0,46
Бездимне тверде паливо	1,9	2,7	11,80	0,74
Види твердого палива	Елементний аналіз			
	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	N ^{daf} , %	O ^{daf} , %
Антрацит	96,27	2,20	0,92	0,61
Пісне вугілля	91,00	3,98	2,28	2,74
Газове вугілля	81,62	5,95	1,61	10,82
Бездимне тверде паливо	97,89	0,68	0,73	0,70

Кінетичні експерименти по визначенню залежності швидкості взаємодії паливних частинок з киснем повітря при постійній температурі (T=560°C) були здійснені на зразках масою близько 0,1 г із частинками палива діаметром 0,1-0,16 мм (0,4-0,63 мм). Загальні витрати газу-реагенту через реактор становили 1,2-1,6 л/хв. при атмосферному тиску.

Швидкість вигорання газового вугілля (рис. 4а) змінюється по ходу конверсії зразка: проходить через максимальне значення ($R_{m0} \cong 4,8 \cdot 10^{-3}$, 1/с) в ділянці ступеня конверсії (X=20%) і знижується на її завершальній стадії. Швидкість вигорання газового вугілля в кілька разів перевищує швидкість вигорання як пісного вугілля, так і антрациту в усьому діапазоні зміни ступеня конверсії зразків і характеризується найбільшою реакційною здатністю (швидкістю горіння). Максимальний ступінь конверсії становив 92%.

Швидкість вигорання антрациту (рис. 4б, крива 1) має екстремальний характер і змінюється по ходу конверсії зразка: підвищується до максимального значення ($R_{m0} \cong 4 \cdot 10^{-4}$, 1/с при X=25-40%) і знижується на завершальній стадії вигорання. Максимальний ступінь конверсії становив 80-82%. Залежність швидкості вигорання пісного вугілля від ступеня конверсії (рис. 4б, крива 2) є нестационарною по ходу конверсії: максимальне значення ($R_{m0} \cong 7,4 \cdot 10^{-4}$, 1/с) спостерігається на початку кривої конверсії (X=3-5%), а на завершальному етапі вигорання – монотонно зменшується. Швидкість вигорання пісного вугілля в усьому діапазоні зміни ступеня конверсії зразка є вищою за швидкість вигорання антрациту. Максимальний ступінь конверсії становив 90-92%.

Залежність швидкості взаємодії бездимного твердого палива з киснем повітря від ступеня конверсії (рис. 4б, крива 3) проходить через максимальне значення (R_{m0}

$\cong 4,2 \cdot 10^{-4}$ 1/с) на самому початку кривої конверсії ($X=6-8\%$), а потім монотонно зменшується на завершальному етапі вигорання. Швидкість вигорання бездимного твердого палива на початковій ділянці конверсії перевищує швидкість вигорання антрациту, водночас вона знижується по ходу конверсії скоріше за швидкість вигорання газового і пісного вугілля. Залежність швидкості вигорання бездимного твердого палива носить проміжний характер і характеризується низькою реакційною здатністю. Максимальний ступінь конверсії бездимного твердого палива становив 33-35%, що пояснюється значною дезактивацією активної поверхні вугілля в процесі попередньої високотемпературної карбонізації.

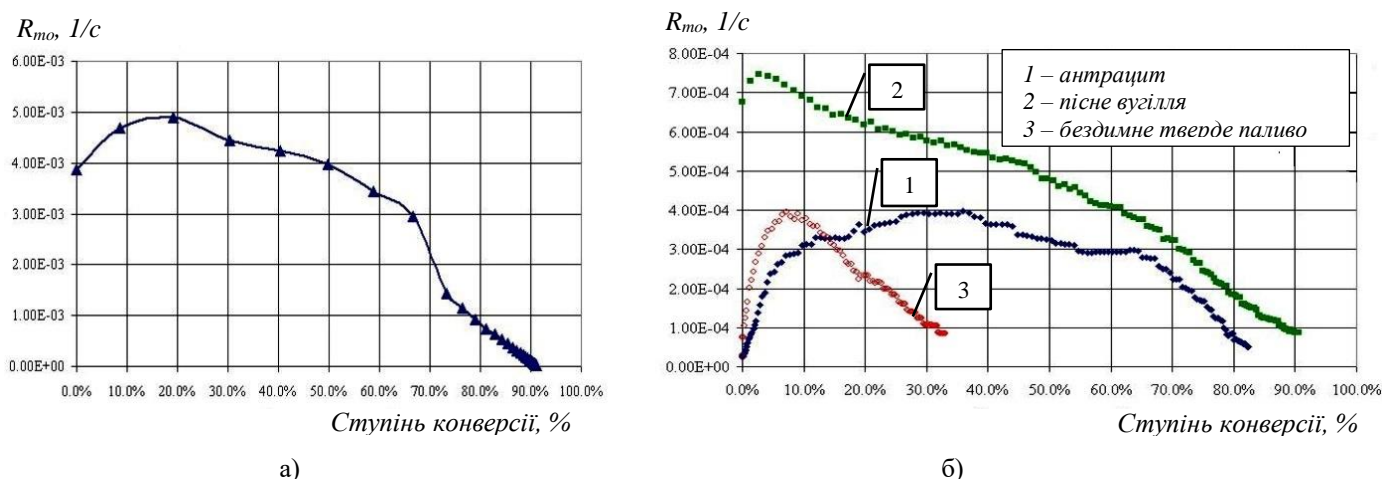


Рис. 4. Залежність швидкості взаємодії газового вугілля (а) та антрациту, пісного вугілля та бездимного твердого палива (б) з киснем повітря від ступеня конверсії

Експериментальні дослідження динаміки вигорання моделюють природні умови вигорання паливних частинок в котельній камері. Температурні криві дозволяють аналізувати рівень максимального тепловиділення, повного часу вигорання і реакційної здатності твердого палива. Дослідження здійснювалось для паливних частинок $d=0,1-0,16$ мм (0,4-0,63 мм). Маса досліджуваного зразка в усіх експериментах підтримувалася постійною ($\cong 1$ г). Лінійна швидкість газового потоку становила 0,38 м/с з урахуванням запобігання виносу паливних частинок мінімального розміру з реактора ($T=900^{\circ}\text{C}$, $P=0,1$ МПа).

При вигоранні зразка антрациту відбувається різка зміна характеру тепловиділення в реакторі і збільшення температури – від початкової (близько 860°C) до $945-950^{\circ}\text{C}$. Температурна крива 1 (рис. 5) не містить початкової ділянки, характерної для виходу і вигорання летких речовин. Ефективний час вигорання частинок антрациту для високих температур (860°C) становить $\cong 490$ с і є найбільшим з усіх досліджуваних видів палива.

Особливістю кривої вигорання частинок пісного вугілля (рис. 5, крива 2) є наявність двох екстремальних ділянок. Перша ділянка з максимумом відповідає вигоранню летких речовин протягом незначного інтервалу часу. Друга ділянка відповідає вигоранню коксового залишку у більш тривалому інтервалі. Час вигорання частинок пісного вугілля для заданих умов становив $\cong 425$ с.

Для газового вугілля залежність (рис. 5, крива 3) характеризується наявністю двох характерних піків: перший з них є нетривалим і відповідає вигоранню летких

речовин. Другий, більш тривалий, відповідає вигоранню коксозольного залишку. Час вигорання частинок газового вугілля був найменшим і становив ≈ 280 с.

Динамічна крива вигорання дискретних проб бездимного твердого палива (рис. 5, крива 4) не містить піку, відповідного виходу і вигоранню летких речовин, незважаючи на те, що паливо отримано з газового вугілля з великою кількістю летких речовин ($V_{daf}=41,6\%$ об.). Час вигорання частинок бездимного твердого палива становив ≈ 400 с.

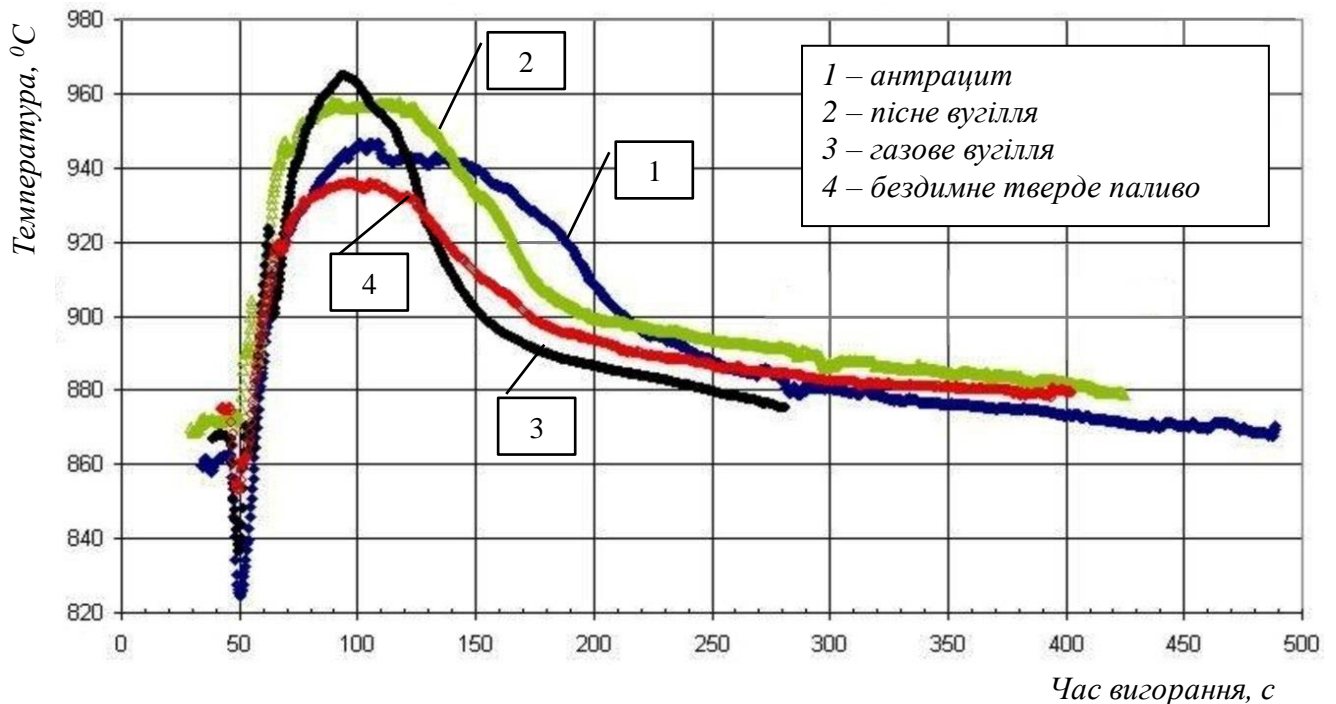


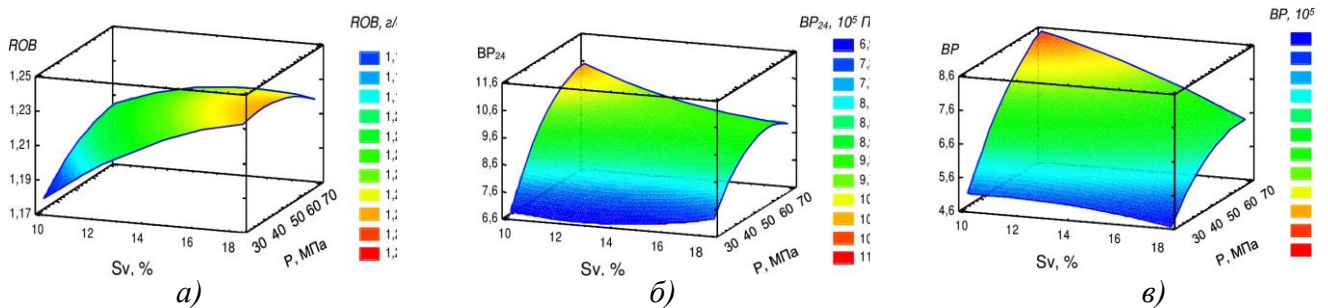
Рис. 5. Динаміка вигорання зразка часток антрациту, пісного вугілля, газового вугілля та бездимного твердого палива

З метою розробки математичної моделі впливу часткового брикетування вугільної шихти з рідкими відходами коксохімічного виробництва на структурну міцність коксу проведено дослідження закономірностей процесу із застосуванням багатокомпонентної зв'язуючої речовини у складі: фуси – 67%, кисла смолка – 30%, полімери – 3%. На підставі попередніх досліджень обрано інтервали варіювання двох основних впливових факторів: для тиску брикетування – 30-70 МПа; для частки зв'язуючої речовини у суміші, що брикетується – 10-18%. За вихідні фактори було обрано технологічні характеристики брикетів: щільність брикетів (ROB); міцність брикетів після брикетування (BP); міцність брикетів після 24 годин витримки (BP_{24}). Обробка результатів факторного експерименту за ортогональним центральним композиційним планом здійснена із використанням програмного пакету Statgraphics plus 5.1. Отримано рівняння регресії (табл. 7) та поверхні параметрів процесу брикетування при зміні тиску і кількості зв'язуючої речовини (рис. 6).

Для визначення можливості використання в технології часткового брикетування вугільної шихти комплексної зв'язуючої речовини з відходів коксохімічного виробництва було проведено низку лабораторних досліджень.

Таблиця 7. Рівняння регресії для розрахунку параметрів і характеристик брикетів за різних умов брикетування

Параметри	Рівняння регресії в кодованому вигляді
Щільність сформованих брикетів, г/см ³	$ROB = 0,929 + 0,0245 \cdot Sv + 0,0036 \cdot P - 0,0005 \cdot Sv^2 - 0,000128 \cdot Sv \cdot P - 1,625E-5 \cdot P^2$
Міцність брикетів, отриманих після технологічного процесу формування, 10 ⁵ Па	$BP = 2,874 + 0,358 \cdot Sv + 0,0269 \cdot P - 0,00938 \cdot Sv^2 - 0,000516 \cdot Sv \cdot P - 0,000131 \cdot P^2$
Міцність брикетів після 24 год витримки при кімнатній температурі, 10 ⁵ Па	$BP_{24} = 0,403 - 0,361 \cdot Sv + 0,040 \cdot P + 0,0208 \cdot Sv^2 - 0,00059 \cdot Sv \cdot P - 0,0000248 \cdot P^2$

Рис. 6. Залежності щільності брикетів (а), міцності брикетів після 24 год витримки при температурі 20⁰С (б) і міцності брикетів, отриманих після брикетування (в), від кількості зв'язуючої речовини і тиску брикетування

Інтервали варіювання основних впливових факторів: вміст комплексної зв'язуючої речовини (Sv) – 14-18%; тиск брикетування (P) – 30-70 МПа. За досліджувані показники якості коксу були обрані міцність і стиранність за копровим методом, а також міцність, визначену за методом ВУХІНа. В результаті планованого експерименту отримано рівняння регресії (табл. 8).

Таблиця 8. Рівняння регресії для показників якості коксу

Параметри	Рівняння регресії в натуральному вигляді
Опір дробленню (Pr), %	$Pr = 10,6685 + 5,46083 \cdot Sv + 0,0389 \cdot P - 0,197083 \cdot Sv^2 - 0,0075 \cdot Sv \cdot P + 0,00450417 \cdot P^2$
Стиранність (Is), %	$Is = 48,0372 - 3,19573 \cdot Sv + 0,145729 \cdot P + 0,118021 \cdot Sv^2 + 0,00503125 \cdot Sv \cdot P - 0,00162917 \cdot P^2$
Індекс міцності (PrV), %	$PrV = 14,5276 + 1,8826 \cdot Sv + 0,253256 \cdot P - 0,0336458 \cdot Sv^2 - 0,00129688 \cdot Sv \cdot P - 0,0002462 \cdot P^2$

На підставі рівнянь регресії за трьома показниками якості коксу було побудовано контурні криві (рис.7) та поверхні відгуків (рис. 8). У результаті канонічного аналізу рівнянь регресії встановлено, що основні показники якості коксу в факторному просторі є функціями відгуку, які мають геометричну інтерпретацію у вигляді несиметричного витягнутого сидла. Найбільша міцність

коксу за копровим методом (37,83%) досягається при вмісту 13,28% комплексної зв'язуючої речовини у суміші для брикетування і при тиску брикетування 30 МПа. Найменша стиранність коксу (31,31%) досягається при кількості зв'язуючої речовини 12,90% і тиску брикетування 30 МПа. Найбільш міцніший кокс за показниками, визначеними за методом ВУХІНа, має індекс міцності 61,15% при 18% комплексної зв'язуючої речовини та тиску брикетування 46,7 МПа.

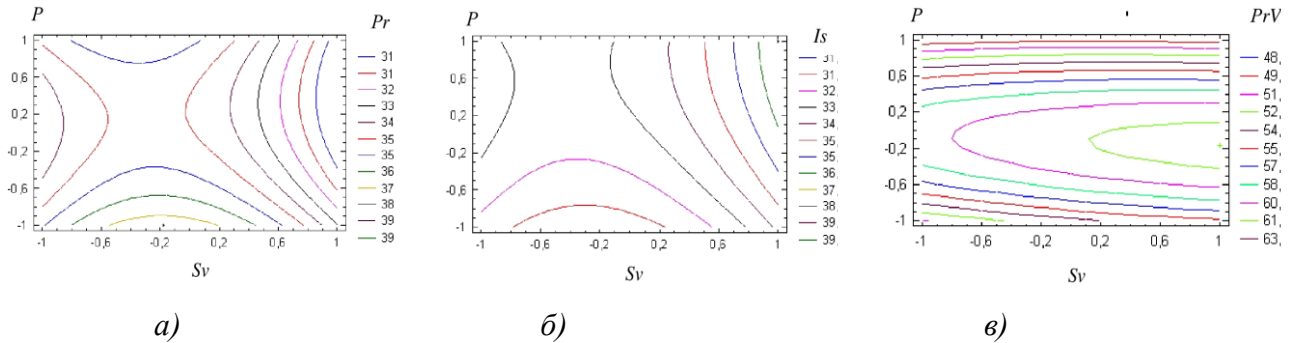


Рис. 7. Контурні криві для визначення опору дробленню коксу (а), стиранності коксу (б) та індексу міцності коксу (в)

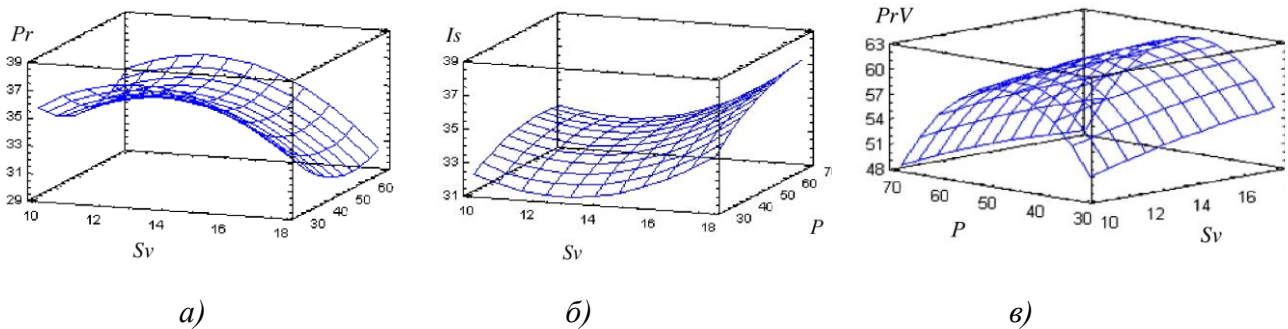


Рис. 8. Поверхні відгуків показників опору дробленню коксу (а), стиранності коксу (б), індексу міцності коксу (в)

Частково брикетована шихта є достатньо неоднорідною за щільністю, але всі отримані зразки коксу є однорідними за структурою та добре спеченими, мають характерну «гранітну» текстуру і мінімальну тріщинуватість. Практично всі пори зразків коксу є закритими. Візуально зразки коксу різняться тільки за кольором, блиском та кількістю тріщин.

У лабораторних і промислових умовах встановлено, що через певні проміжки часу відбувається позитивна динаміка показників якості доменного коксу CSR і CRI за умов його позапічної обробки розчином суміші пентаборату калію та поверхнево-активної речовини. Суттєвими ці значення стають через 2 доби, досягаючи максимуму через 10 діб з моменту обробки коксу (табл. 9). Аналіз динаміки показників свідчить про ідентичність характеру їх зміни: зменшення показника CRI і приріст показника CSR за однаковий проміжок часу, що підтверджує закономірність і взаємозалежність їх взаємозв'язку.

Внаслідок гідрофільності коксу до води частина крапель розчину стікає з поверхні коксу і не бере участь в утворенні «захисного шару». Пропонується в розчин борвмісних реагентів вводити неіоногенні поверхнево-активні речовини (ПАР).

Таблиця 9. Результати промислового експерименту обробки доменного коксу з подальшою витримкою протягом 2, 5 і 10 діб

Види проб	Номер проби коксу										Середнє значення показника
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	CRI, %										
Вихідна проба коксу	33,5	33,4	33,1	33,6	33,2	33,0	32,9	32,5	32,1	33,0	33,03
Проба коксу, що оброблена пентаборатом калія, підготовлена до аналізу після обробки	29,5	31,7	31,2	30,0	31,2	32,1	30	29,5	30,6	30,9	30,67
Проба коксу, що оброблена пентаборатом калія, підготовлена до аналізу після 2 діб витримки	29,1	28,1	30,7	29,2	30,0	28,4	28,3	27,5	28,6	29,9	28,98
Проба коксу, що оброблена пентаборатом калія, підготовлена до аналізу після 5 діб витримки	27,5	27,1	29,5	28,0	28,2	28,0	28,2	27,1	28,1	28,7	28,04
Проба коксу, що оброблена пентаборатом калія, підготовлена до аналізу після 10 діб витримки	25,4	26,5	28,1	27,9	27,4	27,0	27,2	26,3	27,2	26,5	26,95
Види проб	CSR, %										
Вихідна проба коксу	50,1	49,9	55,8	50,6	52,9	52,0	55,3	51,6	52,3	54,3	52,48
Проба коксу, що оброблена пентаборатом калія, підготовлена до аналізу після обробки	56,4	53,3	57,4	56,0	55,5	57,9	59,8	55,9	57,5	55,1	56,48
Проба коксу, що оброблена пентаборатом калія, підготовлена до аналізу після 2 діб витримки	58,1	58,3	58,6	57,7	56,0	58,6	60,5	57,8	58,4	58,3	58,23
Проба коксу, що оброблена пентаборатом калія, підготовлена до аналізу після 5 діб витримки	61,0	59,3	59,1	59,8	58,3	60,5	60,3	59,2	59,3	59,7	59,65
Проба коксу, що оброблена пентаборатом калія, підготовлена до аналізу після 10 діб витримки	63,6	60,7	60,2	62,1	60,4	61,1	60,5	61,4	59,9	62,3	61,12

Досліджено вплив ПАР марок ДБ і ОП-10 на ефективність позапічної обробки коксу. Більш доцільною ПАР визначено змочувач ДБ. Встановлено ефективну кількість ПАР у розчині, яка складає 0,1-0,2%, що забезпечує зниження показника CRI на 37% і приріст показника CSR на 47% (без урахування фактора «час витримки»).

Покращення результатів обробки коксу за часовою витримкою пояснюється фізико-хімічними процесами в пористих тілах при перенесенні рідин і компонентів розчинів. Часова витримка коксу дозволить борвмісним неорганічним речовинам, що наносяться у вигляді розчину на поверхню кускового коксу, проникати всередину мікропор, макропор і мікротріщин і утворювати захисний шар на поверхні, яка знову утворюється при дробленні.

У якості основного розглядається дифузійний процес перенесення компонентів розчину всередину пористого тіла доменного кускового коксу по макропорам і мікротріщинам. З урахуванням загальної пористості, що становить до 50% від загального об'єму кускового коксу, адсорбція борвмісних реагентів на внутрішній поверхні мікро- і макропор, мікротріщин протягом певного періоду часу дає більше 50% ефекту покращення якісних показників CSR і CRI.

Встановлено, що динаміка процесу інтеркаляції лужних металів у вуглецеву кристалічну структуру коксу обумовлює ефект сповільненості покращення показників CSR і CRI. Атоми вуглецю в кристалічній структурі коксу розташовуються в паралельних площинах, відстань між якими складає 3,35Å. Відсутність хімічного зв'язку між паралельними вуглецевими шарами в коксі уможливує впровадження моноатомних шарів різних речовин з утворенням так званих шаруватих, або ламінарних, з'єднань вуглецю. Лужні метали знаходяться в розчинах у вигляді іонів, наприклад K^+ , і взаємодіють з вуглецевою структурою коксу з утворенням шаруватої структури. Для натрію характерна мала ступінь впровадження в вуглецеву структуру, обумовлена в основному кінетичними причинами. Для калію, який знаходиться в розчині, в інтервалі температур 66-95⁰C характерною є реакція: $24C(тв) + K(ж) \rightarrow C_{24}K(тв)$ з теплою реакції, яка становить $-\Delta H=47,35$ кДж/моль. Здатність калію утворювати комплекси з вуглецем при низьких температурах і низькою швидкістю процесів проникнення іонів калію K^+ у вуглецеву структуру коксу пояснюється зменшенням їх концентрації на поверхні шматків коксу з плином часу і, відповідно, зменшенням реакційної здатності CRI і збільшенням післяреакційної міцності CSR коксу.

Аналіз рентгенівських спектрів свідчить, що в коксах, оброблених розчином KV_5O_8 з часовою витримкою, збільшується довжина полісполучених систем (L_a від 8,32 до 14,93 нм) для базової структурної одиниці коксу. Товщина пакета L_c збільшується з 4,01 до 5,09 нм, при цьому відповідно збільшується кількість шарів в пакеті (n) з 12,4 до 15,5 (табл. 10).

Потрапивши в пори коксу, молекули пентаборату калію покривають поверхню пор або повністю їх перекривають (особливо мікропори) і утримуються за рахунок адсорбційних сил. Молекули боратів є стійкими до дії окислювальних газів. Шар з молекул боратів на поверхні шматка коксу, а також в тріщинах і порах перешкоджає проникненню окислювальних газів CO_2 , O_2 та ін. у тіло шматка і

дезактивує (пригнічує) протікання реакції між вуглецем коксу і CO_2 навіть при високих температурах ($>1000^\circ\text{C}$).

Таблиця 10. Рентгеноструктурні параметри дослідних проб доменного коксу

Дослідна проба коксу	Рентгеноструктурні параметри						
	d_{002} , нм	$d_{\gamma 1}$, нм	$d_{\gamma 2}$, нм	$d_{\gamma 3}$, нм	L_a , нм	L_c , нм	N
Вихідний кокс	0,356	0,466	–	–	8,32	4,01	12,4
Кокс, оброблений розчином $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ без витримки у часі	0,349	0,439	0,483	0,712	11,00	4,24	13,5
Кокс, оброблений розчином KB_5O_8 без витримки у часі	0,350	0,426	0,488	0,692	12,53	4,42	14,5
Кокс, оброблений розчином $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ з 10 добовою витримкою	0,349	0,413	0,497	0,597	14,69	4,54	14,4
Кокс, оброблений розчином KB_5O_8 з 10 добовою витримкою	0,350	0,400	0,498	0,592	14,93	5,09	15,5

Питома поверхня коксу, що оброблена розчинами боратів, в 2,3 і 1,8 рази менше, ніж у вихідному коксі. Показник S_{mi} коксу, обробленого розчином $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, в 2,2 рази менше, і коксу, обробленого розчином KB_5O_8 , в 3,8 рази менше у порівнянні з вихідним коксом (табл.11). Питома поверхня S_{me} менше, відповідно, в 2,3 і 2,5 рази, а S_{ma} – в 2,3 і 20 разів.

Таблиця 11. Характеристика пористої структури досліджуваних зразків коксу

Параметри структури коксів	Дослідні зразки коксу*					
	1	2	3	4	5	6
S_{Σ} (ВЕТ) (1-80 нм), $\text{м}^2/\text{г}$	1,695	0,743	0,563	4,989	4,091	3,526
S_{mi} (DFT) (до 2 нм), $\text{м}^2/\text{г}$	0,0764	0,0353	0,0199	4,3701	3,1226	2,7321
S_{me} (ВЈН) (2 - 26 нм), $\text{м}^2/\text{г}$	1,319	0,577	0,528	0,463	0,534	0,825
S_{ma} (ВЈН) (26 - 160 нм), $\text{м}^2/\text{г}$	0,300	0,131	0,015	0,3156	0,135	0,013
V_{Σ} (ВЈН), $\text{см}^3/\text{г}$	0,0205	0,0086	0,0026	0,0123	0,0105	0,0052
V_{mi} (DFT), $\text{см}^3/\text{г}$	0,00008	0,00003	0,00002	0,00286	0,00215	0,00019
V_{me} (ВЈН), $\text{см}^3/\text{г}$	0,0081	0,0029	0,0017	0,0064	0,0054	0,0018
V_{ma} (ВЈН), $\text{см}^3/\text{г}$	0,0123	0,0053	0,001	0,0033	0,0029	0,001

*1 – вихідний кокс; 2 – кокс, який оброблено розчином $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 3 – кокс, який оброблено розчином KB_5O_8 ; 4 – залишок вихідного коксу після взаємодії з CO_2 на протязі 2 годин при $t=1100^\circ\text{C}$; 5 – залишок коксу, який оброблено розчином $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, після взаємодії з CO_2 на протязі 2 годин при $t=1100^\circ\text{C}$; 6 – залишок коксу, який оброблено розчином KB_5O_8 , після взаємодії з CO_2 на протязі 2 годин при $t=1100^\circ\text{C}$

Розділ 4. Практичне застосування ресурсозберігаючої технології комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля. Для дослідження технологічних властивостей бездимного твердого палива було виконано ряд випробувань на промисловому обладнанні підприємств різних галузей. Одним із напрямів можливого застосування твердого вуглецевого палива є виробництво феросплавів в електропечах. На підставі результатів дослідних плавок феросилікомарганцю з використанням високореакційного бездимного твердого палива в умовах Нікопольського та Стаханівського заводів феросплавів було отримано відповідні технологічні показники (табл.12).

Таблиця 12. Показники виплавки феросилікомарганцю із використанням високореакційного бездимного твердого палива

Показники	Варіанти плавок	
	базовий	дослідний
Марка MnC17 в печі №8 Нікопольського заводу феросплавів		
Питомі витрати сировини, кг/т:		
– марганцева сировина (48% Mn), у тому числі:	1667,4	1666,3
- агломерат марки В2	1372	1572
- агломерат марки В2П	269,7	–
- імпортна руда (Гана)	25,7	94,3
– кокс звичайний	440,9	–
– бездимне тверде паливо	–	424,3
– кварцити	393,9	389,5
– залізорудні окатиші	37,4	29,9
– вторинна марганцева сировина	247,7	244,5
– відходи	367,4	188,3
– відсів	60	62,3
Питомі витрати електроенергії, кВт·ч/т	4331,4	4289,5
Витяг марганцю в сплав, %	86,6	87,3
Вміст марганцю в шлаку, %	12,3	11,5
Марка ФС65 в печах №1 і №2 Стахановського заводу феросплавів		
Час роботи:		
– номінальний, діб	52,5	26
– гарячі простої, %	0,6	0,14
– фактичний, діб	52,21	25,86
Виробництво ФС65, т	3578,8	1881,14
Середній вміст кремнію, %	66,3	66,5
Активна потужність, кВт	20960	21146
Продуктивність, т/добу	68,2	72,7
Питомі витрати, т/т:		
– кварцити	1,517	1,511
– кокс звичайний	0,620	–
– бездимне тверде паливо	–	0,609
– газове вугілля	0,148	0,116
– сталева стружка	0,340	0,343
– скрап феросиліцію	0,058	0,048
– вапняк	0,014	0,115
Витрати електроенергії, кВт·ч/т	7338	6963
Витяг кремнію, %	92,1	92,5

Використання бездимного твердого палива з підвищеною реакційною здатністю сприяє поліпшенню техніко-економічних показників процесу. Під час проведення експерименту питома витрата кварциту і відновників у перерахунку на вуглець знизилася на 0,4% і 1,06% відповідно, а витрата електроенергії зменшилась на 375 кВт·год/т. У результаті промислових експериментів було встановлено оптимальні показники якості бездимного твердого палива, рекомендовані для феросплавних виробництв (табл. 13).

Таблиця 13. Рекомендовані показники якості бездимного твердого палива для феросплавного виробництва

Показники якості	Умовне позначення	Значення
Технічний аналіз:		
– зольність, %	A ^d	23,0
– вміст загальної сірки, %	S _t ^d	1,15
– вихід летких речовин, %	V ^{daf}	1,9
Гранулометричний склад: +80 –3 2,7%; 60-80 – 30,0%; 40-60 – 23,6%; 25-40 – 6,7%; <25 – 7,0%		
Міцність:		
– міцність коксу на дроблення, %	M ₂₅	81,3
– міцність коксу на стирання, %	M ₁₀	13,1
Структурна міцність	СП	85
Абразивна твердість, мг	АТ	120
Уявна густина, г/см ³	d _k	0,935
Дійсна густина, г/см ³	d _r	1,9301
Пористість, %	p ^d _r	51,6
Реакційна здатність за ГОСТ 10089-89, см ³ /г·с	K _m	1,67
Реакційна здатність коксу за ISO 18894, %	CRI, CSR	69,8; 30,1

Дослідно-промислові експерименти із бездимним твердим паливом проводилися також у котельні ВПС-2 шахтоуправління «Покровське» (шарові топки) і в котельні Ясинівського КХЗ (топки з пиловдувом). Було встановлено, що внаслідок більш інтенсивного процесу горіння бездимного твердого палива в зоні горіння розвиваються більш високі температури, що інтенсифікує процеси в промислових установках, наприклад, вироблення пара. Температура димових газів становила 160^oC замість 220-250^oC. Витрати палива знизилися більш ніж у 1,5 рази за умов зниження виносу золи. Кількість викидів в атмосферу по NO_x порівняно з кам'яним вугіллям знизилося в 2,3 рази, SO₂ – в 2,1 рази, CO – в 6,7 рази. Витрати бездимного твердого палива на 1т виробленої пари були вдвічі нижче порівняно з енергетичним вугіллям. Коефіцієнт корисної дії котла збільшився на 9% за рахунок зниження хімічного і механічного недопалу палива та втрат тепла з газами.

Розроблено рекомендації щодо показників якості бездимного твердого палива для котельних установок (табл.14) і для використання в технологіях газифікації, виробництва цукру, соди, цементу, при випалюванні вапняку (табл. 15). На підставі розроблених вимог Технічному комітету України по стандартизації ТК-92 «Вугілля та продукти його переробки» були видані вихідні дані для розробки технічних умов на бездимне вугільне тверде паливо, які були використані при складанні технічних умов ТУ У 10.1-23472138-240: 2007.

Дослідження можливостей використання рідких відходів коксохімічного виробництва як зв'язуючої речовини при брикетуванні вугілля або вугільної шихти проведено із використанням дослідно-промислової установки для виготовлення вугільних брикетів. Побудовано графічну залежність щільності брикетів від тиску брикетування на екструдері (рис. 9), розроблена методика вимірювання тиску брикетування.

Таблиця 14. Рекомендовані показники якості бездимного твердого палива для котельних установок

Показники	Значення	Метод контролю
Розмір шматків, мм	10-20	ДСТУ 4082
Зольність сухого палива A^d , %, не більше	15	ГОСТ 11022
Загальна волога робочого палива W^r , %, не більше	6	ГОСТ 11014
Вихід летких речовин сухого беззольного палива V^{daf} , %, не більше	3	ГОСТ 6382
Загальна сірка сухого палива S_t^d , %, не більше	1,0	ДСТУ 3528
Нижча теплота згорання робочого палива Q^r , МДж/кг, не менше	25,1	ISO 1928
Масова доля шматків розміром менш за нижню межу, %, не більше	10	ГОСТ 1916

Таблиця 15. Рекомендовані показники якості бездимного твердого палива для газифікації та різних виробництв

Показники	Значення для типу		Метод контролю
	ТБ 1	ТБ 2	
Розмір шматків, мм	6-100	6-100	ДСТУ 4082
Зольність сухого палива A^d , %, не більше	15	22	ГОСТ 11022
Загальна волога робочого палива W^r , %, не більше	6	10	ГОСТ 11014, ГОСТ 27314
Вихід летких речовин сухого беззольного палива V^{daf} , %, не більше	3	5	ГОСТ 6382
Загальна сірка сухого палива S_t^d , %, не більше	1,2	1,4	ДСТУ 3528
Нижча теплота згорання робочого палива Q^r , МДж/кг, не менше	25,142	21,713	ISO 1928
Масова доля шматків розміром менш за нижню межу, %, не більше	20	20	ГОСТ 1916

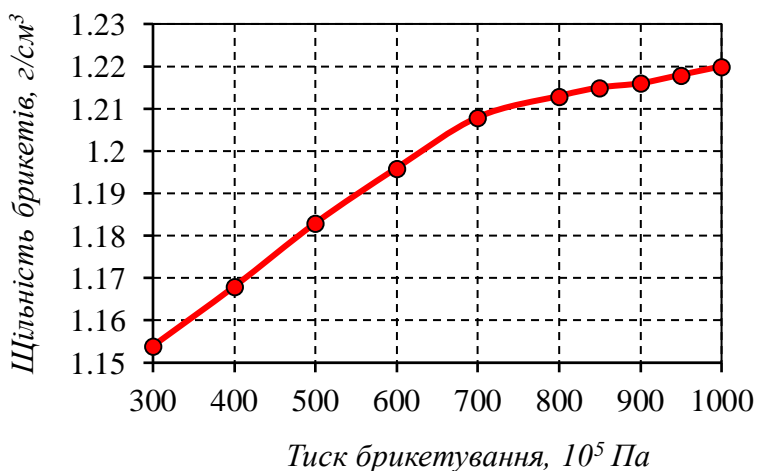


Рис. 9. Залежність щільності брикетів від тиску брикетування

Проведено дослідження і порівняльний аналіз продуктів термолізу брикетів (89% вугілля марки К + 11% фусів) і вугілля марки К. При термолізі брикетів вихід рідких продуктів був на 5,9% вище, ніж з вугілля марки К. Водночас відбувалося збільшення виходу легко киплячої фракції бензол-толуол-ксилол на 0,4% і газу на 15 м³/т. Вихід коксу знизився на 4,5%. У перерахунку на вугілля, що міститься в

брикетах, приріст виходу коксу за рахунок коксування фусів склав 3,6%. Тому

використання рідких відходів коксохімічного виробництва як зв'язуючої речовини в процесі брикетування вугільної шихти і подальше використання брикетів в процесі коксування призведе до збільшення цільових продуктів коксування. Досліджено склад газових сумішей, що утворюються в процесі термоліза при кінцевій температурі 900⁰С. Вміст водню в газовій суміші, що утворюється з брикетів, досягає 41,4%, а з вугілля – 28,6% (об'ємні).

Дослідження довели, що часткове брикетування шихти з використанням в якості зв'язуючої речовини рідких відходів коксохімічного підприємства в їх природному вигляді (без попередньої переробки) є доцільним виключно з метою їх утилізації. Доведено можливість заміни частки добреспікливого вугілля (20-30%) у складі вугільної шихти на слабоспікливе вугілля і неспікливі добавки.

Для визначення техніко-експлуатаційних параметрів технології позапічної обробки коксу було проведено серію промислових експериментів в умовах ПрАТ «Макіївкокс» (табл. 16).

Таблиця 16. Результати промислового експерименту з позапічної обробки коксу розчинами неорганічних речовин

Зразки коксу	Компоненти водного розчину для обробки коксу	Кількість борату, % (мас.)	Кількість поверхнево-активної речовини, % (мас.)	Показники якості коксу	
				CRI	CSR
1	без обробки	–	–	34,4	50,4
2	тетраборат калію і ДБ	0,09	0,0035	33,0	53,7
3	тетраборат калію і ДБ	0,09	0,0070	32,5	54,8
4	тетраборат калію і ДБ	0,25	0,0070	28,9	59,1
5	тетраборат калію і ДБ	0,68	0,0070	28,3	60,1
6	тетраборат натрію і ОП-10	0,25	0,0070	30,0	58,1
7	тетраборат натрію і ДБ	0,25	0,0070	28,4	59,8
8	тетраборат кальцію і ДБ	0,25	0,0070	31,3	56,3
9	пентаборат калію і ДБ	0,09	0,0035	30,3	58,0
10	пентаборат калію і ДБ	0,09	0,0070	28,5	59,9
11	пентаборат калію і ДБ	0,25	0,0070	24,9	65,7
12	пентаборат калію і ДБ	0,68	0,0070	22,3	69,8
13	пентаборат натрію і ОП-10	0,25	0,0070	26,0	63,8
14	пентаборат натрію і ДБ	0,25	0,0070	24,6	64,8
15	пентаборат натрію і ДБ	0,68	0,0070	24,2	65,3
16	пентаборат кальцію і ДБ	0,25	0,0070	28,0	62,1
17	пентаборат кальцію і ДБ	0,68	0,0070	27,0	63,4

Найбільше покращення якості коксу за показниками CSR і CRI спостерігається при обробці коксу пентаборатом калію (зразки 11 і 12). В результаті кореляційно-регресійного аналізу було отримано математичні залежності показників міцності та реакційної здатності від часу витримки обробленого коксу у вигляді поліноміальних рівнянь другого ступеня з коефіцієнтами кореляції $r^2=0,95$ (рис. 10).

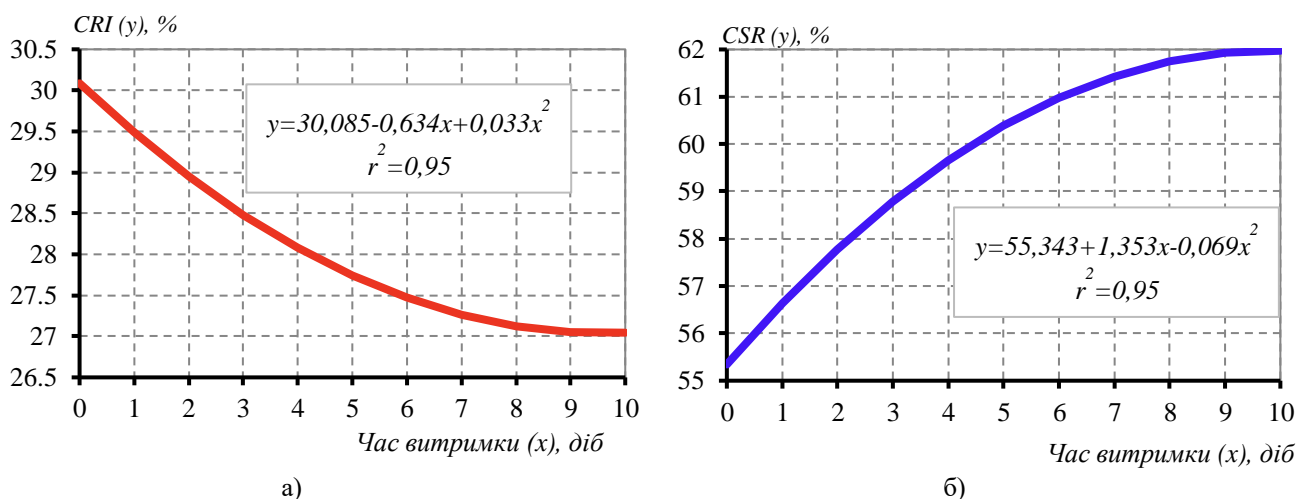


Рис. 10. Залежність реакційної здатності коксу (а) і післяреакційної міцності коксу (б) від часу витримки

Використання розробленої технології позапічної обробки коксу водним розчином пентаборату калію в суміші з поверхнево-активною речовиною та подальшою витримкою дозволяє покращити якість коксу з вихідними показниками CRI=34-36% та CSR=50-55% до величини показників, що відповідають кращим міжнародним стандартам: CRI $\leq 25-22\%$ і CSR $\geq 65-70\%$. За результатами лабораторних та промислових досліджень запропонованої технології розроблено технологічний регламент і технологічні схеми позапічної обробки доменного коксу водним розчином пентаборату калію.

Розділ 5. Оцінка економічної ефективності застосування ресурсозберігаючої технології комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля. На підставі результатів промислових експериментів зі спалюванням бездимного твердого палива в умовах котельні ВПС-2 шахтоуправління «Покровське» встановлено про суттєве зменшення викидів шкідливих речовин в атмосферу з димовими газами: діоксиду сірки – на 32,5%, оксиду азоту – на 50%, оксиду вуглецю – на 72%, пилу – на 32%, що дозволяє підприємству зменшити екологічний збір за забруднення навколишнього середовища за основними видами викидів на 41%. Доведено, що витрати на використання бездимного твердого палива в умовах котельні є нижчими на 18,4% порівняно з використанням вугілля марки ДГ внаслідок більш високого коефіцієнту корисної дії. Загальна сума економії річних витрат на використання палива склала 1,7 млн. грн, обсяг зменшення екологічного збору за забруднення навколишнього середовища – 18,3 тис. грн.

Розроблено бізнес-план за варіантами застосування технології газифікації бездимного твердого палива для умов діючого коксохімічного підприємства і для умов окремого хіміко-технологічного виробництва, в якому відсутнє обладнання для здійснення високотемпературного піролізу викопного вугілля. Здійснено економічну оцінку ефективності запропонованої технології газифікації бездимного твердого палива. Доведено, що найбільш доцільним є будівництво комплексу глибокої переробки вугілля в умовах діючого коксохімічного виробництва з потужністю існуючих коксових батарей по виробництву бездимного твердого

палива від 1 млн т на рік, що забезпечує ефективність використання фінансових ресурсів підприємства в межах прийнятного строку окупності (до 4 років).

Аналіз чутливості показників ефективності інвестиційного проекту будівництва комплексу глибокої переробки вугілля на діючому коксохімічному підприємстві здійснено з урахуванням можливих змін цін на продукцію комплексу, а також з урахуванням коливань обсягів виробництва. Прогнозування чистого дисконтованого доходу (NPV) здійснено за умов зміни цих показників, максимальне значення яких складає $\pm 5\%$. Розрахунки довели, що найбільший вплив на зміну NPV має зміна цін, яка спричиняє зміну NPV до $\pm 25\%$. Графічна залежність чистого дисконтованого доходу від трьох аналізованих параметрів підтверджує найбільшу чутливість показника до кон'юнктури ринку (рис. 11).

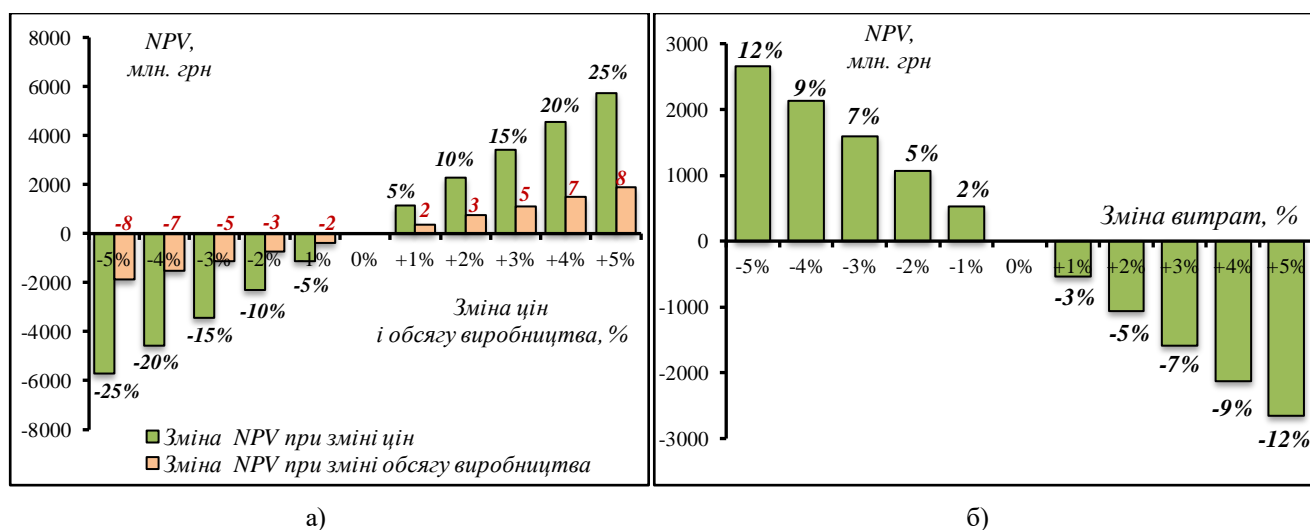


Рис. 11. Зміна NPV в залежності від зміни цін і обсягу виробництва (а) та обсягу витрат (б)

Доведено техніко-економічні переваги технології позапічної обробки коксу водним розчином пентаборату калію, головною з яких є її економічність, яка полягає у невеликих витратах на впровадження. Здійснено порівняльну оцінку загальних витрат на позапічну обробку доменного коксу водним розчином пентаборату калію (I варіант) та розчином тетраборату натрію (II варіант). Доведено, що було покращено якісні показники коксу за I варіантом: CRI зменшено на 4,2%, а CSR збільшено на 4,9%. В разі збільшення витрат на 46,54 грн/т за умов базової ціни коксу на рівні 8750 грн/т його ціна може бути підвищена на 3,2%, або 280 грн/т, а додатковий питомий прибуток підприємства при реалізації високоякісного коксу становитиме 233,46 грн/т. Розраховано загальний додатковий місячний прибуток від реалізації 90,7 тис. т коксу, який склав 21,2 млн. грн. Пропонована технологія може бути впроваджена без суттєвих інвестиційних витрат на будь-якому коксохімічному підприємстві без його докорінної реконструкції та модернізації.

ВИСНОВКИ

1. На підставі теоретичних, експериментальних та промислових досліджень вирішена важлива науково-технічна проблема, яка полягає у створенні ресурсозберігаючої технології енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля на

засадах екологічного підходу у складі технологій – виробництва бездимного твердого палива, газифікації бездимного твердого палива, підготовки вугільної шихти із використанням другорядних хімічних продуктів (відходів) коксохімічного виробництва, позапічної обробки коксу, яка дозволяє здійснити диверсифікацію коксохімічного виробництва без його докорінної реконструкції.

2. Обґрунтовано застосування вуглецьвміщуючої суміші у складі збагаченого низькосірчастого малометаморфізованого газового вугілля (65-85%) і шламів – відходів вуглезбагачення (15-35%, зольністю до 50%) у якості сировини для виробництва вуглецевого твердого бездимного палива. Розроблено новий спосіб отримання бездимного вуглецевого палива шляхом високотемпературного коксування (кінцева температура коксування становить 750-1050⁰С) попередньо термopідготовленої інертним теплоносієм до 200⁰С вугільної шихти.

3. Розроблені нові уявлення щодо кінетики та динаміки вигорання бездимного твердого палива, які полягають у здатності при спалюванні у середньотемпературній зоні (до 560⁰С) реагувати з киснем повітря на початковому етапі конверсії (X=6-8%) у кінетичній фазі з швидкістю, більш високою (максимальна питома швидкість горіння вуглецю $R_{m0} \cong 4,2 \cdot 10^{-4}$ 1/с) у порівнянні з високометаморфізованими паливами. Доведено, що у високотемпературній зоні (більше за 800⁰С) бездимне тверде паливо здатне переводити режим горіння до зовнішньодифузійної фази, що збільшує швидкість спалювання (час вигорання – 400 с) та інтенсифікує процеси в промислових енергетичних установках.

4. На підставі результатів промислових експериментів зі спалюванням бездимного твердого палива встановлено про суттєве зменшення викидів шкідливих речовин в атмосферу з димовими газами: діоксиду сірки – на 32,5%, оксиду азоту – на 50%, оксиду вуглецю – на 72%, пилу – на 32%, що дозволяє зменшити екологічний збір на 41%. Доведено, що витрати на використання бездимного твердого палива в умовах котельні є нижчими на 18,4% порівняно з використанням вугілля марки ДГ.

5. Розроблено новий спосіб отримання синтез-газу методом низькотемпературної газифікації розпеченого бездимного твердого палива, який дозволяє підвищити ККД газифікації до 92%, газифікувати будь-які види бездимного твердого палива незалежно від класу крупності та плавкості золи, знизити витрати кисню на його газифікацію, скоротити витрати палива, що газифікується, до 12%, ліквідувати викиди в атмосферу при гасінні коксу. Економічно доведено, що доцільним є впровадження комплексу глибокої переробки вугілля в умовах діючого коксохімічного виробництва з потужністю існуючих коксових батарей по виробництву бездимного твердого палива від 1 млн т на рік. Строк окупності інвестиційних витрат за різних умов реалізації запропонованої технології складає 3,2-4 роки.

6. На підставі розробленої математичної моделі вперше науково обґрунтовано технологічні умови реалізації процесу брикетування вугільної шихти з індивідуальною багатокомпонентною зв'язуючою речовиною, сформованою з рідкими вторинними продуктами (відходами) коксохімічного виробництва, що дає можливість прогнозувати міцність брикетів в залежності від умов брикетування.

7. Вперше експериментальними і промисловими дослідженнями встановлені параметри процесу брикетування: вологість вугілля (вугільної шихти), що брикетується, має бути менше 8%, кількість зв'язуючої речовини – 10-15%, температура змішування суміші вугілля та зв'язуючої речовини – 50-80°C, тиск пресування – 50-70 МПа, час структурування брикетів при 140-160°C – одна година або час витримки при 15-25°C – 3-5 діб. Використання параметрів рекомендовано для застосування при формуванні брикетів оптимальної міцності задля мінімізації виробничих витрат.

8. На підставі теоретичних та експериментальних досліджень вперше обґрунтована здатність багатокомпонентної вуглецьвмісної зв'язуючої речовини вступати в адгезійні процеси з твердою фазою вугільної шихти, яка забезпечує міцність брикетів на стадії структурування, що створює можливість повної утилізації рідких відходів коксохімічного виробництва методом їх використання у технології часткового брикетування вугільної шихти перед коксуванням у якості комплексної зв'язуючої речовини (67% фусів, 30% кислій смолки, 3% полімерів) у кількості 10-15%. Доведено, що ця технологія розширює сировинну базу коксування шляхом заміни в шихті частини коксівного вугілля на слабкоспікливе марок Г, СС, Т або неспікливі добавки з одночасним отриманням доменного коксу задовільної якості.

9. На основі експериментальних досліджень отримало подальший розвиток уявлення про взаємодію боратів лужних металів з поверхнею шматків доменного коксу в процесі позапічної обробки, яке покладено в основу удосконаленого метода позапічної обробки коксу. Запропоновано використання водного розчину пентаборату калію (вміст в коксі сухого пентаборату – до 0,68 мас. %, неіоногенної поверхнево-активної речовини – до 0,0070 мас. %) для створення надійного захисного шару на шматках коксу, який інгібує реакції вуглецю коксу з киснем і вуглекислим газом у доменній печі, що дає можливість покращити показники якості коксу до рівня міжнародних стандартів: $CRI \leq 22-25\%$ і $CSR \geq 65-70\%$.

10. Розроблено новий метод післяпічної обробки доменного коксу водним розчином пентаборату калію, який створює можливість бункерного та безбункерного завантаження вагонів обробленим коксом й забезпечує максимальне покриття плівкоутворюючим розчином поверхні шматків коксу. Доведено, що при обробці коксу 10% водним розчином пентаборату калію з додаванням поверхнево-активної речовини можливо поліпшити показники: CSR на 10-12%, CRI – на 6-8%. Використання позапічної обробки коксу водним розчином пентаборату калію у порівнянні із позапічною обробкою доменного коксу водним розчином тетраборату натрію дозволяє підвищити ціну доменного коксу до 3,2% та отримати додатковий питомий прибуток від реалізації високоякісного коксу 234 грн/т.

11. Розвинуто теоретичні уявлення щодо зв'язку між реакційною здатністю доменного коксу та його післяреакційною міцністю і процесами адсорбції неорганічних речовин у внутрішні шари пористої вуглецевої структури коксу. Встановлено та експериментально підтверджено зниження реакційної здатності доменного коксу і збільшенні післяреакційної міцності після часової витримки коксу, обробленого водним розчином пентаборату калію з добавкою поверхнево-

активної речовини, внаслідок сукупної дії чинників: зменшення питомої поверхні кускового коксу, яка є доступною окислювальним газам, збільшення поверхні кристалітів коксу, покритих захисним шаром дімерних аніонів $B_2O_4^{2-}$, а також збільшення кількості іонів K^+ , які інтеркалірують в пористу вуглецеву структуру коксу.

12. Результати та рекомендації дисертаційної роботи знайшли практичне застосування в діяльності коксохімічних підприємств ПрАТ «Донецьксталь»-металургійний завод», а також прийняті до використання в умовах коксохімічних підприємств міжнародної вертикально інтегрованої гірничо-металургійної групи компаній Metinvest. Матеріали дисертації використовуються у навчальному процесі на спеціалізованих кафедрах Національного технічного університету «Харківський Політехнічний Інститут», Національного університету «Львівська політехніка», Національної металургійної академії України, Українського державного хіміко-технологічного університету, Національного авіаційного університету, Донецького національного технічного університету.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

– монографії:

1. Збиковський Є.І. Ресурсозберігаюча технологія комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва. – Покровськ: ДВНЗ «ДонНТУ», 2019. – 271 с.

2. Голубев А.В. Повышение эффективности работы установок сухого тушения кокса / А.В. Голубев, Е.И. Збыковский, А.А. Топоров, И.В. Шульга. – Покровськ: ДВНЗ «ДонНТУ», 2017. – 163с. *Дисертантом проаналізовано сучасний рівень знань про теплофізичні властивості коксу. Проведено моделювання установок сухого гасіння коксу. Здійснена оцінка енергетичної доцільності використання УСГК в якості джерела вторинних енергоресурсів.*

– у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних:

3. Golubev A.V. New Gas Exhaust System for Use in the Dry Quenching of Coce / A.V. Golubev, E.I. Zbykovsky, I.V. Shulga // *Coke and Chemistry*, 2017, Vol. 60, No. 1, pp. 23-27. *Дисертантом розроблено програму досліджень холодної фізичної моделі інноваційного розподільчого пристрою*

4. Голубев А.В. Коэффициент теплоотдачи для единичного куска кокса / А.В. Голубев, Е.И. Збыковский // *Кокс и химия*, 2011. – №10. – С.17-21. *Дисертантом розроблено основні положення методик проведення досліджень, здійснена статистична обробка результатів лабораторного експерименту.*

5. Zolotaryov I. Means of improvement of CSR and CRI indexes of blast-furnace coke / I. Zolotaryov, V. Tamko, Y. Zbykovskyy, T. Shendrik, I. Shvets // *Karbo*, Wydawnictwo Gornicze, Katowice. – 2011. – №10. – P.95-99. *Дисертантом теоретично обґрунтовано основи технології позапічної обробки коксу.*

6. Золотарев И.В. Новый подход к улучшению качества доменного кокса /

И.В. Золотарев, В.А. Тамко, Е.И. Збыковский, Т.Г. Шендрик // *Энерготехнологии и энергосбережение*. – 2010. – №6. – С. 11-15. *Дисертантом виконано промислові дослідження технології позапічної обробки коксу розчином боратів, проведено математико-статистичну обробку результатів досліджень.*

7. Тамко В.А. Обработка доменного кокса водным раствором тетрабората натрия / В.А. Тамко, И.В. Золотарев, В.И. Саранчук, Е.И. Збыковский, Т.Г. Шендрик, И.И. Швец // *Химия твердого топлива*. – 2010. – №1. – С. 15-18. *Дисертантом теоретично обґрунтовано основи технології позапічної обробки коксу розчином тетраборату натрію*

8. Ильяшов М.А. Направления использования коксохимических мощностей переработки каменных углей / М.А. Ильяшов, А.И. Гордиенко, А.Г. Старовойт, Е.И. Збыковский // *Кокс и химия*, 2009. – №6. – С.28-32. *Дисертантом обґрунтовано можливі напрямки диверсифікації коксохімічного виробництва.*

9. Саранчук В.И. Влияние условий пиролиза коксовой шихты на выход и состав образующихся газов / В.И. Саранчук, Е.И. Збыковский, О.А. Чернова // *Химия твердого топлива*. – 2008. – №5. – С. 26-31. *Дисертантом проведено дослідження впливу умов коксування на кількість і склад коксового газу в лабораторних та промислових умовах.*

10. Гребенюк А.Ф. О методиках прогнозирования выхода продуктов коксования / А.Ф. Гребенюк, Е.И. Збыковский, А.И. Збыковский // *Кокс и химия*, 2004. – №11. – С.20-24. *Дисертантом здійснено співставлення методик розрахунку виходу продуктів коксування та запропоновано методи його прогнозування.*

11. Горюшкин В.Ф. О взаимодействии углей различной степени метаморфизма / В.Ф. Горюшкин, Е.И. Збыковский, А.И. Збыковский, В.В. Ошовский, А.В. Логвинов // *Кокс и химия*, 2003. – №6. – С.5-7. *Дисертантом сформульовано теоретичні засади взаємодії вугілля різного ступеня метаморфізму в процесі високотемпературного коксування.*

12. Зборщик М.П. Исследования процесса полукоксования бурых углей / М.П. Зборщик, М.А. Остапенко, И.Г. Дедовец, В.Г. Пугач, Е.И. Збыковский, А.В. Логвинов // *Кокс и химия*, 2002. – №8. – С.16-19. *Дисертантом підсумовані результати досліджень процесу середньотемпературної деструкції бурого вугілля.*

13. Горюшкин В.Ф. О взаимосвязи максимального содержания реагирующих веществ и пластометрических показателей при термической деструкции углей / В.Ф. Горюшкин, В.В. Ошовский, Е.И. Збыковский, А.И. Збыковский, А.В. Логвинов // *Кокс и химия*, 2001. – №6. – С.2-4. *Дисертантом теоретично доведено взаємозв'язок пластометричних показників вугілля, що коксується, з максимальним вмістом реагуючих речовин.*

14. Гребенюк А.Ф. Об использовании тепла надсмольной воды цикла газосборников для регенерации поглотительного раствора сероочистки / А.Ф. Гребенюк, Е.Л. Волков, Е.И. Збыковский // *Кокс и химия*, 2001. – №5. – С. 26 - 30. *Дисертантом розроблено технологічну схему утилізації тепла надсмольної води в процесі регенерації поглинального розчину цеху сіркоочистки.*

– у наукових фахових виданнях України:

15. Збиковський Є.І. Еколого-економічна оцінка використання бездимного

твердого палива при спалюванні в котлоагрегатах / Є.І. Збиковський // *Углекимический журнал.* – 2018. – №3. – С.11-18.

16. Золотарев І.В. Исследование влияния состава угольных шихт и внепечной обработки кокса на его микроструктуру / І.В. Золотарев, М.А. Ільяшов, Т.Г. Шендрік, В.А. Тамко, Л.Н. Ісаєва, Е.І. Збиковський, І.І. Швець // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія.* Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ». – 2014. – Вип.1 (22). – С.164-173. *Дисертантом досліджено вплив борвміщуючих речовин на зменшення пористості коксу.*

17. Ільяшов М.А. Возможности использования жидких углеродсодержащих попутных продуктов коксования в качестве связующего при брикетировании угольной шихты / М.А. Ільяшов, І.В. Золотарев, В.А. Тамко, Е.І. Збиковський, І.І. Швець, С.А. Евтушенко, С.В. Ісаєв, А.А. Кулик-Форостяний, С.І. Хвостенко, Л.С. Депутат // *Углекимический журнал.* – 2012. – №5-6. – С.71-79. *Дисертантом розроблено і досліджено технологію утилізації відходів коксохімічного виробництва при частковому брикетуванні вугільної шихти перед коксуванням.*

18. Голубев А.В. Особенности термонапряженного состояния кокса при сухом тушении и его влияние на качество продукции / А.В. Голубев, Е.І. Збиковський, І.В. Шульга // *Углекимический журнал.* – 2012. – №1-2. – С.20-25. *Дисертантом досліджено показники фізико-хімічного стану доменного коксу в процесі сухого гасіння.*

19. Голубев А.В. Плазмохимическая переработка коксового газа с получением ацетилена / А.В. Голубев, Е.І. Збиковський, А.В. Дюбанов // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія.* Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ». – 2012. – Вип.19 (199). – С.101-107. *Дисертантом теоретично обґрунтовано можливість плазмохімічної переробки коксового газу для отримання ацетилену.*

20. Филатов Ю.В. Явление снижения реакционной способности доменного кокса и повышения его прочности после реакции с CO_2 во временном интервале при внепечной обработке кокса растворами неорганических веществ / Ю.В. Филатов, М.А. Ільяшов, А.І. Коломійченко, А.В. Емченко, І.Н. Лащенко, Е.І. Збиковський, В.А. Тамко // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія.* Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ». – 2011. – Вип.17 (187). – С.140-143. *Дисертантом теоретично обґрунтовано взаємодію неорганічних речовин з графітованими кристалічними структурами коксу.*

21. Голубев А.В. Анализ теоретических основ экспериментального исследования конвективного теплообмена в слое кокса / А.В. Голубев, Е.І. Збиковський, О.Ю. Голуб // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія.* Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ». – 2011. – Вип.16 (184). – С.132-139. *Дисертантом здійснено аналіз конвективного теплообміну доменного коксу з газоподібним агентом в процесі сухого гасіння коксу.*

22. Збиковський Е.І. Расчет распределения температур при контактном способе сухого тушения кокса в неподвижном слое / Е.І. Збиковський, А.В. Голубев // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія.* Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ». – 2010. – Вип.14 (162). – С.107-116. *Дисертантом здійснено розрахунок температурних параметрів при контактному способі сухого гасіння*

коксу в нерухомому шарі.

23. Тамко В.А. Улучшение качества доменного кокса с помощью спецреагентов / В.А. Тамко, И.В. Золотарев, Е.И. Збыковский, Т.Г. Шендрик, И.И. Швец, В.И. Саранчук // *Углекимический журнал*. – 2009. – №5-6. – С. 42-48. *Дисертантом доведена можливість підвищення показників якості коксу CSR і CRI за допомогою технології позапічної обробки коксу спец реагентами.*

24. Ильяшов М.А. О необходимости совершенствования договорных показателей качества угольных концентратов / М.А. Ильяшов, Н.Ю. Заглущенко, В.И. Саранчук, Е.И. Збыковский // *Углекимический журнал*. – 2007. – №5. – С.18-22. *Дисертантом обґрунтована необхідність застосування показника відбивної здатності вітриніту для оперативної оцінки якості вугільних концентратів.*

25. Коломийченко А.И. Улучшение качественных показателей CSR и CRI доменного кокса с помощью неорганических веществ / А.И. Коломийченко, И.В. Золотарев, В.А. Тамко, В.И. Саранчук, Е.И. Збыковский, Т.Г. Шендрик // *Углекимический журнал*. – 2007. – №5. – С.50-54. *Дисертантом доведені переваги методу позапічної обробки коксу борвміщуючими речовинами для поліпшення показників CSR і CRI доменного коксу.*

26. Тамко В.А. Влияние угольной шихты на химический состав каменноугольной смолы по данным ИК-спектроскопии / В.А. Тамко, В.И. Саранчук, И.И. Швец, Е.И. Збыковский, О.А. Чернова // *Углекимический журнал*. – 2006. – №5-6. – С.47-56. *Дисертантом встановлено вплив складу вугільної шихти на хімічний склад кам'яновугільної смоли із застосуванням методу ІЧ-спектроскопії.*

27. Саранчук В.И. Новый способ отвода коксового газа / В.И. Саранчук, А.Ф. Гребенюк, Г.А. Власов, О.А. Чернова, Е.И. Збыковский // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*. Донецьк: ТОВ «Лебідь». – 2005. – Вип.95. – С.162-165. *Дисертантом теоретично доведено переваги удосконаленого способу відводу коксового газу.*

28. Гребенюк А.Ф. Проблемы коксохимического производства и пути их решения / А.Ф. Гребенюк, А.И. Збыковский, Е.И. Збыковский // *Углекимический журнал*. – 2004. – №3-4. – С.28-31. *Дисертантом сформульовано проблеми коксохімічного виробництва та визначено шляхи їх подолання.*

29. Гребенюк А.Ф. Об утилизации вторичных тепловых ресурсов в цехах улавливания химических продуктов коксования / А.Ф. Гребенюк, Е.И. Збыковский // *Научные труды ДонНТУ. Донецк: ДонНТУ*. – 2002. – С.45-47. *Дисертантом обґрунтовано можливість використання вторинних енергоресурсів коксового цеху в процесі очищення коксового газу від сірководню.*

30. Зборщик М.П. Исследование влияния технологических параметров процесса полукоксования бурых углей на выход смолы / М.П. Зборщик, М.А. Остапенко, М.М. Савинов, И.Г. Дедовец, А.В. Логвинов, В.Г. Пугач, Е.И. Збыковский // *Научные труды ДонНТУ. Донецк: ДонНТУ*. – 2001. – №33. – С.65-71. *Дисертантом досліджено та розраховано параметри впливу процесу полукоксовання бурого вугілля на вихід і якість смоли.*

– відкриття та патенти України й інших країн:

31. *Открытие* №433, РФ. Закономерная связь между реакционной

способностью доменного кокса и его послереакционной прочностью с адсорбцией неорганических веществ во внутренние слои пористой графитизированной структуры кокса / Збыковский Е.И., Филатов Ю.В., Коломийченко А.И., Ильяшов М.А., Лашенко И.М., Емченко А.В. – Регистрационный номер 541. – 10.02.2012. *Дисертантом сформульовано основні положення теорії взаємодії неорганічних сполук з пористою вуглецевою структурою коксу, проведено дослідження процесів адсорбції пентаборату калію у внутрішні шари коксу.*

32. Патент №98434, Україна, С10В39/02, С10В49/00, С01В3/00. Спосіб отримання синтетичного газу із спікливого вугілля та/або вуглецевміщуючої шихти / Філатов Ю.В., Ільяшов М.О., Гордієнко О.І., Долгарьов Г.В., Збиковський Є.І. – заявл. 22.08.2011; опубл. 10.05.2012, Бюл. №9. *Дисертантом обґрунтовано технологічні умови запропонованого способу отримання синтетичного газу.*

33. Патент №68388, Україна, С10L9/10. Спосіб нанесення захисного покриття на шматки вугільного палива / Філатов Ю.В., Ільяшов М.О., Тамко В.О., Збиковський Є.І. – заявл. 23.08.2011; опубл. 26.03.2012, Бюл. №6. *Дисертантом розроблено технологію нанесення захисного покриття на шматки вугільного палива та запропоновано обладнання для її реалізації.*

34. Патент №96248, Україна, С10L9/10. Спосіб обробки доменного коксу / Філатов Ю.В., Збиковський Є.І., Ільяшов М.О., Тамко В.О. – заявл. 24.01.2011; опубл. 10.10.2011, Бюл. №19. *Дисертантом розроблено складові способу позапічної обробки доменного коксу.*

35. Патент №45184, Україна, С10В39/02. Спосіб отримання відновного газу з твердих продуктів піролізу вугілля / Гордієнко О.І., Долгарьов Г.В., Збиковський Є.І., Ільяшов М.О., Саранчук В.І. – заявл. 05.06.2009; опубл. 26.10.2009, Бюл. №20. *Дисертантом запропоновано технологію та умови газифікації твердих продуктів піролізу вугілля, розраховано економічну ефективність запропонованого способу.*

36. Патент №88854, Україна, С10В27/00, F27D17/00. Спосіб відведення газоподібних продуктів піролізу вугілля з горизонтальних коксових печей / Гордієнко О.І., Долгарьов Г.В., Збиковський Є.І., Ільяшов М.О., Саранчук В.І. – заявл. 16.02.2009; опубл. 25.11.2009, Бюл. №22. *Дисертантом розроблено схему відведення сирого коксового газу з горизонтальних коксових печей.*

37. Патент №30133, Україна, С10L9/00. Спосіб завантаження та коксування вологої та термічно підготовленої вугільної шихти / Гордієнко О.І., Долгарьов Г.В., Збиковський Є.І., Ільяшов М.О., Редін В.А., Чаленко В.І. – заявл. 08.11.2007; опубл. 11.02.2008, Бюл. №3. *Дисертантом запропоновано спосіб бездимного завантаження вугільної шихти в камери коксування.*

38. Патент №25469, Україна, С10L5/00. Спосіб отримання кускового вуглецевого палива / Гордієнко О.І., Емченко А.В., Збиковський Є.І., Ільяшов М.О., Лобачова Н.В., Саранчук В.І., Тамко В.О. – заявл. 02.04.2007; опубл. 10.08.2007, Бюл. №12. *Дисертантом розроблено технологічні режими та схему способу виробництва бездимного твердого палива в умовах коксохімічного підприємства.*

39. International patent № WO 2012/102687 A1. A method for treatment of blast-furnace coke / Tamko V., Filatov Y., Ilyashov M., Kolomiychenko O., Zbykovskyy Y., Zolotarev I., Yemchenko A. World Intellectual Property Organization, International

Bureau. Дисертацією досліджено та розроблено технологічні умови позапічної обробки доменного коксу водним розчином пентаборату калію.

– тези доповідей:

40. Збиковський Є.І. Диверсифікація коксохімічного виробництва з використанням технології виробництва бездимного твердого палива / Є.І. Збиковський, О.І. Збиковський, Е.С. Гвоздь // *Матеріали I Міжнародної заочної науково-технічної конференції з сучасних технологій переробки паливних копалин. – Углекислотний журнал. – 2018. – №2. – С.10. Дисертацією обґрунтовано технологію виробництва бездимного твердого палива.*

41. Нестеренко О.В. Механізм взаємодії боратів з вуглецевою структурою твердих речовин / О.В. Нестеренко, Є.І. Збиковський // *Матеріали міжвузівської науково-практичної конференції «Наука і техніка: перспективи XXI століття».* – Дніпро: ДВНЗ «ПДАБА», 2017. – С. 165-167. *Дисертацією запропоновано теорію щодо механізму взаємодії пентаборату калію з вуглецевою структурою коксу.*

42. Збыковский Е.И. Моделирование процесса совместного брикетирования угля и продуктов их термодеструкции / Е.И. Збыковский, И.И. Швец, В.А. Тамко, В.В. Ошовский, А.О. Севрюкова // *Матеріали VI наук.-техн. конф. «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості».* – Львів: Видавництво Львівської політехніки. – 2012. – С. 172. *Дисертацією здійснено математичне моделювання впливу продуктів термодеструкції вугілля на якість брикетів і коксу.*

43. Збыковский Е.И. Улучшение прочности кокса послепечной обработкой соединениями бора / Е.И. Збыковский, И.В. Золотарев, В.А. Тамко, И.И. Швец // *Матеріали III Міжнародної наук.-техн. конф. «Проблеми хімотології».* – Київ-Одеса: Астропринт, 2010. – С.243-246. *Дисертацією обґрунтовано доцільність позапічної обробки коксу розчином сполук бору та зроблено доповідь на конференції.*

44. Збыковский Е.И. О выборе способа газификации при глубокой переработке каменных углей / Е.И. Збыковский, А.И. Гордиенко, Г.В. Долгарев // *Материалы международной науч.-техн. конф. «Энергоэффективность-2010».* – Киев: Институт газа НАНУ, 2010. – С. 154 -155. *Дисертацією обґрунтовано застосування способу газифікації розпеченого коксу та зроблено доповідь.*

45. Zbykovskyy Y. Method of improvement of blast-furnace coke quality by CSR and CRI indexes / Y. Zbykovskyy, I. Zolotaryov, V. Tamko, T. Shendrik, I. Shvets // *Koksownictwo, Ustron, Poland, 2009. – P.41. Дисертацією систематизовано результати промислових випробувань технології позапічної обробки коксу розчином сполук бору та зроблено доповідь на конференції.*

46. Збыковский Е.И. Использование отходов флотации из шламонакопителей коксохимических заводов / Е.И. Збыковский, М.А. Ильяшов, А.И. Гордиенко, С.А. Медянцева, С.Ю. Резников, В.И. Саранчук, Ю.А. Яценко // *Матеріали Міжнародної наук.-практ. конф. «Екологічні проблеми техногенно-навантажених регіонів».* – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2008. – С.222-223. *Дисертацією представлено результати використання відходів вуглезбагачення при виробництві бездимного твердого палива.*

47. Збыковский Е.И. Разработка и производство бездымного энергетического

топлива / Е.И. Збыковский, А.И. Гордиенко, М.А. Ильяшов, В.И. Саранчук // *Материалы международной науч. конф. «Угольная теплоэнергетика: проблемы реабилитации и развития»*. – Алушта: НАН Украины, 2008. – С.74-75. Дисертантом систематизовано результати промислового виробництва та використання бездимного твердого палива та зроблено доповідь на конференції.

48. Zbykovskyy Y. Power-Generation Fuel with Coal Preparation Waste / Y. Zbykovskyy, V. Saranchuk, A. Gordienko, M. Pyshov, A. Kolomiychenko, V. Chalenko // *25 Annual International Pittsburgh Coal Conference, USA, 2008*. – P.58. Дисертантом розроблено технологію використання відходів вуглезбагачення при виробництві бездимного твердого палива та зроблено доповідь на конференції.

АНОТАЦІЯ

Збиковський Є.І. Науково-теоретичні основи розробки ресурсозберігаючої технології комплексної енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля в умовах коксохімічного виробництва. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» (161 – Хімічні технології та інженерія). – Донецький національний технічний університет (м. Покровськ), спеціалізована вчена рада Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України, Дніпро, 2019.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої проблеми коксохімічного виробництва – розвитку наукових основ комплексної ресурсо- та енергозберігаючої екологічно чистої технології коксохімічного виробництва у складі технологій: виробництва бездимного твердого палива, газифікації бездимного твердого палива з отриманням синтез-газу, часткового брикетування вугільної шихти перед коксуванням, позапічної обробки коксу водним розчином пентаборату калію.

Отримала подальший розвиток концепція ресурсозберігаючої технології енерго-хіміко-технологічної переробки вугілля на засадах екологічного підходу. Встановлена можливість створення гнучкої комплексної технології, яка дозволить здійснити диверсифікацію коксохімічного виробництва без його докорінної реконструкції.

Розвинені уявлення щодо основних особливостей енерго-хіміко-технологічної переробки низькосірчистої слабкометаморфізованої високозольної вугільної сировини, які полягають у формуванні нових теплотехнічних властивостей штучного енергетичного палива та поліпшенні його кінетичних і динамічних характеристик спалювання.

Отримано нові уявлення про кінетику та динаміку вигорання бездимного твердого палива. Встановлена здатність бездимного твердого палива при спалюванні у середньотемпературній зоні (до 560⁰С) реагувати з киснем повітря на початковому етапі конверсії (X=6-8%) у кінетичній фазі із швидкістю, більш високою (максимальна питома швидкість горіння вуглецю $R_{m0} \cong 4,2 \cdot 10^{-4}$ 1/с) у порівнянні з високометаморфізованими паливами.

Доведена здатність бездимного твердого палива у високотемпературній зоні (більше за 800°C) переводити режим горіння до зовнішньодифузійної фази. Встановлено, що в процесі високотемпературного спалювання збільшується його швидкість (тривалість вигорання – 400 с) та інтенсифікуються процеси в промислових енергетичних установках.

Обґрунтовано технологічні умови реалізації процесу брикетування вугільної шихти з індивідуальною багатокомпонентною зв'язуючою речовиною, сформованою з рідких відходів коксохімічного виробництва. Встановлено та експериментально підтверджено параметри процесу брикетування: вологість вугілля (вугільної шихти), що брикетується, має бути менше 8%, кількість зв'язуючої речовини – 10-15%, температура змішування суміші вугілля та зв'язуючої речовини – $50-80^{\circ}\text{C}$, тиск пресування – 50-70 МПа, час структурування брикетів при $140-160^{\circ}\text{C}$ – одна година або час витримки при $15-25^{\circ}\text{C}$ – 3-5 діб.

Доведена можливість повної утилізації рідких відходів коксохімічного виробництва методом їх використання у технології часткового брикетування вугільної шихти перед коксуванням як комплексного зв'язуючого матеріалу (67% фусів, 30% кислій смолки, 3% полімерів) у кількості 10-15%. Обґрунтована здатність багатокомпонентної вуглецьвмісної зв'язуючої речовини вступати в адгезійні процеси з твердою фазою вугільної шихти, яка забезпечує міцність брикетів на стадії структурування.

Розроблено математичну модель процесу брикетування вугільної шихти з індивідуальною і багатокомпонентною зв'язуючою речовиною, сформованою з рідких відходів коксохімічного виробництва.

Досліджено взаємодію боратів лужних металів з поверхнею шматків доменного коксу у процесі позапічної обробки при використанні водного розчину пентаборату калію KB_5O_8 (вміст в коксі сухого пентаборату – до 0,68 мас. %, неіоногенної поверхнево-активної речовини – до 0,0070 мас. %).

Доведена можливість створення надійного захисного шару на шматках коксу, який інгібує реакції вуглецю коксу з киснем і вуглекислим газом у доменній печі, що дає можливість покращити показники якості коксу до рівня міжнародних стандартів: $\text{CRI} \leq 22-25\%$ і $\text{CSR} \geq 65-70\%$.

Досліджено особливості та характер зміни показників якості коксу – зниження реакційної здатності доменного коксу і збільшення післяреакційної міцності після часової витримки коксу, обробленого водним розчином пентаборату калію з добавкою поверхнево-активної речовини. Встановлено чинники, що впливають на показники CSR та CRI коксу: зменшення питомої поверхні кускового коксу, яка є доступною окислювальним газам, збільшення поверхні кристалітів коксу, покритих захисним шаром дімерних аніонів $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$, а також збільшення кількості іонів K^+ , які інтеркалірують в пористу вуглецеву структуру коксу.

Результати дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі при викладанні дисциплін, виконанні кваліфікаційних робіт магістрів та науково-дослідних робіт на спеціалізованих кафедрах Національного технічного університету «Харківський Політехнічний Інститут», Національного університету «Львівська політехніка», Національної металургійної академії України,

Українського державного хіміко-технологічного університету, Національного авіаційного університету, Донецького національного технічного університету.

Ключові слова: ресурсозберігаюча технологія, коксохімічне виробництво, бездимне тверде паливо, позапічна обробка коксу, газифікація, брикетування, утилізація відходів.

ABSTRACT

Zbykovskyy Y.I. Scientific and theoretical bases for development of resource-saving technology for complex energy-chemical and technological processing of coal in the coke-chemical production. – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Technical Sciences, specialty 05.17.07 – Chemical Technology of Fuels and Lubricants (161 – chemical technology and engineering). Donetsk National Technical University (Pokrovsk), Specialized Scientific Council D 08.084.05 at the National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, 2019.

The dissertation is devoted to the solution of an important problem of coke and chemical production – development of the scientific bases of the complex resource- and energy- saving environmentally friendly technology of the coke chemical production which includes the following technologies: production of smokeless solid fuel, gasification of smokeless solid fuel with obtaining of the synthesis gas, partial briquetting of coal mixture before the coking, coke processing outside the oven with an aqueous solution of potassium pentaborate.

The concept of resource-saving technology of energy-chemical and technological processing of coal on the basis of ecological approach was further developed. The possibility of creating a flexible complex technology that will allow to diversify coke and chemical production without its radical reconstruction has been established.

Ideas about the main features of energy-chemical and technological processing of low-sulfur low-metamorphosed high-ash coal were developed. These include: formation of new thermotechnical properties of artificial energy fuel and improvement of its kinetic and dynamic combustion characteristics.

New ideas about the kinetics and dynamics of smokeless solid fuel combustion have been obtained. The ability of smokeless solid fuel during combustion in the medium temperature range (up to 560°C) to react with oxygen in the initial conversion stage ($X=6-8\%$) in the kinetic phase at a rate higher (maximum specific carbon burning rate $R_{m0} \cong 4,2 \cdot 10^{-4}$ 1/s) compared to highly metamorphosed fuels was established.

The ability of smokeless solid fuels in the high temperature zone (more than 800°C) to transform the combustion to the external diffusion phase has been proved. It is established that its speed is increasing (duration of burn-out – 400 s) in the process of high temperature combustion and the processes in industrial power plants are intensified.

The technological conditions for realization of the process of briquetting of coal mixture with individual multicomponent binder formed from liquid waste of coke and chemical production was substantiated. The parameters of the briquetting process have been established and experimentally confirmed: the moisture content of the briquetting coal (coal mixture) should be less than 8%, the amount of binder – 10-15%, the mixing temperature of the mixture of coal and binder – 50-80°C, pressure pressing – 50-70 MPa, briquette structuring time at 140-160°C – one hour or holding time at 15-25°C – 3-5 days.

The possibility of the complete utilization of liquid wastes of coke and chemical production by the method of their use in technology of partial briquetting of coal mixture before coking as a complex binder (67% of fuses, 30% of acidic tar, 3% of polymers) in the amount of 10-15% was proved. The ability of a multicomponent carbonaceous binder to engage in adhesive processes with the solid phase of the coal mixture was proved. This ensures the strength of the briquettes at the stage of structuring.

A mathematical model of the process of briquetting coal mixture with an individual and multi-component binder formed from liquid waste of coke and chemical production has been developed.

The interaction of borates of alkali metal with the surface of blast-furnace coke pieces during the outside oven process with the use of an aqueous solution of potassium pentaborate KB_5O_8 (content of dry pentaborate in coke – up to 0.68 wt.%, nonionogenic surface-active substance – up to 0.0070 wt. %) was investigated.

The possibility of creating a reliable protective layer on the pieces of coke which inhibits the reaction of carbon coke with oxygen and carbon dioxide in the blast furnace was provided. It provides an opportunity to improve the quality of coke to the level of international standards: $\text{CRI} \leq 22-25\%$ and $\text{CSR} \geq 65-70\%$.

The peculiarities and nature of changes of the coke quality indicators and the decrease in the reactivity of blast furnace coke and the increase of the post-reaction strength after the endurance in time of coke which was treated with an aqueous solution of potassium pentaborate with the addition of surface-active substance were investigated. Factors which impact on the CSR and CRI indexes of coke have been identified. These include reducing the specific surface area of coke available to oxidizing gases, increasing the surface of coke crystallites covered with a protective layer of $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ dimeric anions as well as an increase in the number of K^+ ions that intercalate into the porous carbon structure of coke.

The results of the dissertation are used in the educational process in teaching the disciplines, performing the qualification works of masters and research works at specialized departments of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", National University "Lviv Polytechnic", National Metallurgical Academy of Ukraine, Ukrainian State University of Chemical Technology, National Aviation University, Donetsk National Technical University.

Keywords: resource-saving technology, coke production, smokeless solid fuel, coke processing outside the oven, gasification, briquetting, waste disposal.