

# УглеХимический журнал

6

Научно-технический  
журнал

Выходит шесть номеров в  
год

Основан в сентябре 1993 г.

У Ч Р Е Д И Т Е Л И:

Украинская научно-  
промышленная  
ассоциация  
УКРКОКС

ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
ПРЕДПРИЯТИЕ  
«УКРАИНСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УГЛЕХИМИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ  
(УХИН)»

Государственное  
предприятие

"Государственный институт  
по проектированию  
предприятий  
коксохимической  
промышленности"  
(ГП "Гипрококс")

Журнал входит в перечень  
изданий для публикации тру-  
дов соискателей ученых сте-  
пеней.

При перепечатке материалов  
ссылка на журнал  
обязательна.

За содержание рекламных  
материалов редакция  
журнала ответственности  
не несет.

Цена договорная.

## Содержание

стр.

- Шульга И.В., Зеленский О.И., Скрипченко Н.П.** Анализ способов улучшения потребительских свойств коксовой мелочи и пыли..... 3
- Коверя А.С.** Оцінка властивостей вугільної пластичної маси за допомогою прискореного методу визначення тиску розпирання..... 8
- Борисенко А.Л., Чешко Ф.Ф., Торяник Э.И., Ткалич Г.М., Овчинникова С.А., Яценко Ю.А., Донской Д.Ф.** Использование вторичных продуктов химических цехов и масел в процессе производства доменного кокса..... 15
- Пастернак А.А., Банников Л.П., Белонощенко Н.П., Скрипченко Н.П.** Оценка соотношения выхода конденсатов смол газосборникового и холодильникового циклов..... 21
- Шапкин В.П., Мороз О.В.** Металокомплексний каталіз деяких компонентів кам'яновугільної смоли..... 27
- Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Мысык Р.Д.** Свойства адсорбентов, полученных щелочной активацией длиннопламенного угля со вторичными продуктами коксования..... 35
- Борисенко А.Л., Малыш А.С., Кузнецова Т.О.** Регулирование выбросов загрязняющих веществ и внедрение наилучших доступных технологий в свете имплементации в Украине директивы 2010/75 /ЕС..... 42

© ГП «УХИН», «Углехимический журнал», 2016  
ISSN 1681-309X



гп "УХИН"

# Journal of Coal Chemistry

6

Bimonthly scientific and  
technical journal

Founded in 1993

FOUNDERS:

Ukrainian Scientific  
Industrial  
Association  
UKRKOKS

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

State enterprise "State  
Institute for Designing  
Enterprises of Coke Oven and  
By-product Plants"  
(SE "Giprokoks")

This journal is included in  
the list approved by for  
publication of works by  
candidates for a scientific  
degree.

Mention of the source when  
reprinting papers is obligatory.  
The Editorial Board is not  
responsible for the content of  
advertising materials.

The price is subject to agree-  
ment.

## Contents

page.

- Shulga I.V., Zelenskii O.I., Skripchenko N.P.** Analysis of meth-  
ods of improving of consumer properties of coke breeze  
and dust..... 3
- Koveria A.S.** Assessment of the properties of plastic state of coal  
with the help of an express method of determination of  
swelling pressure..... 8
- Borysenko A.L., Cheshko F.F., Toryanik E.I., Tkalich G.M.,  
Ovchinnikova S.A., Yacenko Yu.A., Donskoy D.F.** The  
use of secondary products of chemical plants and oils in the  
production of metallurgical coke..... 15
- Pasternak A.A., Bannikov L.P., Belonoschenko V.P., Skrip-  
chenko N.P.** Evaluation of yield of coal tars from collect-  
ing main and primary cooler cycles..... 21
- Shapkin V.P., Moroz O.V.** Metal-complex catalysis in processing  
of the coal tar..... 27
- Kucherenko V.A., Tamarkin J.V., Mysyk R.D.** Properties of  
adsorbents, obtained by alkaline activation of long-flaming  
coal with the cokemaking waste..... 35
- Borisenko A.L., Malysh A.S., Kuznetsova T.O.** Regulation of  
emissions and the introduction of best available technolo-  
gies according to the implementation of directive  
2010/75 / EC in Ukraine..... 42

© SE «UKHIN», Journal of Coal Chemistry, 2016  
ISSN 1681-309X

**АНАЛИЗ СПОСОБОВ УЛУЧШЕНИЯ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ КОКСОВОЙ МЕЛОЧИ И ПЫЛИ**© И.В. Шульга<sup>1</sup>, О.И. Зеленский<sup>2</sup>*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина***Н.П. Скрипченко<sup>3</sup>***ЧАО «Авдеевский коксохимический завод», 86066, г. Авдеевка, проезд Индустриальный, 1, Украина*<sup>1</sup>Шульга Игорь Владимирович, канд. техн. наук, доц., с.н.с., зав. коксовым отделом, e-mail: [ko@ukhin.org.ua](mailto:ko@ukhin.org.ua)<sup>2</sup>Зеленский Олег Иванович, канд. техн. наук, зам. зав. коксовым отделом, e-mail: [zelensky\\_ukhin@mail.ru](mailto:zelensky_ukhin@mail.ru)<sup>3</sup>Скрипченко Николай Павлович, канд. техн. наук, нач. техн. отдела, e-mail: [Nikolaj\\_Skripchenko@akhz.com.ua](mailto:Nikolaj_Skripchenko@akhz.com.ua)

*В статье приведен анализ различных способов по улучшению потребительских свойств коксовой мелочи и пыли, заключающихся в их окусковывании. Рассмотрены основные направления по грануляции и брикетированию мелкодисперсных углеродсодержащих материалов*

Ключевые слова: коксовая мелочь, коксовая пыль, окусковывание, грануляция, брикетирование, потребительские свойства.

\*\*\*\*\*

**В** современных условиях развития рыночной экономики необходимо рациональное использование энергии, что требует создания эффективных энергосберегающих технологий, обеспечивающих комплексное использование сырья и материалов с максимальным снижением вредного воздействия на окружающую природную среду [1].

Актуальность разработки данных технологий в коксохимии возникает на стыке двух сопутствующих аспектов. С одной стороны, запасы коксующихся углей неуклонно сокращаются, ухудшается качество добываемого сырья, увеличиваются затраты на его обогащение, не осваиваются новые месторождения и шахты. При этом постоянно растут тарифы на энергоресурсы и железнодорожные перевозки. С другой стороны, возрастает количество накопленных десятилетиями отходов металлургического, горнодобывающего и химического производств, топливно-энергетического комплекса. Существующие технологии вторичного использования углехимических и коксохимических вторичных продуктов требуют постоянной доработки для решения непрерывно растущего числа задач, таких как экология, энергосбережение, повышение рентабельности предприятий. В этой области актуальным становится развитие переработки вторичных продуктов в товарную продукцию.

Металлургические предприятия неразрывно связаны с производством кокса. Одним из основных побочных продуктов технологического процесса получения кокса является коксовая пыль. Это ценное топливо с высоким содержанием углерода. При этом выбросы пыли (веществ в виде взвешенных твердых частиц) на коксохимических предприятиях Украины за 2014 г. составили почти 4 тыс. т [2].

Коксовая пыль образуется практически на всех стадиях производства. Большое количество пыли выделяется на УСТК при тушении и во время перегрузки на конвейерах. Коксовая пыль требует специальной подготовки для вторичного использования в металлургии. Одним из методов подготовки выступает окускование. С его помощью пыль можно будет добавлять в шихту для коксования или использовать как материал для вспенивания сталеплавильного шлака.

В технике известны три способа окускования пыли:

1. Агломерация – образование спеканием относительно крупных пористых кусков из мелкой руды или пылевидных материалов. При агломерации легкоплавкая часть материала, затвердевая, скрепляет между собой твердые частицы;
2. Грануляция – процесс переработки материала в куски геометрически правильной, единообразной формы и приблизительно одинаковой массы, называемые гранулами;
3. Брикетирование – процесс получения кусков (брикетов) с добавкой или без добавки связующих веществ, основанный на прессовании смеси в брикеты нужного размера и формы [3].

Первый из этих способов неприменим для коксовой пыли, так как она не содержит в своем составе легкоплавких компонентов. Поэтому практически реализуемыми являются только способы грануляции и брикетирования, которые актуальны и для улучшения потребительских свойств коксовой мелочи.

В работе [1] было реализовано окускование коксовой пыли по технологии брикетирования и термобрикетирования на лабораторном стенде, состоящем из прессы, формы для прессования и муфельной печи, где брикет проходил термическую обработку. В качестве связующего использовались фусы отделения конденсации каменноугольной смолы, т.к. они также являются вторичным продуктом коксохимического производства и образуются в количествах, достаточных для внедрения процесса непосредственно на предприятии. Брикет, приготовленный с использованием каменноугольных фусов и не прошедшие термоподготовку, не являются бездымными, поэтому как топливо они подходят только для крупных предприятий, обладающих мощной системой очистки дымовых газов, и могут найти применение например в металлургических печах (восстановитель металла, энергоноситель).

Было установлено, что при недостатке связующего брикет разрушается при извлечении из формы для прессования, а при избыточном количестве связующего брикет может сгореть на стадии его термообработки или термобрикетирования при прокаливании. Подобран температурный режим прокаливании брикета, т.е. режим, при котором обеспечивается выход летучих веществ из связующего компонента, но не происходит озоление брикета. Конечная температура прокаливании равна 250-300 °С при скорости нагрева 25 °С/мин. Выбрано оптимальное соотношение массы коксовой пыли и связующего компонента, равное 92 : 8 %. Это подтверждает зависимость проф. Елишевича А.Т., согласно которой добавление связующего более 10 % от массы исследуемого вещества является экономически и технологически нерентабельным [4].

Известен способ получения коксовых брикетов, включающий смешение коксовой мелочи с жидким нефтебитумом, в который предварительно добавляют 4-6 % коксовой пыли, а затем смешивают с концентратом сульфит-спиртовой барды, модифицированным 10-20 % порошка карбамида по массе [5]. Брикетирование смеси производят на вальцовом прессе при наложении внешнего давления в течении 20-30 мин. Используют коксовую мелочь с размером частиц, мм: +0,05 – 10 %; 0,025-0,05 – 25 %; 0,01-0,025 – 35 % и -0,025 – 30 %.

Недостаток этого способа связан со сложностью реализации на практике точного соотношения указанных размеров частиц коксовой пыли.

Существует еще один способ получения коксовых брикетов, включающий в себя смешение мелочи с раз-

мером частиц, мм: 0,55-3 – 20 %; 0,2-0,55 – 30-35 % и -0,2 – 50-75 % со связующим на основе производного сульфокислоты (жидкий или порошкообразный лигносульфонат аммония или кальция) в количестве 3-10 % по массе [5]. Брикетируют смесь при давлении 100-200 МПа с последующей термообработкой брикетов при 200-700 °С в течение 10-120 мин.

Недостатком данного способа являются значительные капитальные затраты, связанные с установкой прессов, развивающих высокое давление, что влечет дополнительные энергетические затраты и снижает производительность установки. Также переуплотнение брикета приводит к значительному снижению его реакционной способности.

В 1995 году Лурий В.Г. предложил способ получения коксовых брикетов, назвав его “KOKSBRIK” [6]. Брикет, полученный данным способом, предлагается использовать в качестве энергоносителя и восстановителя для электротермического производства фосфора, чугуна, стали, ферросплавов, огнеупорных изделий, сахара, а также в качестве топлива в бытовых и промышленных топках.

Предложенный способ [6] включает в себя смешение коксовой мелочи с 3-10 % по массе связующего на основе производного сульфокислоты, брикетирование смеси и последующую термообработку при 200-700 °С в течении 10-120 мин. Для смешения используют коксовую мелочь с размером частиц в следующем соотношении: 6-2,5 мм – 15-25 %, <1 мм – до 100 %. Брикетирование ведут под давлением 5-90 МПа. В качестве связующего используют лигносульфонат или натриевую соль метиленафталинсульфокислоты, которые могут быть модифицированы 10-30 % по массе кубовых остатков ректификации таллового масла.

В работах Солодова В.С. и др. рассмотрено брикетирование коксовой пыли, предварительно обогащенной по методу масляной агломерации. Коксовая пыль по свойствам в определенной степени схожа с угольными шламами, поэтому такое обогащение позволяет снизить ее зольность, а применение в качестве связующего реагента карбамида и жидких вторичных продуктов коксохимии будет способствовать достаточной прочности готовых брикетов [7, 8]. Расход карбамида составляет 4-6 % от массы исходного концентрата, давление накладывают ступенчато от 0,5 до 1,5 МПа при максимальной нагрузке в течении 3-5 мин [8].

Белорусскими исследователями разработана технология получения брикетов из коксовой мелочи в смеси с торфом для использования их при плавке чугуна в вагранке или в качестве коммунально-бытового топлива [9]. Для получения торфобрикетов, соответствующих необходимой прочности на изгиб 2-4 МПа, целесообразно использовать верховой или низинный фрезерный торф со степенью разложения более 15 %, или

торфяную сушенку той же степени разложения, подготовленную к брикетированию по технологии торфобрикетного производства. Полидисперсная смесь торфяных частиц должна иметь размеры не более 5 мм, а частиц кокса – не более 3 мм. Влага торфа или сушенки – не более 20 %, а коксовой мелочи – не более 5 %. Массовая доля коксовой мелочи в брикетах – не более 30 %. Прессование торфококсовых брикетов проводят при давлении от 80 до 120 МПа.

Известен метод термоокислительной обработки брикетов, заключающийся в том, что полученные брикеты из мелочи, имеющей малый выход летучих веществ (антрацит, тощий уголь, полукоксовая и коксовая мелочь) со связующим веществом, подвергаются обработке горячими дымовыми газами, содержащими свободный кислород [10]. При термоокислительной обработке происходит полимеризация веществ, входящих в связующее, и образование твердого «скелета», прочно связывающего частицы мелочи в брикете, который горит без копоти. В зависимости от свойств применяемого связующего продолжительность выдержки брикетов в потоке дымовых газов, содержащих 8-10 % кислорода, составляет от 1 до 3 ч. С увеличением температуры газов, содержания в них кислорода и с изменением размеров брикетов продолжительность термоокислительной обработки изменяется. В зависимости от перерабатываемого вида топлива процесс осуществляется в 1-3 степени.

При использовании коксовой мелочи процесс осуществляется в две стадии: брикетирование с органическими связующими (асфальтенами, пеками и др.) и термическая обработка брикетов, которая проходит при высоких температурах. По этому методу во Франции разработан способ производства бездымного топлива «Инишар». Сущность способа состоит в брикетировании антрацитовой мелочи с каменноугольной смолой или пеком и обработке брикетов массой 20-40 г в течение 2,5 ч на конвейере дымовыми газами при температурах 450-500 °С, где и происходит термоокислительный процесс [10].

В Бельгии разработан способ производства бездымного топлива, сущность которого заключается в термоокислительной обработке брикетов из антрацитовой мелочи с каменноугольной смолой или пеком в кипящем слое песка. Окисление протекает интенсивнее, если в качестве связующего применяется пек [3].

Методы термоокислительной обработки брикетов со связующим дают возможность получить прочное термоустойчивое топливо. Но такие технологии требуют значительных капитальных затрат, имеют высокую энергоемкость, связующие вещества дефицитны, экологически опасны и поэтому не находят широкого распространения [10].

В работе [11] приведены исследования по приготовлению нефтекоксовых брикетов из коксовой мелочи,

получаемой на установке замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков и окисленного битума, полученного окислением гудрона, тяжелой смолы пиролиза или экстракта от селективной очистки масел. Температура размягчения используемого битума – 55-65 °С. Перечисленные компоненты смешиваются при температуре 180-200 °С. Количество связующего составляет 7-15 % от общей массы. Связующее предварительно подвергается термоокислительной обработке при температуре 230-250 °С до достижения заданной температуры размягчения. Образующую массу выводят из смесителя и подвергают прессованию под давлением 25 МПа.

В ГП «УХИН» разработаны технические условия ТУ У 10.1-00190443-069-2002 на брикеты коксоугольные [12]. Эти технические условия распространяются на брикеты, получаемые при брикетировании коксовой мелочи, каменных и бурых углей, антрацитов и продуктов их переработки (угольных штыбов, шламов) и других органических продуктов, а также их смесей, с добавлением связующего, стабилизатора, наполнителя и гидрофобизатора. В зависимости от исходного сырья (коксовая мелочь, угольная продукция и их смесь) брикеты подразделяют на три вида: БК, БУ и БКУ соответственно.

В качестве связующего (3-10 %) для коксоугольных брикетов используют цемент, жидкое стекло, лигнин, лигносульфонаты, мелассу, крахмалсодержащие продукты, их смеси или продукты их переработки, т.е. экологически чистые вещества. Как стабилизатор (до 2 %) применяют мел, известь, гидроксиды и оксиды магния, марганца и др. Допускается использование наполнителя (до 60 %), представляющего собой мелкие фракции и пыли продуктов производства металлургической и других отраслей промышленности. В качестве гидрофобизатора применяют продукты парафиновой и силиконовой природы, в количестве до 2 %.

Основными потребителями таких брикетов являются отечественные и зарубежные предприятия металлургической, сахарной промышленности, коммунально-бытовой сферы [12]. Разработаны технологические регламенты получения брикетов для условий нескольких украинских предприятий.

Следует отметить, что технологии окусковывания, гранулирования и брикетирования проработаны в большей степени для угольных шламов и мелких классов углей, чем для коксовой мелочи. Это связано с тем, что угольная мелочь хорошо поддается смачиванию, а коксовая мелочь (пыль) является гидрофобной. Известно много способов, включающих обезвоживание и сушку исходного угля до влажности 2-3 %, смешивания его с жидкими или твердыми связующими (нефтебитумы, каменноугольный пек, сульфат-спиртовая барда, твердые глины, цемент), прессование смеси под давлением 20-50 МПа, и последующее охлаждение [13, 14]. При

сжигании брикетов из угольных шламов коэффициент полезного использования угля составляет 70-80 % [15].

Известна технология брикетирования влажных шламов (без предварительной сушки), использующая в качестве связующего природный полимерный материал – технические лигносульфонаты, образующиеся на целлюлозно-бумажных комбинатах при производстве сульфитной целлюлозы. Оптимальные связующие свойства были получены для модифицированных лигносульфонатов, состоящих из 90 % технических лигносульфонатов и 10 % кубового остатка периодической дистилляции капролактама [16].

Хорошо подходят для связывания влажных мелких классов угля и угольных шламов водные растворы латекса, бустилата, клея ПВА. При этом частичная сушка брикетов производится за счет тепла, выделяемого при брикетировании прессованием [17].

В Европе уже оценили преимущества брикетированного топлива. В Англии, Германии, Чехии, Польше, Турции, а также США, Австралии и других странах по различным технологиям производят брикеты на базе угольной мелочи в больших объемах [18].

Помимо брикетирования коксовой мелочи и пыли были предложены другие способы улучшения потребительских свойств этих материалов. Так, в работах Андриянцева С.А. и Бондаренко А.В. [19, 20] рассмотрена возможность использования в качестве сырья для получения адсорбционно-активных углеродных материалов мелкодисперсной коксовой пыли (размер частиц 0,09-0,4 мм) с зольностью 8-13 %. Коксовую пыль подвергали активации серной кислотой и гидроксидом калия с дальнейшей термообработкой (400 и 750 °С) для развития пористости и придания сорбционных свойств. Полученный сорбент рекомендуется добавлять непосредственно в емкость для хранения товарного толуола, что позволяет очищать его от примесей. Оптимальная дозировка сорбента составляет 0,5 кг на 100 л толуола. Отработанный сорбент предлагается утилизировать в угольную шихту для коксования.

Таким образом, известно множество технологий брикетирования коксовой мелочи и пыли со связующими, такими как фусы, тяжелые фракции поглотительного масла, нафталин и т.д. Главным достоинством этих технологий является то, что не требуется финансовых затрат на закупку и транспортировку связующего извне, и производство брикетов может осуществляться непосредственно на территории коксохимического предприятия.

Недостатком этих технологий являются значительные выбросы токсичных продуктов горения в атмосферу при сжигании брикетов. Решением этой проблемы может стать термическая обработка брикетов, что в свою очередь делает брикеты бездымными. Как уже говорилось, брикеты, приготовленные с использованием каменноугольных фусов и не прошедшие тер-

моподготовку, не являются бездымными, поэтому как топливо они подходят только для крупных предприятий, обладающих мощной системой очистки дымовых газов.

Исследования свойств брикетов, выполненных в ГП «УХИН» по заданию ООО «МЕТИНВЕСТХОЛДИНГ», показали, что их прочность недостаточна для использования в доменном производстве. Наиболее реальный путь их использования – бытовая сфера, где они должны быть конкурентоспособными по цене в сравнении с другими видами бытового топлива, – прежде всего с углем.

В связи с этим более актуальными являются, с нашей точки зрения, технологии гранулирования, позволяющие получать из наименьших зерен коксовой мелочи (<1-3 мм) гранулы размером до 10 мм. Такие гранулы могут быть более эффективно использованы в агломерационном производстве, так как будут характеризоваться меньшей скоростью сгорания, не будут уноситься с ленты агломерационной машины отходящими газами, а выделяющее тепло будет использоваться главным образом в целевом направлении – для сплавления мелких зерен железной руды в агломерат.

Однако, как уже отмечалось, вопросы технологии гранулирования в большей степени проработаны для гидрофильных, хорошо смачиваемых водой угольных шламов и мелких классов углей, чем для гидрофобной, практически несмачиваемой коксовой мелочи. В частности, известен двухстадийный способ изготовления пористого заполнителя для производства строительных материалов на основе отходов флотации угля, в соответствии с которым вначале отходы флотации гранулируют, а затем сушат в кипящем слое при температуре 800-1000 °С [21].

Наряду со способами многостадийного снижения влажности вторичных продуктов провели промышленное испытание сушки и грануляции концентрированной суспензии отходов флотации [22]. При этом выявили недостатки данного метода: большой расход топлива на сушку, значительные выбросы пылевидных частиц в систему очистки газов, низкую производительность сушилки, налипание недосушенного продукта в разгрузочных трактах, сложность автоматизации процесса и т.д. Попытка осуществить термообработку сгущенной суспензии отходов флотации в кипящем слое также выявила ряд отрицательных факторов: необходимость работы сушильной установки на материале узкого класса крупности и возврат в исходный продукт до 40 % материала, вынесенного с отработанным теплоносителем через системы сухой и мокрой пылеочистки.

Таким образом, сушка сгущенных суспензий характеризуется высокими эксплуатационными затратами на топливо, снизить которые можно, в частности, используя способ, предложенный специалистами Харьковского политехнического института [23]. Он предусматри-

вает смешивание сгущенной суспензии с сухим материалом и последующее гранулирование и сушку полученного продукта. Смешивание позволяет производить материал с заданными реологическими свойствами. Скорость гомогенизации смеси суспензии с сухими отходами определяется влажностью суспензии и гранулометрическим составом сухих отходов.

Выбор соотношения количества сухих отходов и суспензии влажных отходов определяется как способом окускования смеси, так и способом сушки влажных гранул [24]. При формировании влажных формовок экструзионным способом их сушка в барабанной сушилке без образования агломератов возможна при влажности до 24 %. В сушилке кипящего слоя можно сушить гранулы с влажностью до 26 %.

Давление, необходимое для экструзии влажного осадка в области рабочих влажностей 24–26 %, составляет до 1 МПа, и может быть обеспечено выпускаемыми промышленными прессами. Влажные гранулы цилиндрической формы обезвоживаются в сушилке кипящего слоя. Удельный влагосъем при температуре сушильного агента 500 °С составил 1100 кг/м<sup>2</sup> поперечного сечения реактора кипящего слоя при расходе сушильного агента 9 м<sup>3</sup>/кг испаренной влаги.

Возможно также получение гранул сферической формы в чашевых грануляторах или барабанах-окомкователях по аналогии с получением окатышей для доменного производства.

При использовании для получения гранул органического связующего необходимо предусмотреть их термическую обработку для предотвращения ухудшения условий труда и загрязнения окружающей среды в результате выделения паров связующего в помещениях и оборудовании агломерационной фабрики.

#### Выводы

1. Окускование мелкодисперсных углеродсодержащих материалов является актуальным процессом.

2. Предпочтение отдается технологиям получения бездымных брикетов с применением дешевого связующего. Во многих исследованиях в качестве связующего применяют каменноугольные смолу и пек.

3. Большинство исследований по окусковыванию коксовой мелочи и пыли сосредоточены на процессе брикетирования; мало изучены остаются процессы агломерации и грануляции.

#### Библиографический список

1. **Кравцов В.П.** Актуальность технологии брикетирования коксовой пыли / **В.П. Кравцов, А.В. Папин** // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2012. – № 4 (92). – С. 112–113.

2. *Технический отчет предприятий УНПА «Укркок» за 2014 г.* – Днепропетровск: УНПА «Укркок», 2015. – 76 с.

3. **Крохин В.Н.** Брикетирование углей / **В.Н. Крохин**. – М.: Недра, 1974. – 216 с.

4. **Елишевич А.Т.** Брикетирование угля со связующим / **А.Т. Елишевич**. – М.: Недра, 1972. – 160 с.

5. **Солодов В.С.** Технологические аспекты брикетирования мелкодисперсных твердых углеродсодержащих материалов / **В.С. Солодов, А.В. Папин, В.И. Косинцев, А.И. Сечин** // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2013. – № 3. – С. 110–113.

6. **Лурий В.Г.** Результаты исследований окускования каменноугольной, коксовой мелочи и шламов / **В.Г. Лурий, Ю.Н. Кузнецов, Ю.И. Терентьев** // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 1995. – № 4. – С. 96–97.

7. **Солодов В.С.** Разработка технологии утилизации коксовой пыли коксохимических производств в виде брикетов повышенной прочности / **В.С. Солодов, А.В. Папин, А.Ю. Игнатова и др.** // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-2. – С. 159–164.

8. Патент РФ № 2468071. Способ брикетирования коксовой пыли / **А.В. Папин, В.С. Солодов, А.Ю. Игнатова** // КузГТУ. Заявл. 26.10.2011, опублик. 27.11.2012.

9. **Михновец Д.Н.** Перспективы утилизации коксовой мелочи / **Д.Н. Михновец, К.П. Дубиняк, Н.В. Кислов, П.В. Цыбуленко** // Литье и металлургия. – 2012. – № 3 (67). – С. 307–308.

10. **Терентьев Ю.И.** Повышение ценности каменного угля и шлама / **Ю.И. Терентьев** // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 1995. – № 4. – С. 44–50.

11. **Гусейнова А.Р.** Разработка технологии получения топливных брикетов с применением коксовой мелочи / **А.Р. Гусейнова, Н.А. Салимова, Л.В. Гусейнова** // Литье и металлургия. – 2012. – № 3 (67). – С. 325–327.

12. ТУ У 10.1-00190443-069-2002. «Брикеты коксовугильни».

13. **Злобина Ю.С.** Экологические и технологические аспекты утилизации твердых углеводородных отходов / **Е.С. Злобина, А.В. Папин, А.Ю. Игнатова** // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2015. – № 3 (109). – С. 92–101.

14. **Дюканов А.Г.** Брикетирование угольных шихт перед коксованием и перспективы его совершенствования / **А.Г. Дюканов, Ю.С. Васильев, Ю.И. Гречко [и др.]** // Кокс и химия. – 1990. – № 6. – С. 12–13.

15. **Сергин А.И.** Прогрессивный алгоритм создания технологий производства брикетов из угольных шламов / **А.И. Сергин, Е.Г. Горлов** // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – № 10. – С. 416–418.

16. **Евстифеев Е.Н.** Переработка антрацитовых шламов и итывов в топливные брикеты / **Е.Н. Евстифеев, Е.М. Попов, Г.И. Рассихин** // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 10. – С. 118–120.

17. Патент РФ № 2330062. Способ брикетирования влажных мелких классов угля и шламов / **В.А. Марченко, С.Г. Фомичев** // Заявл. 29.01.2007, опублик. 27.07.2008.

18. Технология брикетирования мелкодисперсных отходов. Переработка отходов в сырьё / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.acanmachine.com/BROCHURE/ACAN\\_Pererabotka\\_Ugolnih\\_Othodv.pdf](http://www.acanmachine.com/BROCHURE/ACAN_Pererabotka_Ugolnih_Othodv.pdf).

19. Андриянцева С.А. Синтез и свойства адсорбционно-активных материалов, полученных на основе коксовой пыли / С.А. Андриянцева, А.В. Бондаренко // Научные ведомости. Серия: Естественные науки. – 2011. – № 9 (104). – С. 96-102.

20. Андриянцева С.А. Повышение сортности товарного толлуола с применением сорбентов из отходов коксохимического производства / С.А. Андриянцева, А.В. Бондаренко // Вестник ТГТУ. – 2012. – Т. 18, № 1. – С. 159-165.

21. Авторское свидетельство СССР № 785263. Способ изготовления пористого заполнителя / Ю.М. Рубин, Н.В. Гав-

рик, О.И. Хвастухин [и др.] // Заявл. 19.07.1978, опубл. 07.12.1980.

22. Рубин Ю.М. Сушка и гранулирование отходов флотации угля / Ю.М. Рубин, Н.В. Гаврик, Н.Ф. Лях // Кокс и химия. 1983. № 12. С. 47-49.

23. Авторское свидетельство СССР № 1171510. Способ получения гранул из отходов флотации / Е.М. Соколова, Е.А. Скрипник, К.А. Белов [и др.] // Заявл. 23.12.1982, опубл. 07.08.1985.

24. Скрипник Е.А. Подготовка отходов флотации угля к утилизации / Е.А. Скрипник, В.М. Клинин, Т.Н. Потапова // Кокс и химия. 1991. № 9. С. 47-48.

Статья поступила в редакцию 06.03.2016

## ANALYSIS OF METHODS OF IMPROVING OF CONSUMER PROPERTIES OF COKE BREEZE AND DUST

© Shulga I.V., PhD in technical sciences, Zelenskii O.I., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»), Skripchenko N.P., PhD in technical sciences (PJSC «AVDIIVKA COKE»)

*The article provides an analysis of the various ways to improve the consumer properties of coke breeze and dust. The only industrial method of achievement of this aim is an increasing of the linear dimensions of particles of these materials. The main directions have been considered for the granulation and briquetting fine carbonaceous materials.*

Keywords: coke breeze, coke dust, granulation, briquetting, consumer characteristics.

УДК 662.749.001.5

## ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГІЛЬНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ МАСИ ЗА ДОПОМОГОЮ ПРИСКОРЕНОГО МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ ТИСКУ РОЗПИРАННЯ

© А.С. Коверя

Національна металургійна академія України, 49600, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна 4, Україна

Коверя Андрій Сергійович, канд. техн. наук, доц. каф. металургійного палива і вогнетривів, e-mail: [nakover@ua.fm](mailto:nakover@ua.fm)

*У статті вперше зроблена спроба оцінки в'язкості вугільної пластичної маси, використовуючи комплексний показник динаміки тиску розпирання, що визначається прискореним методом. Встановлено, що для оцінки в'язкості коксівного вугілля може використовуватись комплексний показник динаміки тиску розпирання  $P_3/f/100$ .*

Ключові слова: вугільні концентрати, пластичний стан, тиск розпирання, в'язкість.

\*\*\*\*\*

### 1. Вступ

Неодмінною умовою для отримання коксового пирога з дрібнодисперсної вугільної шихти в процесі шарового коксування є утворення пластичної маси. Однією з важливих характеристик вугільної пластичної маси є її в'язкість. Цей показник узагальнює всі властивості вугільної пластичної маси і має найбільший вплив на процес коксування.

Відомо, що в'язкість пластичної маси визначає динаміку утворення і накопичення парогазових продуктів, що утворюються при термічній деструкції, і тим самим величину тиску розпирання [1, 2]. Виходячи з цього, в роботі виконана спроба оцінки властивостей вугільної пластичної маси за допомогою комплексних показників динаміки тиску розпирання, які визначаються прискореним методом [3].

Виникнення тиску розпирання пояснюється тим, що вугільна пластична маса, перебуваючи в замкнутому об'ємі і маючи певну товщину і в'язкість, чинить опір проходженню парогазових продуктів термічної деструкції вугілля. Кожне вугілля, в залежності від своєї природи, способу підготовки і умов нагрівання розвиває певний тиск розпирання.

Слід зазначити, що по відношенню до пластичної маси вугілля більш правильно використовувати термін пластичність, ніж в'язкість, тому що пластична маса багатофазна, а її стан залежить від кількісного співвідношення окремих фаз, розмірів часток, що складають тверду фазу. Тобто вона подібна іншим системам, для яких цей термін вживається. Але внаслідок невстановленої термінології автор буде вживати термін в'язкість, а також її зворотну характеристику – плинність (російською – текучесть [4]), хоча вони відносяться лише до нормальних рідин. Також в роботі не обговорюється, чи дорівнює в'язкість пластичної маси в'язкості неньютонівської рідини, чи вона дорівнює в'язкості рідинної фази або є функцією вмісту твердої. Автор застосовує поняття в'язкості, як узагальнюючої характеристики властивостей вугільної пластичної маси.

У практиці визначення в'язкості вугільної пластичної маси широкого розповсюдження набув метод Гізелера. Сутність методу полягає у визначенні пластичних властивостей вугілля при нагріванні їх в тиглі з мішалкою шляхом зміни швидкості обертання мішалки в пластичній масі, що утворюється в залежності від підвищення температури [5]. Оцінку в'язкості вугілля та шихт виконують, спираючись на показник максимальної плинності ( $t_{max}$ , °C).

Свого часу на теренах колишнього СРСР, для оцінки в'язкості вугільної пластичної маси активно використовувались методи Кушнірєвича М.Р. і Грязнова М.С. [6].

Враховуючи те, що всі методи оцінки пластичних властивостей вугілля є непрямими і базуються на різних принципах визначення властивостей вугілля, які мають місце в пластичному стані, в даній роботі реалізований підхід до оцінки якості пластичної маси шляхом встановлення залежностей між показниками динаміки спучування і тиску розпирання вугільних концентратів, отриманих в однакових умовах.

У науковій літературі питанню оцінки пластичних характеристик вугілля надається велика увага. Особливої уваги заслуговують дослідження по розробці нових показників властивостей вугілля в пластичному стані і можливості розрахунку в'язкості за правилом адитивності.

У публікації [7] запропоновано новий показник властивостей вугілля та їх сумішей, який отримують в результаті використання візкозіметричного і термографіметричного методів досліджень – показник  $\Delta t$ . Це комплексний показник, що характеризує різницю температур максимальної швидкості втрати пластичної маси ( $t_m$ , °C) і її затвердіння ( $t_z$ , °C). Встановлено, що оптимальна глибина протікання хімічних реакцій та взаємодії всіх складових пластичної маси можлива при максимальному газовиділенні в період перебування вугілля в пластичному стані, тобто коли  $t_m < t_z$ . Оптимальне значення пластичних властивостей вугілля та їх сумішей знаходиться в межах  $-20 < \Delta t < +5$ .

У роботі [8] вивчали термопластичність двох типів вугілля і їх сумішей в умовах ізотермічного і неізотермічного нагрівання при 600-800 К. Автори отримали важливий результат, відповідно до якого логарифм значень в'язкості сумішей для всього температурного інтервалу пластичності можна розглядати як адитивну величину значень  $lg(\eta)$  окремого вугілля.

Справедливість правила логарифмічної адитивності в'язкості пластичного шару для відповідного температурного інтервалу шихти підтверджена в роботі [9]. Також встановлено, що дане правило дотримується і при істотній відмінності в ступені метаморфізму вугілля, що входить до суміші. Так, в температурному інтервалі поблизу межі затвердіння завантаження, підвищення в'язкості компонентів пластичного шару низькометаморфізованого «усадкового» вугілля компенсується зниженням в'язкості компонентів вугілля високого рангу, що розм'якшуються.

Окремо слід зазначити роботу [10], в якій для чотирьох експериментальних даних окисненого жирного вугілля встановлений тісний зв'язок ( $R^2 = 99,87\%$ ) зміни тиску розпирання від максимальної плинності за методом Гізелера.

## 2. Матеріали дослідження

Предметом дослідження виступало вугілля і вугільні концентрати різних технологічних марок, характеристика яких наведена в табл. 1. Цей дослідний масив було сформовано виходячи з досліджень динаміки спучування і тиску розпирання, які були отримані автором протягом декількох років.

## Характеристика вугілля

Марка вугілля (за ДСТУ 3472-96)	№ з/п	Найменування проб вугілля (шахта, ЦЗФ)	Технічний аналіз, %				Пластометричні показники, мм	
			W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	S <sup>d</sup> <sub>t</sub>	y	x
Г	1	Октябрьська ЦЗФ	0,9	6,1	40,2	1,87	11	34
	2	Комсомольська ЦЗФ	1,2	5,4	39,2	1,70	10	44
	3	ш. Зарічна	1,2	6,0	41,8	0,38	10	37
	4	Добропільська ЦЗФ	2,2	8,5	37,2	1,80	12	43
	5	ш. Комсомолец	1,0	9,7	43,3	0,29	17	36
	6	ш. Степна	3,2	4,3	38,2	0,66	<6	64
	7	Криворізька ЦЗФ	1,8	8,2	38,2	1,88	12	42
	8	Селідівська ЦЗФ	1,1	7,7	39,9	1,43	12	37
	9	ш. Ленінськ-Кузнецька	0,8	9,5	37,3	0,44	11	40
	10	Луганська ЦЗФ	1,2	7,9	37,9	1,23	11	34
	11	Селідівська ЦЗФ	1,0	3,0	36,4	1,96	23	36
	12	Прокоп'євська ЦЗФ	2,0	8,7	37,7	0,49	10	41
	13	ш. Ювілейна	2,3	11,5	39,7	1,60	8	45
Ж	1	Краснолиманська ЦЗФ	1,1	7,4	36,9	2,88	22	29
	2	Краснолиманська ЦЗФ	0,3	7,2	31,7	2,83	23	20
	3	Краснолиманська ЦЗФ	1,0	7,4	35,9	3,0	17	27
	4	Дзержинська ЦЗФ	1,1	9,1	32,3	3,1	32	-1
	5	ш. Самсонівська	0,9	8,7	34,0	3,24	32	2
	6	ш. ім. Засядько	2,1	7,6	31,6	1,84	30	0
	7	ш. ім. Дзержинського	1,0	1,3	30,0	1,57	31	0
К	1	Вузловська ЦЗФ	1,7	7,4	27,2	1,40	12	20
	2	Вузловська ЦЗФ	1,5	9,9	24,1	2,05	17	16
	3	Колосниковська ЦЗФ	1,4	9,1	26,5	1,05	18	19
	4	Колосниковська ЦЗФ	1,7	9,5	22,7	1,67	16	11
	5	ш. Красноармійська Західна №1	3,2	8,5	28,8	0,67	12	19
	6	Селідівська ЦЗФ	1,5	9,9	28,9	0,93	13	9
	7	Михайлівська ГЗФ	2,4	8,1	21,7	1,9	25	5
	8	ш. ім. Бажанова	0,8	1,5	21,4	1,75	24	0
КС	1	Шолоховська ЦЗФ	1,3	9,3	25,8	0,54	10	35
	2	Калінінська ЦЗФ	1,5	7,1	20,0	0,49	<6	40
ПС	3	Вузловська ЦЗФ	1,0	7,9	20,9	2,12	8	27
	4	Вузловська ЦЗФ	1,2	7,1	18,2	2,22	10	9
	5	Нерюнгринська ЦЗФ	1,8	8,8	20,7	0,91	10	11

## 3. Методи досліджень

Основною методичною базою дослідження виступає модернізований дилатометричний метод ІГК-ДМетІ для визначення динаміки спучування вугілля і прискорений метод визначення показників динаміки тиску розпирання, які детально описані в [3, 11].

Сутність методів полягає у швидкісному нагріванні при постійній температурі печі (500 °С) спресованої вугільної проби масою  $2 \pm 0,01$  г і визначенні, за пер-

шим методом, в умовах вільного розширення періоду нагрівання до початку спучування ( $P_H$ , с), періоду спучування ( $P_C$ , с) і індексу спучування ( $I_C$ , мм) вугілля, а за другим методом – показників динаміки тиску розпирання при постійному об'ємі завантаження при встановленні початкового зовнішнього навантаження.

Важливим для отримання залежностей між показниками цих методів є проведення дослідів в абсолютно однакових умовах (швидкість нагрівання, тиск пресу-

вання і маса наважки, використання одного нагрівального блоку печі, однакових термопар).

#### 4. Результати досліджень та їх обговорення

Результати визначення показників динаміки тиску розпирання вугілля і вугільних концентратів наведені в

табл. 2, а результати визначення динаміки спучування на модернізованому приладі – в табл. 3. Як видно з результатів дослідження, обидва методи характеризуються високою диференційною здатністю до властивостей вугілля.

Таблиця 2

Показники динаміки тиску розпирання

№ за табл. 1	P <sub>1</sub> , кПа	P <sub>2</sub> , кПа	P <sub>3</sub> , кПа	a, c	t <sub>a</sub> , °C	b, c	t <sub>b</sub> , °C	c, c	t <sub>c</sub> , °C	d, c	t <sub>d</sub> , °C	e, c	t <sub>e</sub> , °C	f, c	t <sub>f</sub> , °C	P <sub>2</sub> ·d/100, кПа·с	P <sub>3</sub> ·f/100, кПа·с
Г1	1291	3027	2478	246	0 <sup>*</sup> -319	109	319-401	15	401-406	63	406-442	18	442-446	151	446-481	1907,01	3741,8
Г2	1396	2935	2935	253	0-333	105	333-410	10	410-413	56	413-445	5	445-447	189	447-488	1643,6	3563,3
Г3	1018	2369	2213	280	0-332	170	332-428	11	428-431	50	431-446	5	446-447	88	447-468	1184,5	1947,44
Г4	1300	2607	2624	254	0-328	115	328-410	7	410-412	58	412-442	11	442-445	134	445-482	1512,06	3516,16
Г5	806	2019	1562	259	0-330	137	330-415	17	415-419	54	419-445	34	445-453	230	453-490	1090,26	3592,6
Г6	588	975	362	254	0-323	235	323-445	12	445-448	110	448-476	50	476-483	140	483-492	1072,5	506,8
Г7	1255	2684	2684	244	0-312	131	312-405	15	405-410	53	410-437	5	437-438	128	438-475	1422,52	3435,22
Г8	1142	2911	2911	230	0-326	151	326-421	14	421-424	48	424-446	9	446-448	96	448-478	1397,28	2794,56
Г9	1295	2605	2605	215	0-306	89	306-385	17	385-391	61	391-432	15	432-436	123	436-476	1589,05	3204,15
Г10	750	3436	2902	239	0-321	180	321-438	13	438-441	62	441-465	11	465-467	81	467-488	2130,32	2350,62
Г11	1178	2184	2184	236	0-339	100	339-407	11	407-412	68	412-445	5	445-446	110	446-479	1485,12	2402,4
Г12	1224	2847	2847	240	0-316	125	316-402	12	402-406	61	406-437	11	437-440	136	440-470	1736,67	3871,92
Г13	1049	2618	2618	265	0-336	145	336-421	11	421-424	51	424-443	7	443-445	91	445-466	1335,18	2382,38
Ж1	1504	2033	2033	230	0-311	84	311-385	8	385-388	48	388-419	12	419-422	140	422-461	975,84	2846,2
Ж2	1445	2117	2121	260	0-327	92	327-392	9	392-395	61	395-425	14	425-428	138	428-474	1291,37	2926,98
Ж3	1077	1739	1739	208	0-292	104	292-373	12	373-377	60	377-409	8	409-412	90	412-445	1043,4	1565,1
Ж4	1369	1700	1700	262	0-318	87	318-387	6	387-389	65	389-423	8	423-425	149	425-468	1105	2533,0
Ж5	1310	1619	1640	226	0-301	99	301-382	10	382-385	65	385-422	23	422-430	103	430-463	1052,35	1689,2
Ж6	1314	1946	1946	246	0-324	81	324-389	22	389-396	76	396-435	14	435-440	142	440-476	1478,96	2763,32
Ж7	1073	1867	1867	304	0-357	121	357-420	11	420-424	80	424-449	10	449-453	120	453-479	1493,6	2240,4
К1	1399	2899	2908	269	0-351	99	351-408	8	408-410	88	410-451	15	451-454	230	454-496	2551,12	6688,4
К2	1477	2884	2884	358	0-400	137	400-451	13	451-454	106	454-476	8	476-478	334	478-500	3057,04	9632,56
К3	1765	3010	3018	312	0-381	85	381-423	7	423-425	92	425-460	7	460-462	209	462-493	2769,2	6307,62
К4	1816	2648	2648	333	0-375	96	375-418	7	418-420	75	420-443	8	443-445	210	445-480	1986,0	5560,8
К5	1488	3356	2609	342	0-376	111	376-434	8	434-437	80	437-464	8	464-466	250	466-492	2684,8	6522,5
К6	1632	3460	2586	318	0-368	96	368-420	9	420-423	109	423-462	16	462-466	268	466-498	3771,4	6930,48
К7	1599	2992	2992	309	0-376	77	376-420	15	420-424	116	424-468	7	468-470	236	470-500	3470,72	7061,12
К8	1400	2727	2727	405	0-402	94	402-434	9	434-436	115	436-461	9	461-463	337	463-500	3136,05	9189,99
КС1	1530	3506	2867	322	0-381	123	381-439	15	439-443	101	443-468	18	468-472	188	472-494	3541,06	5389,96
КС2	1303	3210	1140	320	0-381	208	381-455	18	455-458	197	458-485	80	485-492	327	492-500	6323,7	3727,8
ПС3	1961	4452	1592	386	0-417	98	417-456	12	456-458	155	458-483	30	483-487	219	487-497	6900,6	3486,48
ПС4	1690	2627	2320	374	0-408	127	408-448	11	448-450	110	450-472	17	472-475	242	475-498	2889,7	5614,4
ПС5	2015	4141	1479	358	0-408	107	408-446	11	446-448	155	448-477	15	477-479	270	479-495	6418,55	3993,3

<sup>\*</sup>) початкова температура вугілля (15-20°C)

Сутність показників динаміки тиску розпирання детально розглянута в роботі [3]. Необхідно лише зупинитись на фізичній сутності комплексних показників  $P_2 \cdot d/100$  і  $P_3 \cdot f/100$ , Па·с.

Показник  $P_2 \cdot d/100$  характеризує розпираючу здатність вугілля і дорівнює добутку максимального тиску розпирання на всю тривалість його дії. Слід зазначити, що після досягнення максимального значення тиску розпирання, в завантаженні ще існує пластична маса.

Показник  $P_3/f/100$  характеризує в'язкість по відношенню до проникнення чохла термопари в пластичну масу. Період  $f$  – це тривалість продавлення чохла пластичної маси після досягнення максимального тиску розпирання, с. Зусилля цього продавлення характеризує величина  $P_3$ . Таким чином, на цій стадії існує опір переміщенню твердого тіла в пластичній масі. Виходячи з цього, слід було очікувати, що краще відповідає плас-

тичним властивостям саме показник  $P_3/f/100$ . Побудова графіків відповідних залежностей і їх аналіз підтвердили це припущення.

Тому в роботі буде розглянутий зв'язок для окремих марок вугілля між показниками спучування ( $I_C$  і  $P_C$ ) і комплексним показником динаміки тиску розпирання, а саме  $P_3/f/100$ .

Таблиця 3

## Показники динаміки спучування

№ за табл. 1	$P_H$ , с	$t_{HC}$ , °C	$P_C$ , с	$t_{KC}$ , °C	$I_C$ , мм
Г1	337	418	185	479	50
Г2	345	417	163	478	43
Г3	368	425	127	467	11
Г4	330	420	210	477	74
Г5	330	415	210	475	90
Г6	361	419	30	430	2
Г7	274	351	278	477	41
Г8	385	430	140	477	24
Г9	313	404	258	482	106
Г10	399	447	55	465	4
Г11	301	400	304	479	141
Г12	351	404	154	462	26
Г13	370	422	145	465	17
Ж1	300	385	376	474	140
Ж2	302	400	387	476	142
Ж3	298	387	232	476	121
Ж4	295	394	537	495	176
Ж5	260	361	611	497	191
Ж6	275	376	535	496	178
Ж7	415	417	485	500	176
К1	321	410	301	491	63
К2	473	458	358	500	25
К3	378	434	460	492	97
К4	343	393	345	483	67
К5	368	427	278	495	40
К6	409	439	248	490	39
К7	329	397	366	498	110
К8	458	439	398	500	118
КС1	411	441	209	483	10
КС2	400	441	220	481	8
ПС3	470	460	284	500	18
ПС4	447	454	377	500	29
ПС5	440	451	280	495	16

#### 4.1. Залежність комплексного показника динаміки тиску розпирання від індексу спучування

Спучування вугілля визначається, в основному, в'язкістю пластичної маси і динамікою виділення легких речовин. Найбільші значення величини спучування характерні для вугілля, в'язкість пластичної маси якого в період пластичного стану мінімальна, а кількість легких продуктів, що виділяються, максимальна.

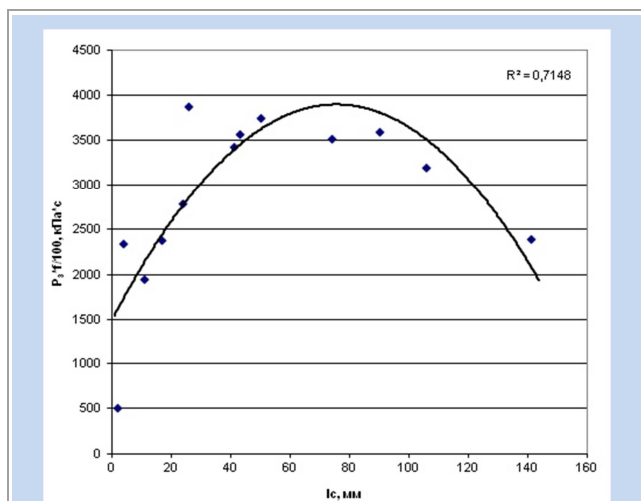


Рис. 1 Залежність показника  $P_3:f/100$  від індексу спучування вугілля марки Г

залежності показника  $P_3:f/100$  від індексу спучування спостерігається і для газового вугілля, але з меншим коефіцієнтом детермінації. Крива для вугілля марки К, завдяки пробам К2 (Вузловська ЦЗФ) і К8 (ш. ім. Бажанова), на відміну від марок Г і Ж, має вигляд класичної параболі.

Виходячі з отриманих даних, найбільшою в'язкістю вугільного завантаження за показником  $P_3:f/100$  характеризується вугілля марки К. При цьому зростання  $I_C$  не є прямим свідченням зниження в'язкості вугільної пластичної маси.

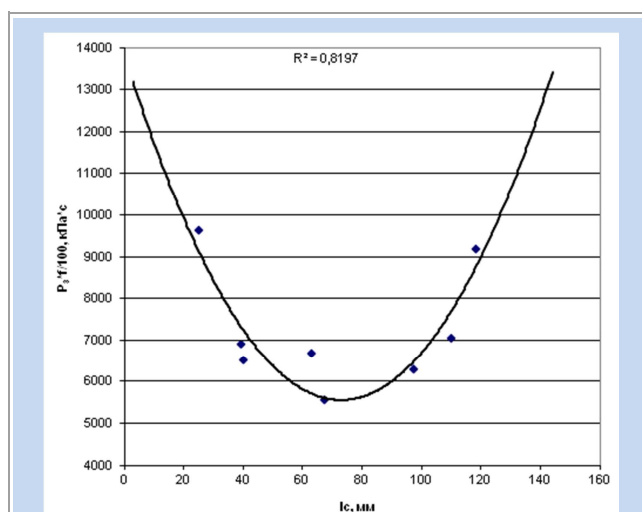


Рис. 3 Залежність показника  $P_3:f/100$  від індексу спучування вугілля марки К

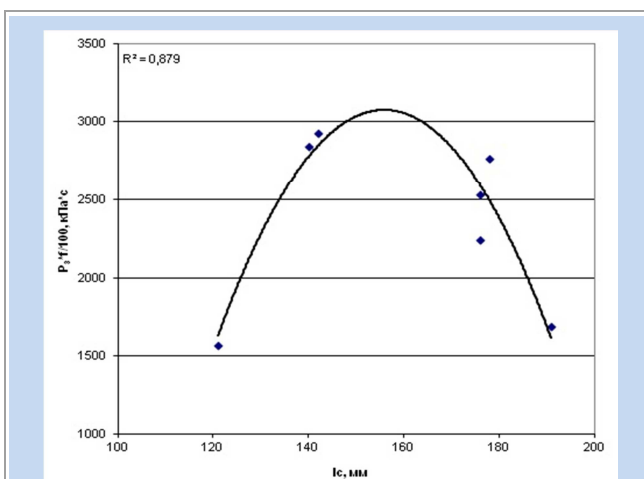


Рис. 2 Залежність показника  $P_3:f/100$  від індексу спучування вугілля марки Ж

На рис. 1-3 представлені графічні залежності показника  $P_3:f/100$  від індексу спучування. Як видно, ці залежності мають нелінійний характер. Встановлено, що найкращий зв'язок має місце для вугілля марки Ж (коефіцієнт детермінації складає 0,879). Схожий характер

#### 4.2. Залежність комплексного показника динаміки тиску розпирання від періоду спучування

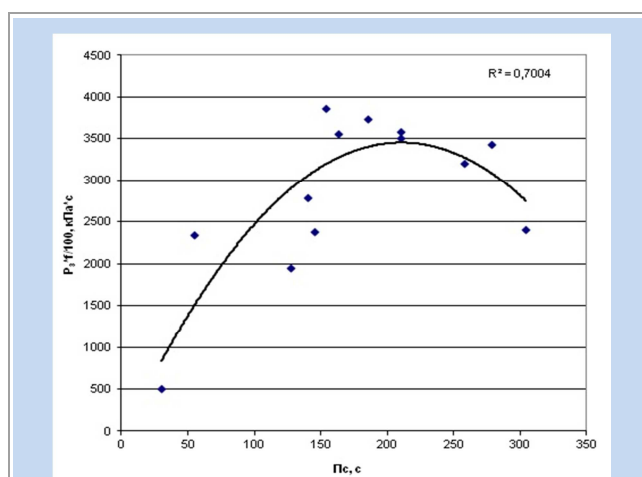


Рис. 4 Залежність показника  $P_3:f/100$  від періоду спучування вугілля марки Г

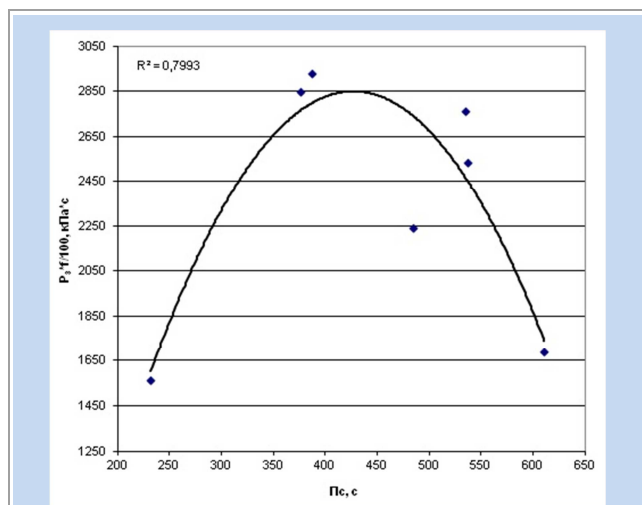


Рис. 5 Залежність показника  $P_3:f/100$  від періоду спучування вугілля марки Ж

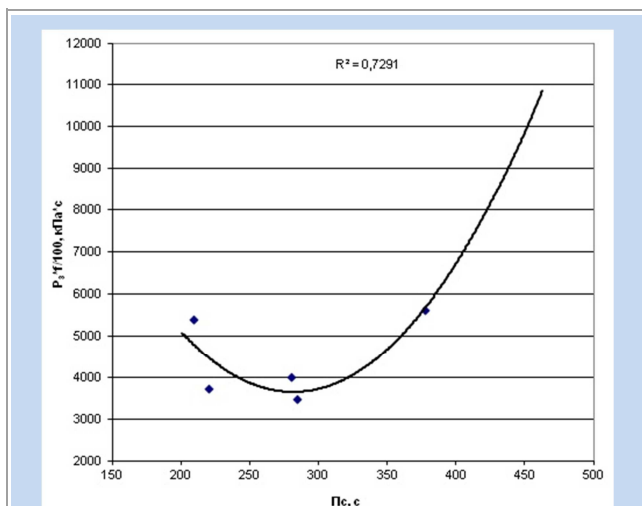


Рис. 6 Залежність показника  $P_3:f/100$  від періоду спучування вугілля марок КС і ПС

Період спучування є відображенням стійкості рідкої частини продуктів термічної деструкції вугілля в період пластичного стану. Цей показник повинен бути тісно пов'язаний з величиною індексу спучування і тому слід було очікувати однакових залежностей, які мали місце для індексу спучування. Так, як можна побачити з рис. 4-6, найкращий взаємозв'язок періоду спучування і показника  $P_3:f/100$  отримано для вугілля марки Ж ( $R^2 = 0,7993$ ). Це є результатом високої спікливості даної марки, а отже і кращого зовнішнього відображення її властивостей в пластичному стані за всіма показниками. Менш тісні залежності періоду спучування з показ-

ником  $P_3:f/100$  мають місце для пари слабкоспікливого вугілля КС і ПС, а також газового вугілля.

Як видно з графіків залежностей, висока термічна стійкість вугільної пластичної маси не говорить про її високу в'язкість або навпаки. Отже можна припустити, що комплекс властивостей вугільної пластичної маси, який впливає на її в'язкість, може бути відображений за допомогою комплексного показника  $P_3:f/100$ .

## 5. Висновки

У роботі показана можливість диференціації спікливих властивостей вугілля за марками і в межах однієї марки за допомогою показників динаміки тиску розпирання, що визначаються прискореним методом.

Отримані в роботі результати і побудовані відповідні залежності дозволили встановити можливість використання прискореного методу визначення динаміки тиску розпирання для оцінки властивостей вугільної пластичної маси за показником в'язкості. Краще для цієї характеристики підходить комплексний показник  $P_3:f/100$  (кПа·с), який характеризує зусилля продавлення пластичної маси за певний проміжок часу.

## Бібліографічний список

1. Васильев Ю.С. Разработки УХИНа по совершенствованию промышленной технологии коксования / Ю.С. Васильев, И.В. Шульга, Э.И. Торяник // УглеХимический журнал. – 2010. – № 3-4. – С. 38-48.
2. Коверя А.С. Оценка качества кокса с использованием показателей динамики давления распирання угольных смесей / А.С. Коверя, А.Г. Старовойт, В.Д. Барский, А.Г. Рудницкий // Кокс и химия. – 2013. – № 2. – С. 8-15.
3. Старовойт А.Г. Модернизированный аппарат для определения динамики давления распирання и пластических свойств углей и шихт / А.Г. Старовойт, А.С. Коверя // Кокс и химия. – 2008. – № 2. – С. 15-23.
4. Російсько-український коксохімічний словник / В. Рудика, Н. Брайловська, Ю. Зінгерман, Г. Коцюба, Ю. Шаповал, А. Шевгота. – Харків: Оперативна поліграфія, 2007. – 503 с.
5. Справочник коксохимика. В 6-и томах. Т. 1. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию [Под общ. ред. Л.Н. Борисова, Ю.Г. Шаповала]. – Харьков: ИД «ИНЖЭК», 2010. – 536 с.
6. Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых: лабораторный практикум / М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюников. – К.: Вища школа, 1985. – 247 с.
7. Дроздник И.Д. Составление шихты для коксования на основе комплексного показателя свойств углей / И.Д. Дроздник, М.Л. Улановский, С.С. Торяник [та ін.] // Кокс и химия. – 1985. – № 1. – С. 5-7.

8. Hayashi J.-I. Changes in Viscosity of Single Coals and Their Blends upon Heating / J.-I. Hayashi, M. Morita, K. Matsuoka, T. Chiba // Energy and Fuels. – 2007. – Vol. 21. – № 2. – P. 405-412.

9. Duffy J.J. Influence of coal thermoplastic properties on coking pressure generation: Part 2 – A study of binary coal blends and specific additives / J.J. Duffy, M.R. Mahoney, K.M. Steel // Fuel. – 2010. – Vol. 89. – № 7. – P. 1600-1615.

10. Мирошниченко Д.В. Особенности окисления жирного угля. Сообщение 1. Давление распухания / Д.В.

Мирошниченко, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна, А.В. Сытник // Кокс и химия. – 2015. – № 10. – С. 12-18.

11. Патент 32980 Україна. МПК G01N 33/22. Пристрій для прискореного визначення тиску розпування і пластичних властивостей вугілля та вугільних шихт / Старовойт А.Г., Коверя А.С., Самойлов В.І., Ільїн В.Ф.; заявник та патентовласник НМетАУ // опубл. 10.06.2008; Бюл. № 11.

Рукопис надійшов надійшов до редакції 18.03.2016

## ASSESSMENT OF THE PROPERTIES OF PLASTIC STATE OF COAL WITH THE HELP OF AN EXPRESS METHOD OF DETERMINATION OF SWELLING PRESSURE

© Koveria A.S., PhD in technical sciences (NMAU)

*In this paper for the first time attempted to assess of viscosity of plastic state of coal by using of the complex index of dynamics of swelling pressure by an express method. For this purpose may be applied complex index of dynamics of swelling pressure  $P3 \cdot f/100$  was established.*

Keywords: coal concentrate, plastic state, swelling pressure, viscosity.

УДК 66.092.89:574

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКИХ ЦЕХОВ И МАСЕЛ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ДОМЕННОГО КОКСА

© А.Л. Борисенко<sup>1</sup>, Ф.Ф. Чешко<sup>2</sup>, Э.И. Торяник<sup>3</sup>

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

Г.М. Ткалич<sup>4</sup>, С.А. Овчинникова<sup>5</sup>

ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС», 69600, г. Запорожье, ул. Диагональная, 4, Украина

Ю.А. Яценко<sup>6</sup>

ЧАО «Макеевкокс», 86106, г. Макеевка, ул. Горького, 1, Украина

Д.Ф. Донской<sup>7</sup>

НТУ «Харьковский политехнический институт», 61002, г. Харьков, ул. Кирпичева, 21, Украина

<sup>1</sup>Борисенко Александр Людвинович, канд. техн. наук, ст. научн. сотрудник, зам. директора по научной работе, e-mail: [zd@ukhin.org.ua](mailto:zd@ukhin.org.ua)

<sup>2</sup>Чешко Федор Федорович, доктор техн. наук, ст. научн. сотрудник, ученый секретарь, e-mail: [cheshko@ukhin.org.ua](mailto:cheshko@ukhin.org.ua)

<sup>3</sup>Торяник Эдуард Ильич, канд. техн. наук, ст. научн. сотрудник, ведущий научн. сотр. коксового отдела, e-mail: [ko@ukhin.com.ua](mailto:ko@ukhin.com.ua)

<sup>4</sup>Ткалич Григорий Михайлович, нач. ПТО, e-mail: [Grigoriy.Tkalich@zaporozhcoke.com](mailto:Grigoriy.Tkalich@zaporozhcoke.com)

<sup>5</sup>Овчинникова Светлана Александровна, зам. ген. директора по качеству, нач. ЦЗЛ, e-mail: [Svetlana.Ovchinnikova@zaporozhcoke.com](mailto:Svetlana.Ovchinnikova@zaporozhcoke.com)

<sup>6</sup>Яценко Юрий Алексеевич, зам. нач. коксового цеха, e-mail: [kulik-f.a@mkoks.com](mailto:kulik-f.a@mkoks.com)

<sup>7</sup>Донской Дмитрий Федорович, канд. техн. наук, доц. каф. "Добыча нефти, газа и конденсата", e-mail: [dngik@ukr.net](mailto:dngik@ukr.net)

*В статье изложены результаты лабораторных и опытно-промышленных коксований угольных шихт различного марочного состава с добавками вторичных продуктов химических цехов и нефтяной водно-масляной эмульсии, отработанных индустриальных масел тепловозов МС 20 и МС 14. Показано влияние присутствия этих добавок в угольной шихте для на выход и качество производимого кокса. Приведены результаты опытно-промышленных коксований на ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» угольных шихт с подготовленными различными способами органическими добавками химических цехов коксохимического производства и нефтяной водно-масляной эмульсии.*

Ключевые слова: каменноугольная шихта, коксование, добавки, побочные продукты, переработки нефти, водно-масляные эмульсии, отработанные индустриальные масла.

\*\*\*\*\*

Основными побочными продуктами, коксохимического производства являются каменноугольные фусы, отходы смоляных хранилищ и кислые смолки цехов улавливания и переработки сырого бензола. Общее количество таких продуктов не превышает 0,3-0,4 % от переработанной угольной шихты.

К вторичным продуктам металлургического производства, частью которого является КХП, относят водно-масляные эмульсии прокатных станов, отработанные тепловозные масла, эмульсии механических цехов и др. минерально-масляные продукты [1]. Учитывая, что эти продукты отличаются непостоянством свойств и ассортимента, оценка условий их использования проводилась, как правило, с целью определения возможности утилизации их в коксовых печах. При этом в первую очередь изучалось их влияние на насыпную массу шихты [2], качество получаемого из нее кокса, а также влияние режима коксования шихт с такими добавками на сохранность кладки камер коксования [3].

В связи с тем, что подача в шихту перечисленных продуктов осуществляется периодически по мере накопления, то исследования по их использованию проводились при различном содержании побочных продуктов в шихте разного марочного состава. Это затрудняет систематизацию полученных результатов и делает актуальным проведение исследований на конкретном заводе с конкретными добавками [4].

Исследованиями, проведенными вначале в лабораторных условиях ГП «УХИН», а затем на КХП ПАО «МК АЗОВСТАЛЬ» [5] установлено, что при введении в шихту от 1 до 10 % каменноугольных фусов показатели дробимости, получаемого из нее кокса улучшаются по  $M_{25}$  на 0,3-4,6 %, а по истираемости ( $M_{10}$ ) на 0,2-1,3 %. При этом выход кокса от шихты снижается на 0,9-3,3 %.

Следует отметить, что чем меньше спекаемость шихты, тем более проявляется эффект улучшения показателей механической прочности получаемого из нее кокса за счет омасливающих добавок.

Введение фусов в угольную шихту позволяет увеличить ее насыпную плотность, поэтому при небольшом количестве такой добавки (до 1 %), возрастает величина разовой загрузки в камеру коксования и, соответственно, выход кокса из одной печи. Дальнейшее увеличение количества фусов в шихте (до 2 %) увеличивает ее насыпную плотность незначительно и приводит к уменьшению выхода кокса. Исходя из этого можно сказать, что количество фусов, вводимых в шихту, не должно превышать 1 %. Эти результаты были подтверждены опытно-промышленными коксованиями на батарее № 6 КХП ПАО «МК АЗОВСТАЛЬ».

При введении в шихту 1 % фусов, прочность кокса улучшалась по  $M_{25}$  на 0,2 %, по  $M_{10}$  – на 0,1 %.

Таблица 1

Размеры и краткая характеристика печей

Характеристика		Батарея		
		2бис	5	6
Размеры камер коксования, мм	Длина	16000	14080	
	Высота	7000	4300	
	Ширина	410	410	
	Конусность средняя	50	50	
Количество вертикалов, шт.		32	28	
Уровень обогрева, мм		900	700	
Система обогрева		ПВР с нижним подводом газа	ПВР с боковым подводом газа	
Отопительный газ		Коксовый	Коксовый	

Исследование влияния добавки побочных продуктов к угольной шихте на качество кокса и прогноз влияния их на кладку коксовых печей проводилось на ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС». Коксовый цех завода включает одну батарею с объемом камер коксования 41,6 м<sup>3</sup> и 2 батареи – 21,6 м<sup>3</sup> (табл.1).

Ящичные коксования проводили на бат. № 2-бис и № 6, которые работали на периодах коксования 22 и

18,5 ч соответственно. Температура в контрольных вертикалах печей составляла соответственно 1220/1250 и 1235/1275 °С. В печах, выбранных для ящичных коксований, были замерены температуры вдоль простенков. Результаты ящичных коксований приведены в табл. 2.

Таблица 2

## Характеристика кокса

№№ бат.	П <sub>к</sub> , ч	Добавка, %	Технический анализ, %			Механическая прочность, %		Выход класса >25 мм, %	Показатели по «Nippon Steel», %		Выход кокса от шихты, В <sub>к</sub> , %	
			A <sup>d</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	M <sub>25</sub>	M <sub>10</sub>		CRI	CSR		
5, 6	18,5	-	11,4	1,29	1,2	87,2	7,9	90,3	34,0	43,3	76,5	
2-бис	22,0	-	11,3	1,33	1,1	87,5	7,6	90,4	36,8	40,9	76,8	
5, 6	18,5	Фусы	0,5	11,4	1,33	1,2	87,4	7,8	90,4	-	-	76,4
			1,0	11,4	1,32	1,2	87,5	7,6	90,5	32,4	44,8	76,2
			1,5	11,3	1,29	1,1	87,6	7,6	90,5	-	-	76,0
2-бис	22,0	Фусы	0,5	11,4	1,28	1,1	87,6	7,5	90,5	-	-	76,7
			1,0	11,4	1,31	1,1	87,7	7,4	90,6	36,9	41,5	76,6
			1,5	11,4	1,32	1,2	87,8	7,5	90,5	-	-	76,4
5, 6	18,5	Кислая смолка	1,0	11,4	1,34	1,2	86,8	8,2	90,2	34,8	43,1	76,3
2-бис	22,0	Кислая смолка*	1,0	11,4	1,34	1,1	87,1	8,0	90,2	37,2	40,2	76,7

\* нейтрализованная

Из приведенных данных следует, что при добавке фусов в шихту имеет место некоторое улучшение качества кокса, а при добавке кислой смолки – незначительное ухудшение. При этом показатели CRI и CSR практически не меняются. В настоящее время подача в угольную шихту фусов цеха улавливания осуществляется систематически с помощью специального устройства, обеспечивающего перемешивание смеси с целью повышения равномерности показателей ее качества [6].

Влияние добавления смолы газосборникового цикла, а также ненейтрализованной кислой смолки и др. материалов в шихту цеха № 2 Авдеевского коксохимического завода на показатели качества кокса изучалось коксованиями в лабораторной печи УХИНа, а затем опытными промышленными коксованиями на заводе.

Количество вносимых добавок составляло 1,2 % от массы шихты. Марочный состав исходной (эталонной) шихты, %: ДГ – 5,7; Г – 12,6; ГЖО – 17,4; Ж – 30,6; КЖ – 9,9; ОС – 1,9; К – 9,3; ГК – 2,5; Г+ГЖ+К – 3,9; Т – 5,8; ТС – 0,4. Результаты опытных коксований показали, что добавление к шихте кислой смолки, не подвергнутой нейтрализации, приводит к увеличению выхода

валового кокса на 0,5-0,8 % и к улучшению показателей его прочности: M<sub>25</sub> – на 2,1 % и M<sub>10</sub> – на 0,3 % [7].

Изучению влияния на качество кокса добавок в шихту побочных продуктов коксохимического производства (в частности, каменноугольных фусов и кислых смолок) посвящено значительное количество литературных источников [8-11]. Авторами показано, что добавка в шихту от 5 до 18 % (по массе) кислой смолки сульфатного отделения и фусов приводит к изменениям параметров пластического состояния шихты и, как следствие, к изменению свойств кокса: снижению истираемости и реакционной способности и повышению равномерности его ситового состава. Результаты проведенных исследований также показывают, что использование побочных продуктов в процессе коксования не оказывает негативного влияния на кладку печей. В то же время, подача этих продуктов в жидком виде в шихту сопряжена с рядом отрицательных факторов, связанных с экологией, как на трактах углеподачи, так, и при загрузке шихты в коксовые печи. Поэтому сотрудниками ГП «УХИН» разработано ТЛЗ а проектирование для условий ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС» установки по отверждению жидких побочных продуктов коксования [12].

Согласно данной технологии в состав исходной смеси для получения твердого продукта входят: антраценовая фракция – 65 %, полимеры бензольного отделения – 10 %, кислая смолка сульфатного отделения – 10 %, кислая смолка ректификации сырого бензола – 15

%. Влияние добавки этого продукта в гранулированном виде в количестве 1,2 % от массы рядовой шихты испытывали в укрупненной лабораторной печи УХИНа (см. табл. 3).

Таблица 3

**Результаты опытных коксований шихты с добавкой отвержденных побочных продуктов КХП**

Показатели	Шихта		
	Эталонная	С добавкой № 1	С добавкой № 2
<b>Выход основных продуктов коксования</b>			
Кокс	73,7	74,1	74,2
Смола	3,1	3,9	4,1
Сырой бензол	1,01	1,02	1,01
Коксовый газ	14,1	13,0	13,0
<b>Прочностные характеристики кокса</b>			
М <sub>25</sub>	90,3	92,4	91,0
М <sub>10</sub>	9,7	9,3	8,9

Как видно из данных табл. 3, добавка отвержденных побочных продуктов КХП является эффективным мероприятием, т.к. приводит к увеличению выхода кокса и улучшению его качества.

Возвращаясь к внесению в шихту добавок в жидком состоянии, необходимо отметить следующее. Механическая прочность кокса при добавках фусов имеет тенденцию к повышению, а при добавке кислой смолки, наоборот, к снижению. Существенного же изменения механической прочности не происходит. Показатели «горячей» прочности также практически не претерпевают изменений. Более действенным фактором, влияющим на прочность кокса, является тепловой режим коксования. При обороте печей 22,0 ч показатель М<sub>25</sub> кокса при добавках в шихту всех указанных присадок увеличивается на 0,2-0,3 %, а показатель М<sub>10</sub> – снижается на такую же величину.

Показатели CRI реакционной способности кокса по методу «Nippon Steel», прочности кокса после реакции – CSR и образование класса < 0,5 мм после реакции – А<sub>v</sub> не зависят от присадок указанных отходов к шихте в исследуемых количествах. Заметное влияние на эти показатели оказывает тепловой режим коксования, причем, в том же направлении, что и на «холодную» прочность кокса. При общих низких показателях «горячей» прочности кокса (показатели для зарубежных коксов: CRI – 25-30 %, CSR > 60 %) показатель CRI снижается на 5-7 % (абс.), а CSR повышается на ~ 7 % (абс.).

Выход товарного кокса класса > 25 мм от валового при добавках фусов имеет тенденцию к повышению – на 0,1-0,2 %, при добавках кислой смолки – напротив, к снижению на такую же величину.

Введение присадок фусов в количестве 1 % не оказывает влияния на кладку коксовых печей. Наличие же

в кислой смолке свободной серной кислоты требует ее нейтрализации перед подачей в шихту одним из известных способов, которые применяются для подготовки кислой смолки к использованию в качестве компонента дорожных дегтей или других целей. Содержание нейтрализованной кислой смолки в шихте не должно превышать 0,3 %. При этом температурный режим коксования должен строго соответствовать требованиям ПТЭ, чтобы не допускать локальных перегревов кладки камер коксования.

Отходы смоляных хранилищ фактически представляют собой смесь смолы с твердыми частицами угля, полукокса и кокса, уносимыми парогазовой фазой в газосборник. Добавка этих отходов в количестве 1 % к шихте на открытом угольном складе приводит к улучшению показателей качества кокса: М<sub>25</sub> – на 1-2 % и М<sub>10</sub> – на 0,2-0,5 %.

Таким образом, эффективность использования добавок каменноугольных фусов, отходов смоляных хранилищ и кислых смолкок химических цехов может быть обеспечена при добавлении их в количестве 1-2 %.

Согласно производственным данным, при переработке в год 1540244 т сухой шихты может образовываться осадков (фусов) смолперерабатывающего цеха – 606 т, цеха улавливания – 770 т, жидких продуктов цеха улавливания – 1610 т, кислой смолки цехов улавливания и переработки сырого бензола – 1562 т, т.е. всего 4548 т вторичных продуктов химических цехов, пригодных к подаче в шихту или 0,3 % от массы переработанной шихты. Таким образом, количество ресурсов вторичных продуктов химических цехов для добавления их в шихту помимо утилизации может обеспечить увеличение выхода и улучшения качества небольшого количества доменного кокса.

В 2011 г. на ПАО «ЗАПРОЖКОКС» выполнялись опытно-промышленные исследования по оценке эффективности применения отработанных нефтяных водно-эмульсионных индустриальных масел для омасливания угольной шихты, используемой для коксования.

В качестве омасливающей добавки было предложено использовать нефтяную водно-масляную эмульсию отработанных индустриальных масел тепловозов МС 20 и МС 14.

Сточные воды, содержащие эмульгированные масла и нефтепродукты, формируются практически на всех машиностроительных, металлургических, нефтедобывающих, газотранспортных предприятиях, в речных и морских портах. Эмульгированные смеси характеризуются высокой кинетической и термодинамической устойчивостью, поэтому их разделение традиционными методами (флотацией, отстаиванием, коагуляцией, фильтрованием, сорбцией) является неэффективной, а в некоторых случаях и невозможной. Это обуславливает актуальность поиска рациональных путей использования таких продуктов.

Опытно-промышленные коксования типовой шихты завода с добавлением к ней указанных добавок проводились на коксовых батареях №№ 5 и 6 в течение пятнадцати суток. При этом определялась насыпная масса исходной и омасленной шихты, показатели ее качества, режима коксования, выход кокса и показателями его качества – в том числе реакционной способности и послереакционной прочности.

Для проведения эксперимента была смонтирована опытная установка, состоящая из ёмкости, насоса, трубопроводов, подающих эмульсию в распылительную форсунку, расположенную над конвейером с устройством для перемешивания шихты [6]. Эмульсия в шихту подавалась при температуре 60-80 °С; расход эмульсии на массу шихты постоянно контролировался.

Для оценки влияния омасливания шихты отработанными маслами на ее свойства, режим коксования, выход и качества получаемого из неё доменного кокса в период проведения исследований постоянно проводился отбор проб шихты и кокса, а также регистрировались технологические параметры режима батарей №№ 5, 6 при коксовании исходной и опытной шихт.

Из промышленных партий кокса, произведенного на батареях №№ 5-6 из опытной и исходной шихты, производился отбор проб для определения показателей технического анализа, ситового состава (массовой доли кусков +80 мм и -25 мм, %), механической прочности ( $M_{25}$ ,  $M_{10}$  %), а также реакционной способности CRI и прочности остатка кокса после реакции CSR %. Отбор проб и определение показателей качества угольной шихты и доменного кокса проводился специалистами отдела технического контроля завода и центральной заводской лаборатории в соответствии с существующей нормативной документацией.

Свойства полученного кокса приведены в табл. 4.

Таблица 4

Качество доменного кокса, полученного из опытных шихт

Дата	Качественные показатели, %									
	$W^r$	$A^d$	$V^{daf}$	$S^d$	$M_{25}$	$M_{10}$	Содержание класса, мм		CRI	CSR
							+80	-25		
4.10.11	4,8	11,7	0,5	0,65	89,2	6,8	6,2	3,8	40,4	42,1
5.10.	4,8	11,6	0,4	0,60	90,4	6,2	4,4	3,9	41,2	40,2
6.10	4,7	11,0	0,5	0,62	90,0	6,6	5,1	3,8	42,8	38,2
7.10	4,9	11,8	0,6	0,69	90,2	6,4	4,8	3,8	41,3	40,5
8.10	4,7	11,2	0,4	0,67	89,8	6,8	6,7	3,6	41,3	40,6
9.10	4,8	11,5	0,6	0,65	89,6	6,6	4,4	3,9	43,3	38,6
10.10	4,7	11,6	0,5	0,70	89,8	6,4	4,7	3,8	42,2	39,8
11.10	4,8	11,8	0,5	0,80	90,0	6,2	4,9	3,9	41,1	40,7
Среднее	4,8	11,5	0,5	0,67	89,9	6,5	5,2	3,8	41,7	40,1
Сопоставительный период (без добавки)	5,0	11,8	0,5	0,70	89,5	6,7	7,1	3,7	43,4	38,7

Анализ полученных результатов исследования позволил сделать следующие основные выводы:

- применение добавки привело к увеличению насыпной массы шихты на 0,046 т/м<sup>3</sup> при средних значениях насыпной массы до омасливания 0,722 т/м<sup>3</sup> и после омасливания 0,768 т/м<sup>3</sup>; средний расход добавки масла составил 1,270 л/т (минимальный – 0,840 л/т; максимальный – 1,693 л/т);

- показатели качества шихты до и после омасливания практически остались в пределах допустимой погрешности определений;

- показатели прочности доменного кокса изменились следующим образом:

- прочность кокса по показателю M<sub>25</sub> увеличилась на 0,4 %;

- истираемость кокса M<sub>10</sub> снизилась на 0,2 %;

- содержание класса кокса +80 мм снизилось на 1,9 %;

- достигнуто незначительное улучшение прочности кокса по показателям CRI (снижение на 1,7 %) и CSR (увеличение на 1,4 %).

- влияние омасливания шихты нефтепродуктами (отработанными маслами) выразилось в увеличении её насыпной массы, при этом не привело к значительным изменениям в показателях, характеризующих качество кокса, но увеличило выход валового кокса из одной печной камеры на 0,342 т.

#### Выводы

1. Внесение органических добавок в угольную шихту для коксования позволяет не только квалифицированно утилизировать вторичные продукты химических цехов и водомасляные отходы, но и в некоторых случаях повысить производительность камеры коксования и улучшить качество получаемого кокса.

2. Экспериментально в промышленных условиях показана эффективность способа отверждения жидких продуктов цеха улавливания и добавления их в твердом виде к угольной шихте, используемой для производства кокса.

3. Опытными промышленными коксованиями показана эффективность добавления в угольную шихту нефтяной водно-масляной эмульсии отработанных промышленных масел с целью как ее утилизации, так и повышения производительности коксовой батареи.

#### Библиографический список

1. **Торяник Э.И.** Исследование маслоотходов сточных вод прокатного производства для омасливания угольных шихт. / **Э.И. Торяник, Ю.С. Кафтан, Б.А. Голод [и др.]** // *Кокс и химия*. – 1977. – № 2. – С. 7-8.

2. **Горшков П.Г.** Использование органических добавок с целью увеличения насыпной плотности угольной шихты. / **П.Г. Горшков, П.Г. Помазан, М.И. Блохин, Э.И. Торяник, А.А. Лобов** // *Кокс и химия*. – 2006. – № 2. – С. 13-18.

3. **Трифонов Н.Г.** Особенности производства кокса из угольной шихты с участием органических добавок / **Н.Г. Трифонов, П.Г. Горшков, П.Г. Помазан, Э.И. Торяник [и др.]** // *Кокс и химия*. – 2007. – № 6. – С. 23-31.

4. **Старовойт А.Г.** Утилизация отходов коксохимического производства. 1. Отходы цехов улавливания и сероочистки / **А.Г. Старовойт, И.И. Пидгурский, Э.И. Торяник, И.В. Шульга** // *Кокс и химия*. – 2000. – № 6. – С. 35-42.

5. **Кафтан Ю.С.** Свойства кокса из угольных шихт с различными добавками / **Ю.С. Кафтан, И.В. Шульга, Е.В. Миненко, П.Н. Бондарчук, Ю.В. Телешев** // *Кокс и химия*. – 2000. – № 6. – С. 13-19.

6. **Рубчевский В.М.** Пристрій для введення присадок у шихту / **В.М. Рубчевський, Ю.О. Чернишов, Е.І. Торяник** // Патент на корисну модель № 20970, МПК(2007) C10B57/00, 15.02.2007, Бюл. № 2.

7. **Кауфман С.И.** Утилизация вторичных продуктов химических цехов коксохимического производства. / **С.И. Кауфман, Н.С. Кириенко, А.В. Квасов, Э.И. Торяник, Ф.Ф. Чешко, И.В. Шульга, И.Н. Питюлин** // *Кокс и химия*. – 1999. – № 8. – С. 27-30.

8. **Нагорный Ю.С.** Использование смолосодержащих отходов коксохимического производства в шихте для коксования / **Ю.С. Нагорный, В.М. Гуляев, Л.И. Глуценко** // *Кокс и химия*. – 1993. – № 1. – С. 12-14.

9. **Гуляев.** Использование смолосодержащих отходов коксохимического производства в угольной шихте для коксования / **В.М. Гуляев, А.Ю. Мельничук, В.А. Маховский** // *Кокс и химия*. – 1996. – № 10. – С. 6-8.

10. **Гуляев В.М.** Влияние добавок в шихту побочных продуктов коксохимического производства на качество кокса / **В.М. Гуляев, В.Д. Барский, А.Г. Рудницкий** // *Кокс и химия*. – 2011. – № 5. – С. 10-19.

11. **Гуляев В.М.** Влияние на качество кокса добавок в шихту побочных продуктов коксохимического производства / **В.М. Гуляев, В.Д. Барский, А.Г. Рудницкий** // *Кокс и химия*. – 2011. – № 7. – С. 2-11.

12. **Чешко Ф.Ф.** Предварительная обработка вторичных продуктов химического производства перед их подачей в шихту для коксования / **Ф.Ф. Чешко, И.Н. Питюлин, Э.И. Торяник, Ю.С. Кафтан, В.И. Пилипенко, С.С. Торяник** // *Кокс и химия*. – 2002. – № 9. – С. 22-25.

Рукопись поступила в редакцию 03.10.2016

**THE USE OF SECONDARY PRODUCTS OF CHEMICAL PLANTS AND OILS IN THE PRODUCTION OF METALLURGICAL COKE**

© Borysenko A.L., PhD in technical sciences, Cheshko F.F., PhD in technical sciences, Toryanik E.I, PhD in technical sciences (SE "UKHIN"), Tkalic G.M., Ovchinnikova S.A. (PJSC "ZAPORIZHCOKE"), Yacenko Yu.A. (PJSC "Makeevkoks"), Donskoy D.F., PhD in technical sciences (NTU "KhPI")

*The article presents the results of laboratory and industrial researches of coking coal blend of different compositions with the additions of by-products of chemical plants and petroleum processing as well as water-oil emulsions and used industrial oils. The efficiency of these additives in the coking process has been indicated by their influence on the yield and quality of the produced coke. The results have been presented of pilot industrial coking of coal blends with organic additives, which was prepared in various ways.*

Keywords: coal blend, coking, additions, by-products, chemical plants, petroleum processing, water-oil emulsions, used industrial oils.

УДК 66.09289 : 665.94

**ОЦЕНКА СООТНОШЕНИЯ ВЫХОДА КОНДЕНСАТОВ СМОЛ ГАЗОСБОРНИКОВОГО И ХОЛОДИЛЬНИКОВОГО ЦИКЛОВ**

© А.А. Пастернак<sup>1</sup>

ЧАО «Авдеевский коксохимический завод», 86066, г. Авдеевка, проезд Индустриальный, 1, Украина

Л.П. Банников<sup>2</sup>, В.П. Белонощенко<sup>3</sup>

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

Н.П. Скрипченко<sup>4</sup>

ЧАО «Авдеевский коксохимический завод», 86066, г. Авдеевка, проезд Индустриальный, 1, Украина

<sup>1</sup>Пастернак Александр Александрович, главный инженер, e-mail: [Aleksandr.Pasternak@akhz.com.ua](mailto:Aleksandr.Pasternak@akhz.com.ua)

<sup>2</sup>Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, зав. хим. отделом, e-mail: [ukhinbannikov@gmail.com](mailto:ukhinbannikov@gmail.com)

<sup>3</sup>Белонощенко Николай Павлович, ст. научн. сотрудник, e-mail: [xo@ukhin.org.ua](mailto:xo@ukhin.org.ua)

<sup>4</sup>Скрипченко Николай Павлович, канд. техн. наук, нач. техн. отдела, e-mail: [Nikolaj.Skripchenko@akhz.com.ua](mailto:Nikolaj.Skripchenko@akhz.com.ua)

Оценка количества конденсатов, образующихся в различных точках газового тракта является важным, но трудно определяемым параметром работы химического крыла коксохимического производства. Для определения количеств сконденсировавшихся водяных паров известны и широко применяются специальные расчетные методики. Оценить количество конденсирующейся каменноугольной смолы труднее из-за сложности ее компонентного состава, в который входит значительное количество неидентифицированных соединений. В данной статье изложен подход к вычислению условной молекулярной массы каменноугольной смолы, основанный на содержании нафталина в жидкой смоле и в газовой фазе в состоянии равновесия. Расчетное значение молекулярной массы позволяет определить общую концентрацию компонентов каменноугольной смолы в газовой фазе. Таким образом, зная выход смолы при коксовании, можно рассчитать соотношение конденсатов смол газосборникового и холодильникового циклов.

Ключевые слова: каменноугольная смола, нафталин, закон Генри, молекулярная масса, газосборниковый и холодильниковый циклы.

\*\*\*\*\*

Современное отделение конденсации и охлаждения коксового газа обеспечивает необходимые условия для последующего эффективного извлечения из парогазовой фазы химических продуктов коксования, и, в определенной степени, позволяет корректировать качество вырабатываемой смолы и избыточной надсмольной воды. Изменения угольной сырьевой базы и условий коксования в настоящее время на ряде предприятий Украины требуют повышения степени пиролизованности каменноугольной смолы, поступающей на производство электродного пека. Одним из путей «утяжеления» фракционируемой смолы может быть переработка только смолы газосборникового цикла. В настоящее время на ЧАО «АКХЗ» происходит накопление опыта получения электродного пека марки «В» из каменноугольной смолы газосборникового цикла ЦУ № 1.

Для этого необходима точная количественная оценка ресурсов смолы газосборникового цикла (далее – «тяжелой»), как впрочем, и холодильниковой смолы (далее – «легкой»). Кроме того, разделение смол по вышеназванным циклам определяет их способность растворения нафталиновых отложений в межтрубном пространстве ПГХ промывной жидкостью. Соотношение легкой и тяжелой смол особенно важно для нормального отстаивания смолы, так как на практике используют смешивание этих смол для понижения вязкости и улучшения эффективности процесса. Кроме того, количество легкой смолы может влиять также на содержание смолистых веществ в избыточной воде, выводимой на переработку в аммиачные колонны.

В литературе приводятся различные данные по фактическому распределению смолы между газосборниковым и холодильниковым циклом: от 50/50 до 70/30 соответственно [1-3]. По результатам обследований коксохимических предприятий РФ, выполненных под руководством В.Г. Назарова, в газосборнике выделяется от 61,6 до 81,4 % от общего количества каменноугольной смолы [4].

Логично предположить, что количественное соотношение легкой и тяжелой смол зависит от термических и гидравлических условий их формирования в камере коксования и от температурного режима газосборника и ПГХ. По данным [5], содержание смолы в коксовом газе ( $г/м^3$ ) после газосборника описывается эмпирическим уравнением:

$$G_1 = 46 \times t_1^2 \times 10^{-4} + 0,4876 \times t_1 - 44,04 \quad (1),$$

а после ПГХ:

$$G_1 = 0,0071 \times t_2^2 + 0,4414 \times t_2 + 8,4 \quad (2),$$

где  $t_1$  и  $t_2$  – соответственно температуры газа после газосборника и ПГХ.

Приведенные в [5] зависимости позволяют определить долю газосборниковой смолы в конденсате при заданной температуре конденсации. Так, на рис. 1 [5] представлена линейная зависимость доли смолы, сконденсировавшейся в газосборнике, от температуры в нем для следующих условий: выход смолы – 3,0 % по массе, выход газа – 330  $м^3/т$  шихты, температура газа после ПГХ – 26 °С. Точками представлена полиномиальная зависимость, полученная по методу, приведенному ниже.

Зависимость [5] не учитывает свойства конденсирующейся смолы, например, смола более высокой степени пиролиза будет конденсироваться преимущественно в газосборнике. Более легкая смола, напротив, увеличит долю холодильниковой смолы.

Более точной оценкой распределения смол между циклами представляется расчет на основе парциального давления паров смолы. Впрочем, поставленная задача существенно осложняется присутствием в коксовом газе аэрозолей. При охлаждении коксового газа, выходящего из камеры коксования, первоначально в результате спонтанной конденсации паров углеводородов образуется смоляной туман. При коалесценции мелких капель тумана образуются более крупные, которые и формируют конденсат смолы газосборникового цикла. Считается, что капли смолы размером 0,2-7,0  $мкм$  уносятся из газосборника далее по газовому тракту, количество аэрозольной смолы при этом составляет 15-30 % от выхода общей смолы [4]. Таким образом, следует вносить поправку на унос аэрозолей из газосборникового цикла, или определять их содержание аналитическими методами.

Относительные доли газосборниковой и холодильниковой смол могут быть вычислены по содержанию паровой смеси ароматических углеводородов при соответствующей температуре и по обобщенной характеристике их состава. Такой характеристикой является условная молекулярная масса.

Содержание паров смолы  $X$ , ( $кг/кг$  газа) в таком случае равно [6]:

$$X = \frac{M_n}{M_r} \times \frac{P_n}{P - P_n} \quad (3),$$

где:  $P_n$ ,  $P$  – парциальное давление паров смолы и общее давление газа;  $M_n$ ,  $M_r$  – молекулярная масса паров смолы и газа.

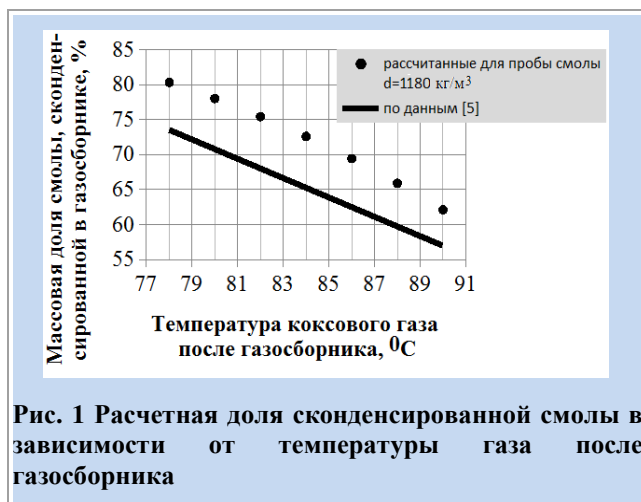


Рис. 1 Расчетная доля сконденсированной смолы в зависимости от температуры газа после газосборника

Для упрощения определения  $P_{II}$  и  $M_{II}$  в работе [7] применили параметры модельных веществ (антрацена и карбазола). Давление паров этих соединений при температуре ниже 100 °C определено экспериментально. Однако такой подход дает явно заниженное содержание смолистых веществ в коксовом газе. Поэтому для расчетов воспользовались выражением, приведенным в [6] для определения упругости паров компонентов смолы в зависимости от их молекулярной массы:

$$P = \alpha \times \exp(-\beta \times M^\gamma / T) \quad (4),$$

где:  $P$  – упругость паров смолы, атм;  $M$  – средний молекулярная масса смолы;  $T$  – температура, К;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – коэффициенты уравнения.

Коэффициенты могут быть выбраны согласно имеющимся литературным данным, табл. 1 [6].

Таблица 1

Авторы, годы публикаций	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Suuberg (1979)	123000	236	0,654
Suuberg (1985)	5765	255	0,586
Niksa (1988)	70,1	1,6	1,0
Niksa, Kerstein (1991)	300000	200	0,6
Fletcher (1992)	87060	299	0,59
Oh (1989)	623000	561	0,474
Скорректированы в данной работе*	623000	232	0,6

\*-подбором по уравнению (4) для условий табл. 2, при выходе смолы 3% и выходе коксового газа 330 м<sup>3</sup>/т шихты

В связи с значительными расхождениями эмпирических данных коэффициентов уравнения (4), нами были выполнены соответствующая корректировка значений  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Новые коэффициенты уравнения (4) отвечают принятым условиям расчета: концентрация паров смолы до газосборника 90,9 г/м<sup>3</sup>; молекулярная масса смолы – 279-311 а.е.м; температура 35-90 °C

Уравнение (4) сходно с уравнением Клайперона-Клаузиуса и основано на предположении, что теплота испарения компонента пропорциональна его молекулярной массе.

Молекулярная масса смолы является условным понятием, и ее величина варьируется в зависимости от методов определения. Наиболее часто для определения молекулярной массы каменноугольной смолы пользуются вискозиметрией, осмометрией и расчетным методом на основании закона Рауля [8].

Для определения молекулярной массы смолы мы воспользовались классическими газовыми законами, касающимися парциального давления нафталина над его раствором в жидкой смоле. Такой подход представляется наиболее практичным, так как содержание наф-

талина в смоле и в коксовом газе является контролируемым параметром технологического процесса. К слову, расчеты молекулярной массы смолы на основе закона Рауля применены к системе «вода – смола» [8]. Для условий конденсации смолы в газосборнике и ПГХ система «нафталин – смола» представляется предпочтительней, так как содержание нафталина в ней составляет самую значительную долю.

По данным [9], для растворов нафталина в маслах приемлемо применение закона Генри. Следовательно, с определенной степенью приближения возможно также и его применение к смоле (как к смеси масел). Известны [7, 10] зависимости растворимости нафталина в маслах от температуры, а также от упругости паров для чистого нафталина, приведенные в преобразованном виде (для интервала температур  $0 \leq t \leq 80,27$  °C):

$$x'_H = e^a \quad (5),$$

$$p'_H = e^b \quad (6),$$

где  $x'_H$  – предельное содержание растворенного нафталина в углеводородном растворителе при данной температуре  $t$ , мольные доли;  $p'_H$  – упругость паров над

чистым нафталином при  $t$ , mm Hg;  $a$ ,  $b$  – константы, зависящие от температуры:

$$a = 6,56875 - \frac{2320,0805}{273+t} \quad (7),$$

$$b = \frac{13,3778 \times (t - 50,0569)}{118,39+t} \quad (8).$$

Максимальная концентрация парообразного нафталина в коксовом газе при данной температуре имеет место в случае присутствия в нем дисперсных частиц (сублимата) нафталина, либо в случае наличия растворенного нафталина в дисперсных смолистых примесях в количествах, соответствующих пределу растворимости его в смоле при температуре газа. Такое состояние газодисперсной системы, с точки зрения фазового распределения нафталина, имеет место при охлаждении коксового газа в первичных газовых холодильниках. Содержание парообразного нафталина в газе в таком случае принято рассчитывать по формуле [11]:

$$c_t = \frac{100 \times 1000 \times M_n \times P_t}{760 \times 22,4} \times \frac{273}{273+t}, \text{ г/100 м}^3 \text{ газа} \quad (9),$$

где  $P_t$  – упругость насыщенных паров нафталина при температуре  $t$ , mm Hg;  $M_n$  – молекулярная масса нафталина, равная 128,16 кг/моль;  $t$  – температура газа, °C.

Согласно закону Генри, в состоянии фазового равновесия парциальное давление распределяемого компонента (нафталина) в газовой фазе над раствором нафталина в смоле будет равно (для идеальных систем):

$$P_n = x_n \times E = y_n \times P \quad (10),$$

где  $x_n$ ,  $y_n$  – равновесное содержание нафталина соответственно в жидкой и газовой фазе, мольные доли;  $P$  – общее давление газовой смеси над смолой, mm Hg;  $E$  – коэффициент пропорциональности (константа Генри).

В соответствии с уравнением (9), взаимозависимость равновесного содержания нафталина в газовой фазе ( $C_{нг}$ ) и равновесного давления его паров над смолой (равного парциальному давлению его паров в газе) может быть выражена следующей формулой:

$$C_{нг} = \frac{K_o \times P_n}{273+t}, \text{ г/м}^3 \quad (11),$$

где  $P_n$  – равновесное давление нафталина над смолой, содержащей  $x_n$  мольных долей растворенного нафталина, равное парциальному давлению его паров в газе, содержащем  $y_n$  мольных долей паров нафталина, mm Hg;  $t_n$  – температура газовой и жидкой фазы в условиях равновесия, °C;  $K_o$  – постоянная для данных условий величина, равная:

$$K_o = \frac{1000 \times M_n}{R} = \frac{1000 \times 128,16}{62,36} = 2055 \text{ г} \times \text{°C/мм рт ст} \times \text{м}^3 \quad (12).$$

Из уравнений (10) и (11) получаем:

$$y_n = \frac{P_n}{P} = x_n \frac{E}{P} = \frac{273+t_n}{K_o \times P} C_{нг} \quad (13).$$

Содержание растворенного нафталина в жидкой фазе определяется следующей зависимостью, включающей содержание нафталина в смоле ( $C_{нжс}$ , % по массе), а также молекулярные массы смолы ( $M_n$ ) и нафталина ( $M_n$ ):

$$x_n = \frac{K_1 \times C_{нжс}}{K_2 + C_{нжс}} = \frac{M_n}{M_n + K} \quad (14),$$

где:

$$K_1 = \frac{M_n}{M_n - M_n} \quad (15),$$

$$K_2 = \frac{100 \times M_n}{M_n - M_n} \quad (16),$$

$$K = \frac{M_n(100 - C_{нжс})}{C_{нжс}} \quad (17).$$

Воспользовавшись зависимостью (10), а также принимая условие, что при постоянной температуре и изменении содержания нафталина в смоле в пределах  $0 \leq x_n \leq x_n'$ , равновесное давление паров этого вещества над смолой изменяется в пределах  $0 \leq P_n \leq P_n'$ , причем, соотношение их сохраняется постоянным, и с учетом (5) и (6) составляет:

$$E = \frac{P_n}{x_n} = \frac{P_n'}{x_n'} = e^z \quad (18),$$

где величина  $z$  является функцией температуры (см. (7) и (8)):

$$z = b - a \quad (19).$$

Таким образом, при известных значениях температуры  $t_n$ , а также равновесных содержаний нафталина в газовой ( $C_{нг}$ , г/м<sup>3</sup>) и жидкой ( $C_{нжс}$ , % по массе) фазах по формуле (18) может быть определено значение величины  $E$ , затем из равенства (13) определяется значение величины  $x_n$ , на основе которого с использованием выражений (14) и (17) определяется условное значение молекулярной массы растворителя  $M_n$ :

$$M_n = \frac{x_n \times K}{1 - x_n} \quad (20).$$

По приведенной методике, пользуясь экспериментальными данными [12] по равновесному содержанию нафталина в парах над смолой газосборникового цикла (плотность обезвоженной смолы 1180 кг/м<sup>3</sup>), рассчитали величину молекулярной массы для каждого соотношения  $C_{нжс}$  и  $C_{нг}$ . Результаты расчета приведены в табл. 2.

Приведенные в табл. 2 значения условной молекулярной массы смолы относятся к ее углеводородной части без учета содержания нафталина. Из массива данных табл. 2, можно выделить область относительно близких значений молекулярной массы при разных температурах. Такая область соответствует содержанию нафталина в смоле 7,6 % и молекулярной массе смолы 323-335 а.е.м (среднее – 329).

Следует помнить, что молекулярная масса, рассчитанная на основании закона Генри, не должна иметь разные значения при разных температурах, так как состав такой системы (нафталин + смола) остается почти постоянным. Принимая во внимание, что молекулярная масса для разных температур примерно постоянна именно при содержании нафталина 7,6%, логично предположить, что такое содержание нафталина соответствует его концентрации в отобранной пробе газосборниковой смолы. Все остальные эксперименты в работе [12], вероятно, проводились препарированием смесей. Для расчета молекулярной массы смолы  $M_{кис}$  с учетом

содержания нафталина следует воспользоваться формулой:

$$M_{\text{квс}} = \frac{100 \times M_{\text{п}} \times M_{\text{н}}}{100 \times M_{\text{н}} + C_{\text{нж}}(M_{\text{п}} - M_{\text{н}})} \quad (21)$$

Таблица 2

Содержание нафталина в смоле, $C_{\text{нж}}$ , %	Равновесное содержание нафталина в парогазовой фазе ( $c_{\text{нг}}$ ) и расчетная молекулярная масса смолы ( $M_{\text{п}}$ ) при температуре					
	35 °С		40 °С		45 °С	
	$c_{\text{нг}}$ , г/м <sup>3</sup>	$M_{\text{п}}$	$c_{\text{нг}}$ , г/м <sup>3</sup>	$M_{\text{п}}$	$c_{\text{нг}}$ , г/м <sup>3</sup>	$M_{\text{п}}$
2,73	0,38	401	0,50	379	0,59	327
4,99	0,57	336	0,83	355	0,98	304
10,05	1,03	321	1,43	322	2,16	371
12,61	1,31	343	1,85	351	2,60	401
15,03	1,58	366	2,13	351	3,05	382
17,31	1,78	372	2,49	378	3,56	413

Значения условной молекулярной массы смолы, полученные на основе приведенных выше расчетов, находятся в пределах 279-379 а.е.м (рис. 2), что входит в интервал данных для каменноугольных смол, определяемых другими экспериментальными методами [8].

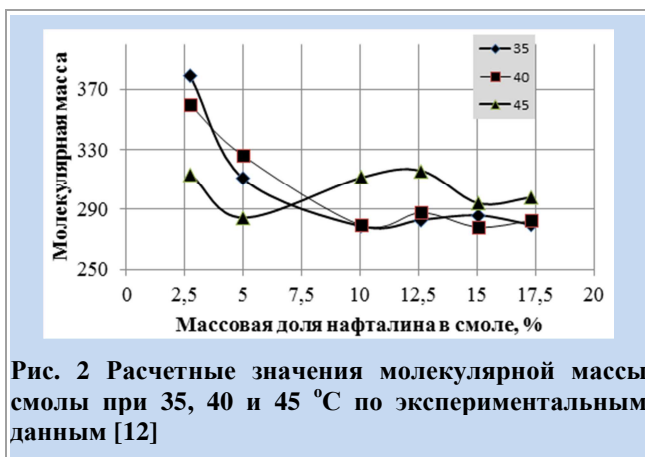


Рис. 2 Расчетные значения молекулярной массы смолы при 35, 40 и 45 °С по экспериментальным данным [12]

Результаты определения молекулярной массы для температуры 35 и 40 °С удовлетворительно совпадают. Таким образом, по данному образцу смолы (плотность – 1180 кг/м<sup>3</sup>) молекулярную массу газосборниковой смолы с массовой долей нафталина 7,6 % для последующих расчетов можно принять  $M_{\text{см}} \approx 290$  а.е.м.

Таким образом, предлагается следующая методика оценки соотношения легкой и тяжелой смол:

- определение по формуле (4) парциального давления паров компонентов смолы в зависимости от температуры и рассчитанной молекулярной массы смолы;
- расчет содержания паров смолы  $X$  в коксовом газе, (кг/кг газа) по формуле (3) с учетом температуры и молекулярной массы;
- расчет доли газосборниковой смолы на основе данных по выходу смолы и коксового газа в текущих условиях.

Коксовый газ, поступающий в газосборник, содержит 65-125 г/м<sup>3</sup> смолы [13]. Для усредненных значений выхода смолы и коксового газа от массы коксующей шихты (соответственно 3 % и 330 м<sup>3</sup>/т) концентрация смолы в газе составит 90,9 г/м<sup>3</sup>. Для приведенных диапазонов концентрации смолы, нормального температурного режима газосборника и в пределах значений молекулярной массы 279-311 а.е.м, коэффициенты в табл. 1 нами скорректированы. Результаты расчета доли газосборниковой смолы приведены на рис. 1. Выполненные на ЧАО «АКХЗ» замеры фактического количества газосборниковой и холодильниковой смол показали их массовое соотношение 73/27.

### Выводы

Предложен подход к определению молекулярной массы каменноугольной смолы на основе закона Генри, а именно по концентрации основного компонента (нафталина) и с учетом равновесной концентрации нафталина в газовой фазе. Согласно полученным выражениям, снижение концентрации нафталина в смоле способствует повышению молекулярной массы, причем даже без учета разбавления смолы нафталином.

Условное значение усредненной молекулярной массы позволяет рассчитать парциальное давление паров компонентов смолы в зависимости от температуры, что может быть использовано для определения количества смоляного конденсата в различных точках газового тракта и аппаратуры.

Данный подход может быть использован при расчете количества смолы, необходимой для растворения заданных количеств нафталина, например, на верхних секциях ПГХ

### Библиографический список

1. Кауфман А.А. Технология коксохимического производства / А.А. Кауфман, Г.Д. Харламович. – Екатеринбург: ВУХИН НКА, 2005. – 288 с.

2. **Медведев К.П.** Исследование эффективности новой схемы отстоя каменноугольной смолы / **К.П. Медведев, В.Е. Привалов** // *Кокс и химия*. – 1971. – № 11. – С. 40-43.
3. **Ковалев Е.Т.** О производстве смолы каменноугольной марки А / **Е.Т. Ковалев, В.М. Зайченко, И.И. Збыковский, И.И. Вовк, В.Я. Нехаенко** // *Кокс и химия*. – 1987. – № 1. – С. 50-51.
4. **Назаров В.Г.** Научные основы процессов очистки коксового газа от нафталина и смолистых веществ в отделении первичного охлаждения и конденсации / **В.Г. Назаров** // *Кокс и химия*. – 2016. – № 6. – С. 19-31.
5. **Саранчук В.И.** Влияние температурного режима газосборника коксовых печей на работу первичных газовых холодильников / **В.И. Саранчук, В.М. Луганский** // *Кокс и химия*. – 2003. – № 4. – С. 9-12.
6. **Suuberg E.M.** Vapor pressures and heats of vaporization of primary coal tars. / **E.M. Suuberg, V. Oja** // *Quarterly technical progress report, July 1–September 30. – 1995* / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.osti.gov/servlets/purl/774960](http://www.osti.gov/servlets/purl/774960).
7. **Назаров В.Г.** Давление насыщенных паров некоторых продуктов переработки каменноугольной смолы / **В.Г. Назаров, Н.А. Четверикова, Г.Д. Харлампович** // *Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования*. – Вып. 5. – 1976. – С. 55-59.
8. **Brown D.G.** Raoult law-based method for determination of coal tar average molecular weight / **D.G. Brown, L. Gupta, H.K. Moo-Young, A.J. Coleman** // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – Vol. 24. – № 8. – 2005. – P. 1886–1892.
9. *Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования* [Под ред. **Е.Т. Ковалева**]. – Харьков: ИД «ИНЖЭК», 2009. – 450 с.
10. *Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования* [Под ред. **А.К. Шелкова**]. – М.: Металлургия, 1966. – 391 с.
11. **Михайлов Н.Ф.** К вопросу о концентрации нафталина в коксовом газе / **Н.Ф. Михайлов, В.М. Зайченко, Л.П. Коломиец** // *Кокс и химия*. – 1969. – № 12. – С. 26-28.
12. **Михайлов Н.Ф.** Изучение равновесия «жидкость–пар» в системе «нафталин–газосборниковая смола» / **Н.Ф. Михайлов, В.М. Зайченко, З.С. Гончарова** // *Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования. Тематический отраслевой сборник*. – 1976. – № 5. – С. 14-18.
13. *Руководство к коксованию. В 2-х томах. Том 2.* [Под ред. **О. Гросскинского**]. – М.: Металлургия, 1966. – 607 с.

Рукопись поступила в редакцию 27.09.2016

## EVALUATION OF YIELD OF COAL TARS FROM COLLECTING MAIN AND PRIMARY COOLER CYCLES

© **Pasternak A.A.** (PJSC “AVDIIVKA COKE”), **Bannikov L.P.**, PhD in technical sciences, **Belonoschenko V.P.** (SE «UKHIN»), **Skripchenko N.P.**, PhD in technical sciences (PJSC “AVDIIVKA COKE”)

*Estimating the amount of condensate at different points in the coke oven gas path is important, but it is difficult to specify the parameters. Amount of water condensate are easy calculated, despite of condensing coal tar due to its multi-component composition, containing most of the unidentified compounds. The article describes an approach to the calculation of apparent molecular weight of coal tar on the base naphthalene content in the coal tar and in the gas phase at equilibrium. Calculated coal tar molecular weight is useful to determine the tar concentration in the coke oven gas path. Knowing the coal tar yield during coking, one can calculate the ratio of tar condensates from collecting main and primary cooler cycles.*

Keywords: coal tar, naphthalene, Henry's law, the molecular weight, collecting main and primary cooler cycles.

**МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИЙ КАТАЛІЗ ДЕЯКИХ КОМПОНЕНТІВ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ**© В.П. Шапкін<sup>1</sup>, О.В. Мороз<sup>2</sup>*Інститут хімічних технологій Східноукраїнського Національного університету ім. В. Даля, 93009, м. Рубіжне Луганської обл., вул. Володарського, 31, Україна*<sup>1</sup>*Шапкін Володимир Петрович, канд. хім. наук, доц. кафедри технології органічних речовин, email: morozolg@mail.ru*<sup>2</sup>*Мороз Олексій Валерійович, канд. техн. наук, асистент кафедри технології органічних речовин, email: morozolg@mail.ru*

*Досліджено каталітичне окислення 3-гідрокситіонафтенів, отриманих з кам'яновугільної смоли, до тіоіндігоїдних барвників; вивчені морфологія, кристалічні структури та колористичні характеристики частинок синтезованих пігментів. Розроблено технологію синтезу барвника тіоіндіго червоно-коричневого Ж і на його основі кубозоля червоно-коричневого Ж з нафталінової фракції коксохімічної смоли. Вивчені колористичні властивості отриманих тіоіндігоїдних барвників. Вивчена реакція етилювання карбазолу в реакційному середовищі «хлорбензен:концентрований водний розчин лугу (45-50 % КОН або NaOH)» у присутності каталізаторів міжфазного переносу. Показана їх висока ефективність. Вивчений вплив лужного агента, каталізаторів міжфазного переносу, ряду етилюючих агентів на швидкість реакції.*

Ключові слова: компоненти кам'яновугільної смоли, синтез, органічні барвники, пігменти.

\*\*\*\*\*

**В**ідомо [1-3], що хімічний склад кам'яновугільних смол (КВС) дуже складний, більшість речовин, що входять в нього, не завжди піддаються ідентифікації методами хімічного аналізу [4]. Особливо це відноситься до найбільш високомолекулярних поліциклічних компонентів КВС. Тому в практиці коксохімії і суміжних галузей прийнято характеризувати КВС за здатністю компонентів розчинятися в органічних розчинниках.

У статті наводяться результати дослідження синтезу методом металокомплексного каталізу органічних барвників і пігментів із поліциклічних напівпродуктів і компонентів, виділених з коксохімічної смоли.

**Дослідження каталітичного окиснення 3-гідрокситіонафтенів, отриманих з коксохімічної смоли, до тіоіндігоїдних барвників.**

Розвиток хімії проміжних продуктів для синтезу барвників базується на основі давно відомих класичних реакцій ароматичних сполук. В той же час сучасні технологічні методи синтезу, у тому числі із застосуванням каталізу, не знайшли ще широкого застосування в цій області. У зв'язку з цим актуальними є дослідження щодо можливості використання металокомплексного і міжфазного каталізу (МФК) в синтезі проміжних продуктів, органічних барвників і високоцінних пігментів [5-9].

Існуючі методи окислення 3-гідрокситіонафтенів до тіоіндігоїдних барвників засновані на застосуванні як окисників тетрасульфіду або кисню повітря у присутності солей металів змінної валентності (Cu, Mn). Ці методи мають ряд недоліків: велику кількість сірковмісних стічних вод, тривалість стадії окиснення, необхідність проведення після синтезу додаткової стадії очистки отримуваних барвників від оксидів металів. Спроби провести каталітичне окиснення органічних сполук до цільових продуктів з вищою мірою окиснення атома карбону не призвели до позитивних результатів. Тому пошук універсального і екологічно нешкідливого способу окиснення 3-гідрокситіонафтенів досі є актуальним.

Публікації, що з'являлися в кінці 70-х років минулого сторіччя щодо МФК металопорфіринами, зокрема, застосуванням дисульфокислоти фталоціаніну кобальту (ДСКФцСо) в реакції окиснення органічних сполук молекулярним киснем і іншими окисниками, зумовили вибір напрямку досліджень щодо окиснювальної деструкції різних неорганічних і органічних сполук.

В процесі досліджень показана каталітична активність ДСКФцСо в реакції окиснення 3-гідрокситіонафтенів до тіоіндігоїдних барвників (яскраво-рожевого Ж, рожевого 2С, яскраво-червоного Ж, червоного С, оранжевого КХ, червоно-фіолетового С, червоно-коричневого Ж), яка проходить з утворенням подвійного зв'язку С=С з виходом кінцевого продукту 90-95 %.



Колористичні характеристики накресок стандартних інтенсивностей пігменту тіоіндиго червоно-фіолетового (тетрахлортіоіндиго)

	1	2	3	4	5
Рівень	1/1	1/3	1/9	1/25	1/200
Розбілювання	1:24,5	1:80,6	1:208,3	1:909,1	1:10000
X	10,58	21,48	32,21	47,20	66,59
Y	5,87	14,37	24,35	40,17	62,88
Z	13,	29,41	43,62	60,87	75,37
x	0,3505	0,3291	0,3215	0,3184	0,3251
y	0,1945	0,2202	0,2431	0,2710	0,3070
$\lambda_{\text{дом.}}(\text{нм})$	529,5	539,1	542,0	540,0	498,5

Примітка: X, Y, Z – координати кольору; x, y – координати кольоровості;

$\lambda_{\text{дом.}}$  (нм) – домінуюча довжина хвилі.

## 2. Синтез тіоіндигоїдного барвника і кубозоля з нафталінової фракції кам'яновугільної смоли

Тіоіндигоїдні барвники широко застосовуються для приготування паст для друку, отримання випускних форм порошків для фарбування віскозних, шовкових тканин і хутра. З них отримують кубозолі для фарбування бавовняних тканин в середні тони, які по стійкості забарвлень належать до кращих кубових барвників. Тіоіндигоїдні барвники також використовуються у фарбуванні пластмас, штучної і натуральної шкіри, паперу, шпалер, у виробництві поліграфічних фарб,

лакофарбових композицій, у друкуванні по нетканих матеріалах.

Синтез барвника тіоіндиго червоно-коричневого Ж з нафталінової фракції коксохімічної смоли

Барвник тіоіндиго червоно-коричневого Ж – 4,5-4',5'-добензтіоіндиго ( $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ ) отримують із натрієвої солі  $\beta$ -нафталінсульфоокислоти з наступним замиканням циклу хлорангідриду  $\beta$ -нафтилтіогліколевої кислоти хлореном в середовищі сухого хлорбензену у присутності алюмінію хлориду і окисненням отриманого 3-гідрокси-4,5-бензтіонафтен киснем повітря в лужному середовищі у присутності мідного купоросу.

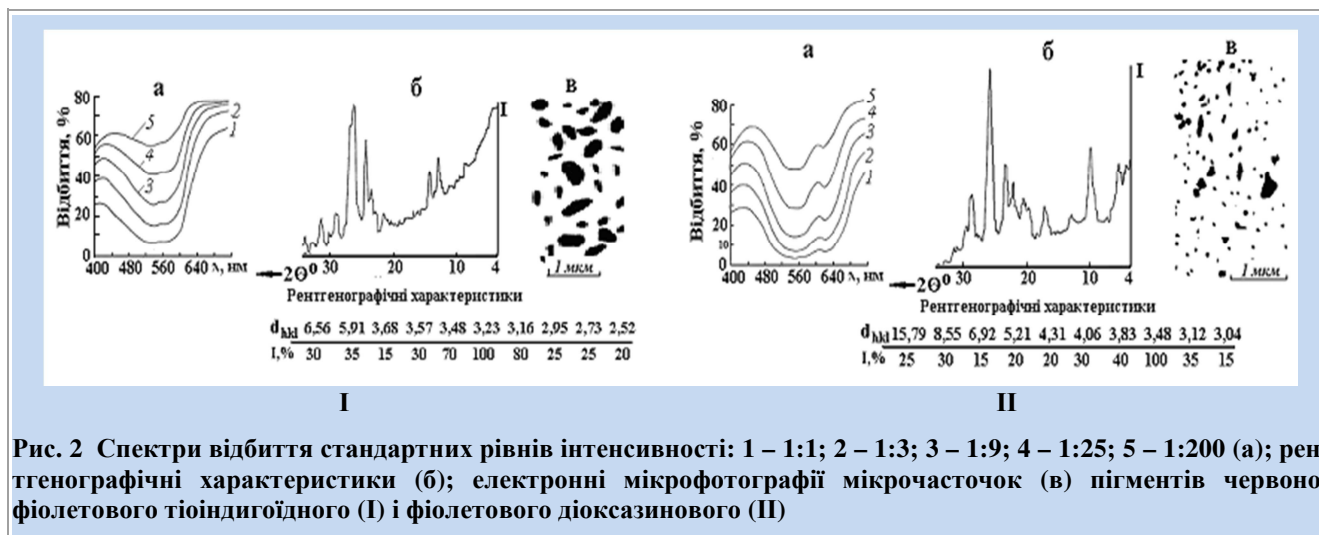


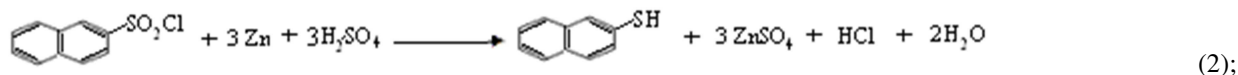
Рис. 2 Спектри відбиття стандартних рівнів інтенсивності: 1 – 1:1; 2 – 1:3; 3 – 1:9; 4 – 1:25; 5 – 1:200 (а); рентгенографічні характеристики (б); електронні мікрофотографії мікрочасточок (в) пігментів червоно-фіолетового тіоіндигоїдного (I) і фіолетового діосазинового (II)

Хімізм і процес промислового синтезу барвника тіоіндиго червоно-коричневого Ж з нафталінової фракції коксохімічної смоли складається із стадій:

1. Отримання  $\beta$ -солі та її сушка;

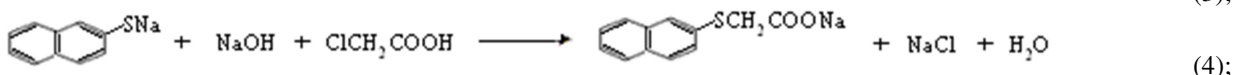
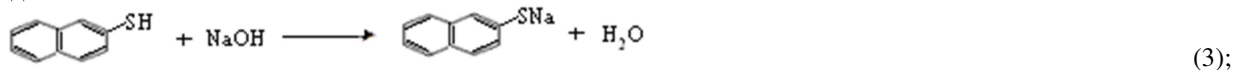
2. Азеотропна сушка хлорбензену (об'єм апарату  $V = 3 \text{ м}^3$ ,  $t = 125\text{-}130 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4 \text{ год}$ ,  $n = 48 \text{ хв.}^{-1}$ ), вихід – 100 %;

3. Отримання хлориду фосфору (V) і з β-солі – β-нафталін-сульфохлориду (об'єм апарату  $V = 3 \text{ м}^3$ ,  $t = 125\text{-}130^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 14 \text{ год.}$ ,  $n = 48 \text{ хв}^{-1}$ ), вихід – 98,5 %;



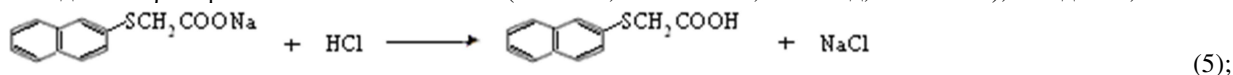
5. Відстоювання і розділення (апарат  $V = 5 \text{ м}^3$ ,  $t = 95\text{-}100^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4 \text{ год.}$ ,  $n = 48 \text{ хв}^{-1}$ ), вихід – 99,2 %;

6. Конденсація β-меркаптонафталіну з монохлороцетовою кислотою ( $V = 8 \text{ м}^3$ ,  $t = 100^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 7 \text{ год.}$ ,  $n = 48 \text{ хв}^{-1}$ ), вихід – 93 %:



7. Очисна фільтрація ( $t = 90\text{-}95^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3 \text{ год.}$ ), вихід – 98,8 %;

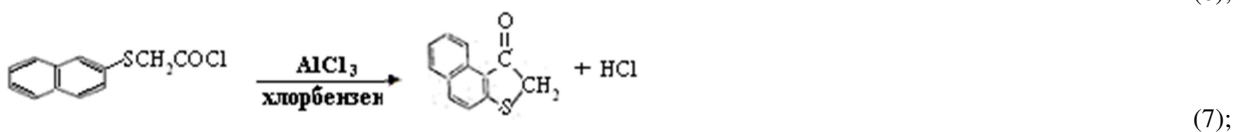
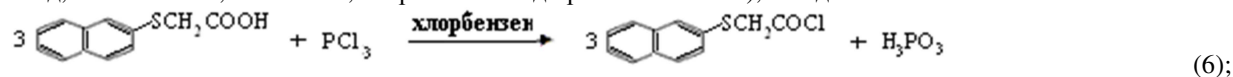
8. Виділення β-нафтилтіогліколевої кислоти ( $V = 6 \text{ м}^3$ ,  $t = 70\text{-}75^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 5 \text{ год.}$ ,  $n = 48 \text{ хв}^{-1}$ ), вихід – 99,2 %:



9. Фільтрація β-нафтилтіогліколевої кислоти ( $\tau = 5 \text{ год.}$ , вихід – 99 %);

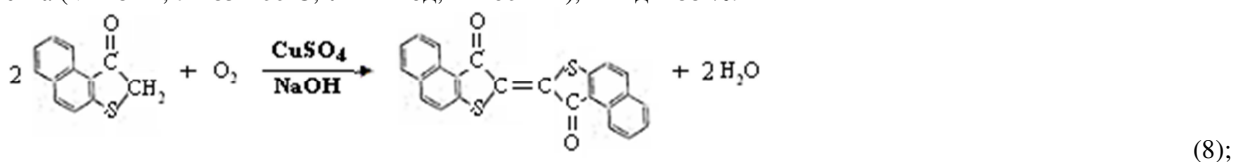
10. Суспендування β-нафтилтіогліколевої кислоти в хлорбензені ( $V = 2 \text{ м}^3$ ,  $\tau = 2 \text{ год.}$ ,  $n = 48 \text{ хв}^{-1}$ ), вихід – 100 %;

11. Азеотропна сушка і отримання 3-гідрокси-4,5-бензтіонафтену у хлорбензеновій суспензії з  $\text{AlCl}_3$  ( $V = 6,3 \text{ м}^3$ ,  $\tau = 2 \text{ год.}$ ,  $t = 96\text{-}132^\circ\text{C}$ ,  $n = 48 \text{ хв}^{-1}$ , витримка 12 год при  $t = 80\text{-}100^\circ\text{C}$ ), вихід – 92 %:



12. Розклад алюмінієвого комплексу, відгонка хлорбензену, розчинення гідроксибензтіонафтену, очисна фільтрація;

13. Окиснення очищеного гідроксибензтіонафтену в барвник тіоіндиго червоно-коричневий Ж та його хлорна очистка ( $V = 8 \text{ м}^3$ ,  $t = 85\text{-}100^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 14 \text{ год.}$ ,  $n = 60 \text{ хв}^{-1}$ ), вихід – 88 %:



14. Фільтрування суспензії барвника ( $\tau = 3 \text{ год.}$ ,  $t = 60\text{-}70^\circ\text{C}$ ), вихід – 99 %;

15. Нейтралізація лужної суспензії барвника хлоридною кислотою ( $V = 8 \text{ м}^3$ ,  $\tau = 7 \text{ год.}$ ,  $t = 65\text{-}70^\circ\text{C}$ ,  $n = 48 \text{ хв}^{-1}$ ), вихід – 97 %;

16. Фільтрування суспензії барвника і промивка від водорозчинних солей ( $\tau = 7 \text{ год.}$ ,  $t = 60\text{-}70^\circ\text{C}$ ), вихід – 99 %.

Вихід готового барвника в розрахунку на β-соль складає 50,2 %.

Допоміжні стадії:

1-3. Зміщення хлорену з хлорбензеном, фільтрація кислих вод від шламу, приготування 15 %-го содового розчину.

4. Нейтралізація сірко- і фосфорнокислотних, а також цинквмісних стічних вод кальцинованою содою;

4. Відновлення β-нафталінсульфохлориду ( $V = 5 \text{ м}^3$ ,  $t = 90^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10 \text{ год.}$ ,  $n = 48 \text{ хв}^{-1}$ ), вихід – 92 %:

5. Фільтрація утворюваного карбонату цинку;

6. Розділення хлорбензенвмісних вод;

7. Уловлювання шкідливих газів і нейтралізація кислих вод вапняком;

8. Приготування суспензії алюмінію хлориду в хлорбензені;

9. Приготування розчину мідного купоросу.

Витратні норми на синтез барвника тіоіндиго червоно-коричневого Ж, кг: натрієва соль β-нафталінсульфоїкислоти (β-соль) – 2315,5; хлорен – 1908,3; алюміній хлористий – 1232,2; натрію гідроксид – 4064,4; натрію дитіоніт – 450,8; натрію гідрогенсульфіт – 956,3; мідний купорос – 275,5; хлор рідкий – 1259,8; кислота хлоридна – 5944,6; кислота сульфатна – 5925,4; порошок цинку – 2381; монохлороцетна кисло-

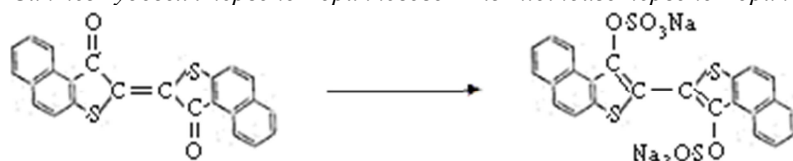
та – 965,1; сода кальцинована – 6411,7; хлорбензен з врахуванням регенерації – 4702; вапно – 537.

Стічні води, що утворюються від виробництва 1 т барвника тіоіндиго червоно-коричневого Ж, – 436 м<sup>3</sup>. Склад забруднень в стічних водах, кг: хлорбензен – 1080; домішки неорганічні – 1880; домішки органічні –

851,4; сульфат натрію – 7456,8; натрієва соль фосфатної кислоти – 1045,8.

Тіоіндиго червоно-коричневий Ж застосовується для отримання кубозоля червоно-коричневого Ж, який використовується для фарбування особливо міцних джинсових бавовняних тканин в неглибокі тони.

Синтез кубозоля червоно-коричневого Ж із тіоіндиго червоно-коричневого Ж.



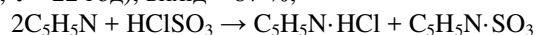
(9);

Кубозоль червоно-коричневий Ж

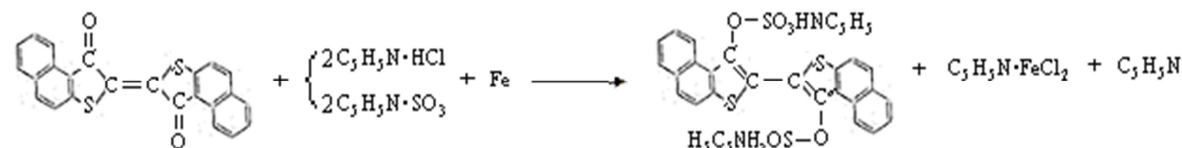
Кубозоль червоно-коричневий Ж – динатрієва соль кислого дисульфокислого естеру лейко-4,5,4',5'-добензтіоіндиго (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>).

Стадії і хімізм процесу промислового отримання кубозоля червоно-коричневого Ж:

1. Приготування ангідропіридиній-N-сульфокислоти, відновлення і естерифікація (V = 2 м<sup>3</sup>, n = 60 хв<sup>-1</sup>, t = 50 °C, τ = 22 год), вихід – 87 %;

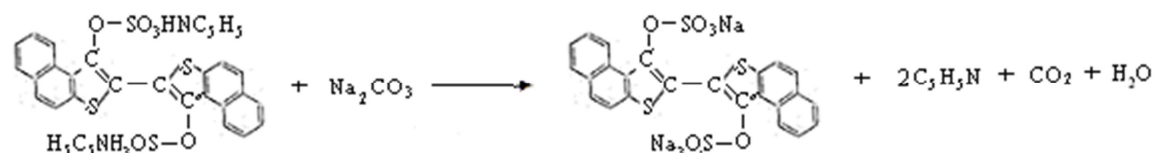


(10);



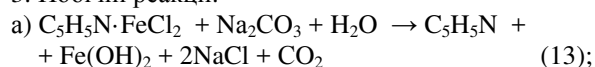
(11);

2. Приготування содового розчину (V = 2 м<sup>3</sup>, n = 40 хв<sup>-1</sup>, τ = 5 год) і подальше розкладання піридинієвої солі дисульфатнокислого естеру лейкосполуки барвника з відгонкою піридину (V = 8 м<sup>3</sup>, t = 50 °C, τ = 36 год), вихід – 97 %;

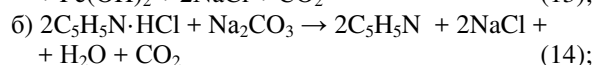


(12);

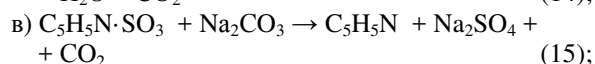
3. Побічні реакції:



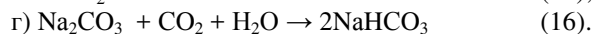
(13);



(14);



(15);



(16).

д) утворення органічних речовин невідновленої будови.

4. Фільтрація від сольового маточника (фільтр-прес F = 22 м<sup>2</sup>, t = 20-25 °C, τ = 12 год), вихід – 97 %;

5. Розварювання шламу і очисна фільтрація (V = 8 м<sup>3</sup>, n = 50 хв<sup>-1</sup>, t = 50 °C, τ = 18 год), вихід – 93 %;

6. Висолювання кубозоля (V = 8 м<sup>3</sup>, n = 25 хв<sup>-1</sup>, t = 50 °C, τ = 23 год), вихід – 97 %;

7. Фільтрація кубозоля (фільтр-прес F = 22 м<sup>2</sup>, τ = 9 год), вихід – 100 %;

8. Стабілізація, сушка і помел (V = 1,500 м<sup>3</sup>, n = 5 хв<sup>-1</sup>, t = 80 °C, τ = 53 год, сушарка типу «Венулет», млин дископальцевий типу «Ексцельзіор»), вихід – 95 %;

9. Установа на тип (змішувач Уварова, τ = 25 год), вихід – 99,5 %.

Вихід в розрахунку на вихідний барвник – 71,8%.

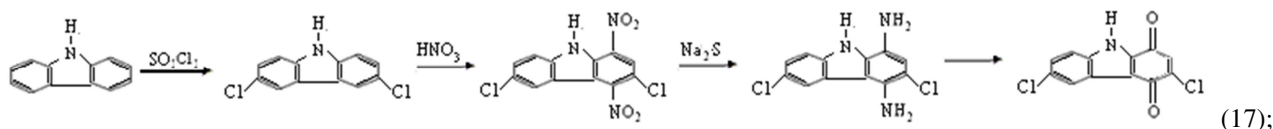
Витратні норми сировини на синтез 1 т кубозоля червоно-коричневого Ж, кг: тіоіндиго червоно-коричневий Ж – 303; піридин – 438; хлорсульфонова кислота 99 %-на – 1119; порошок залізний – 470; сода кальцинована 95 %-на – 1795; сода каустична рідка 42 %-на – 14; соль кухонна – 528; масло індустриальне – 3,2; уротропін – 38,8; хлорбензен – 211; вугілля активоване – 49; соліційна сіль – 126.

Промислові стічні води – 436 м<sup>3</sup> від отримання 1 т кубозоля червоно-коричневого Ж. Склад забруднень, кг: кубозоль – 25,9; NaCl – 1137; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1124; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 684; органічні сполуки – 619; піридин – 62.

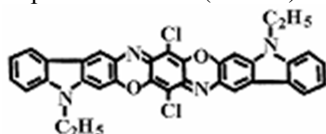
### 3. Дослідження міжфазного каталітичного N-етилювання карбазолу, виділеного з кам'яновугільної смоли для отримання діоксазинового фіолетового пігменту

Карбазол є одним з головних супутників нафталіну і антрацену в кам'яновугільній смоли. Спроба використо-

увати карбазол у виробництві кубових барвників розпочаті вже давно [10], але донині не дали суттєвих практичних результатів. Відомий синтез з карбазолу барвника кольору хакі за схемою:



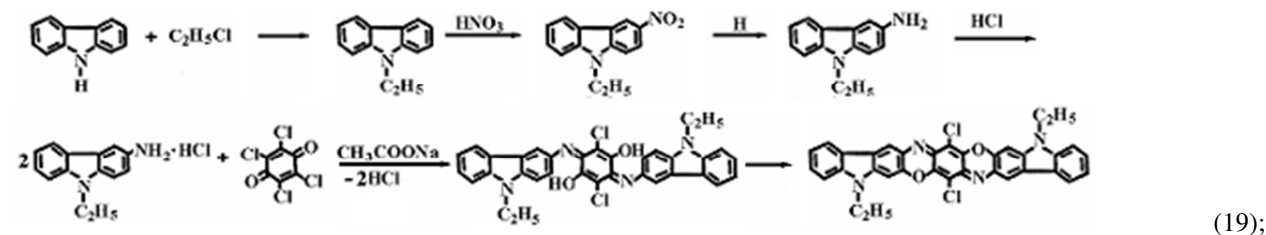
Фірмою «Хехст» (Англія) синтезований дуже важливий пігмент фіолетовий діоксазиновий.



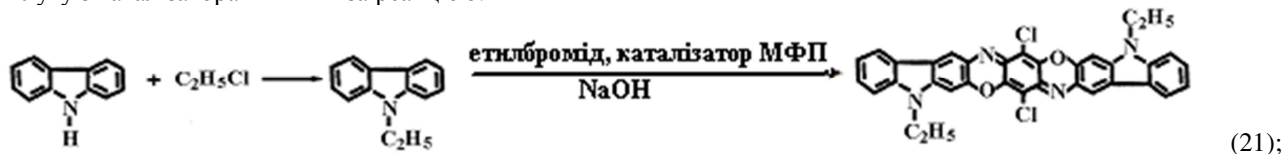
Він має високу фарбувальну здатність, світо-, термо- і міграційною стійкістю. Застосовується для фарбування пластичних мас, для лакофарбних композицій, в поліграфії. У суміші з фталоціаніном міді дає червонуваті відтінки синіх тонів з високими показниками стійкості. Пігменти діоксазинової групи мають настільки високі показники стійкості, що фірма «Гейгі» (Швейцарія) в 1963 р. включила цей пігмент під назвою «Іргазин

фіолетовий» у свій новий асортимент особливо міцних пігментів.

Пігмент фіолетовий діоксазиновий отримують з карбазолу за нижче наведеною схемою, де на останніх стадіях здійснюється конденсація хлоранілу з похідним карбазолу – 3-аміно-N-етилкарбазолом з продуктивністю 13,9 кг/м<sup>3</sup> на рік і виходом 60% (матеріальний індекс – 13 т/т):



Для удосконалення синтезу пігменту фіолетового діоксазинового нами використаний метод міжфазного каталізу (МФК) каталітичним N-етилюванням карбазолу, виділеного із кам'яновугільної смоли в концентрованому розчині лугу з каталізаторами МФК за реакцією:



Реакція етилювання карбазолу етилбромідом в реакційному середовищі «хлорбензен:концентрований водний розчин лугу (45-50)%-ний КОН або NaOH» у присутності каталізатора міжфазного переносу (четвертинних солей амонію) проходить з високою ефективністю. Реакція етилювання карбазолу в хлорбензені у відсутності каталізаторів міжфазного переносу не проходить.

Результати експериментів з різними каталізаторами міжфазного переносу приведені в табл. 2

Таблиця 2

**Ефективність етилюючого агента (0,03 моля) в реакції з карбазолом (0,03 моля) у присутності каталізатора МФК і 45% розчину NaOH**

Етилюючий агент	Каталізатор	Співвідношення NaOH:карбазол	Температура, °С	Ступінь перетворення, %
Етилбромід (ЕБ)	ТАА	2:1	25-30	12,6
	ТАА	2:1	25-30	-
	ТАА	4:1	25-30	93
	АБДМ-СІ	4:1	25-30	100
	ТЕБА	4:1	25-30	100
Діетилсульфат (ДЕС)	ТАА	2:1	75-80	97,6
	ТАА	4:1	75-80	100
	-	4:1	75-80	-
	АБДМ-СІ	4:1	75-80	100
Етиловий естер <i>n</i> -толуенсульфо кислоти (ЕЕТСК)	-	4:1	80-85	8,3
	АБДМ-СІ	2:1	80-85	100
	АБДМ-СІ	2:1	60-65	76,6
	ТАА	4:1	80-85	100
Етиловий естер бензенсульфо кислоти (ЕЕБСК)	АБДМ-СІ	2:1	80-85	100
	ТАА	4:1	80-85	100
	ТАА	4:1	80-85	100

Прийняті скорочення: МФК – міжфазний катализ; ТАА – триалкіл-(С<sub>7</sub>-С<sub>9</sub>)-амін; АБДМ-СІ – алкілбензенадиметиламонійхлорид; АТМ-СІ – алкілтриметиламонійхлорид; ТЕБА – триетилбензенамонійхлорид; ДЕС – діетилсульфат; ЕЕБСК – етиловий естер бензенсульфо кислоти; ЕЕТСК – етиловий естер *n*-толуенсульфо кислоти.

На прикладі реакції етилювання етилбромідом (табл. 2) виявлена низька ефективність міжфазних каталізаторів, таких як ТАА (триалкіламін), АБДМ-СІ (алкілбензенадиметиламонійхлорид) і ТЕБА (триетилбензенамонійхлорид) при молярному співвідношенні NaOH:карбазол = 2:1 і хлорбензен:карбазол = 4:1. Однак при зменшенні кількості хлорбензену в 2,5-5,0 рази (хлорбензен:карбазол і NaOH:карбазол при молярних співвідношеннях 1,6:1 і 2,8:1 відповідно) ступінь перетворення карбазолу, яка визначена методом ГРХ, досягає 100 %. При зменшенні співвідношення

NaOH:карбазол = 2:1 ступінь перетворення падає до 72 %. Тому при використанні етилброміду співвідношення NaOH:карбазол слід збільшувати до 4,3:1,0 і використовувати ТЕБА-СІ або АБДМ-СІ в кількості не менше 3 мол. %. Температура при проведенні реакції з етилбромідом не повинна перевищувати 30 °С.

При дослідженні закономірностей металокомплексної каталітичної реакції були підвищені якість і вихід синтезованого барвника, вивчені морфологія та кристалічна структура і колористичні характеристики частинки пігменту фіолетового діоксазинового (рис. 2. II).

Таблиця 3

**Колористичні характеристики накресок стандартних інтенсивностей пігменту фіолетового діоксазинового**

	1	2	3	4	5
Рівень	1/1	1/3	1/9	1/25	1/200
Розбілювання	1:88,5	1:212,8	1:555,6	1:2500	1:10000
X	9,55	16,22	26,12	44,43	61,01
Y	5,71	11,04	20,41	40,18	61,90
Z	28,07	41,00	54,18	70,03	78,49
x	0,2224	0,2376	0,2594	0,2873	0,3029
y	0,1317	0,1618	0,2026	0,2598	0,3074
λ <sub>дом.</sub> (нм)	434,9	491,7	567,0	565,9	472,6

Примітка: X, Y, Z – координати кольору; x, y – координати кольоровості; λ<sub>дом.</sub> – домінуюча довжина хвилі.

Таким чином, показано, що в умовах МФК як етилюючі агенти використовуються переважно етилові естери бензен- і *n*-толуенсульфокислот у присутності 2-5 мол. % АТМ-СІ, АБДМ-СІ і ТАА при 85 °С, при чому за 2 год досягається ступінь перетворення 100 %. При зниженні температури до 60 °С через 2 год ступінь перетворення зменшується до 76,6 %. Застосування ТАА вимагає тривалішої витримки і збільшення його кількості з 2 до 5 мол. % не чинить суттєвого впливу на швидкість реакції. При використанні ТАА у кількості 0,5 мол. % для досягнення 100 % ступеня перетворення необхідна витримка протягом 6 год при 85 °С. У реакціях з діетилсульфатом (ДЕС) в аналогічних умовах ступінь перетворення з ТАА досягає 97,6 %, а з АБДМ-СІ – 100 %.

#### Висновки

1. Досліджено каталітичне окиснення 3-гідрокситіонафтенів, отриманих з кам'яновугільної смоли, до тіоіндигоїдних барвників, вивчені морфологія та кристалічні структури і колористичні характеристики часточок синтезованих пігментів.

2. На базі нафталінової фракції кам'яновугільної смоли розроблено технологію синтезу барвників тіоіндиго червоно-коричневого Ж і на його основі кубозола червоно-коричневого Ж. Вивчені колористичні властивості отриманих тіоіндигоїдних барвників.

3. Вивчена реакція етилювання карбазолу в реакційному середовищі «хлорбензен:концентрований водний розчин лугу (45-50 % КОН або NaOH)» у присутності каталізаторів міжфазного переносу – четвертинних солей амонію і показана їх висока ефективність. Показано, що реакція етилювання карбазолу в хлорбензені у присутності водних розчинів лугів у відсутності каталізаторів міжфазного переносу не протікає.

4. Показана можливість етилювання карбазолу в умовах міжфазного каталізу. Вивчений вплив лужного агента, каталізаторів міжфазного переносу, ряду етилюючих агентів на швидкість реакції. Найбільш ефективними як каталізатори МФК є алкілбензилдиметиламонійхлорид, алкілтриметиламонійхлорид, триалкіламіни при етилюванні карбазолу етиловим естером бензен- або *n*-толуенсульфокислот в середовищі хлорбензену і концентрованого розчину лугу.

5. Показано, що в умовах МФК як етилюючі агенти використовуються переважно етилові естери бензен- і *n*-толуенсульфокислот у присутності 2-5 мол. % АТМ-СІ, АБДМ-СІ і ТАА при 85 °С, з якими за 2 год досягається ступінь перетворення до 100 %.

#### Бібліографічний список

1. Гоголева Т.Л. Химия и технология переработки каменноугольной смолы / Т.Я. Гоголева, В.И. Шустиков. – М.: Металлургия. – 1992. – 256 с.

2. Ковалев Е.Т. Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводов / Е.Т. Ковалев. – Харьков: Контраст. – 2001. – 216 с.

3. Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [под ред. Е.Л.Ковалева]. – Харьков: ИДИНЖЭК – 2009. – 450 с.

4. Глузман Л.Д. Лабораторный контроль коксохимического производства / Л.Д. Глузман, И.И. Эдельман. – М.: Металлургия. – 1968. – 472 с.

5. Пушкарев В.Е. Металлокомплексы сэндвичевого типа на основе фталоцианинов и их аналогов: Разработка стратегии направленного синтеза, исследование строения, физико-химических свойств и поиск практического применения / Диссертация на соискание научной степени докт. хим. наук: спец. 02.00.03 «Органическая химия» // В.Е. Пушкарев. – Москва, 2013. – 267 с.

6. Пушкина Л.Л. Межфазный катализ в реакциях арилирования и алкилирования ароматических полициклических соединений: автореферат дис. на соискание научной степени канд. хим. наук: спец. 05.17.05. «Технология тонкого органического синтеза» / Л.Л. Пушкина /. – Москва, 1985. – 163 с.

7. Шапкин В.П. Мороз А.В. Металлокомплексный и межфазный катализ процессов синтеза ряда N-, O- и S-содержащих ароматических продуктов / В.П. Шапкин, А.В. Мороз // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 3. – С. 36-42.

8. Межфазный катализ как основа создания новых технологий в промышленности органического синтеза. Журнал Всес. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1986. – Т. XXXI, № 2. – С. 122-219.

9. Шульпин Г.Б. В кн.: Органические реакции, катализируемые комплексами металлов / Г.Б. Шульпин. – М.: Наука, 1988. – С. 72-76.

10. Kaname Sugimato. Some new heterocyclic coloring matters. II. A new vat dye derived from carbazol. (Tokyo Univ. Sc. Lit.) / Sugimato Kaname // J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. – 1950. – V. 71. – S. 524-527.

Рукопис надійшов до редакції 20.04.2016

## METAL-COMPLEX CATALYSIS IN PROCESSING OF THE COAL TAR

© Shapkin V.P., PhD in chemical sciences, Moroz O.V., PhD in technical sciences (Volodymyr Dahl East Ukrainian National University)

*The catalytic oxidation of 3-hidroksytionafeniv derived from coal tar to thioindigoide dyes has been studied. The morphology, crystal structure and coloristic properties of synthesized pigments particles have been studied. The technology has been developed of synthesis of the dyes based on naphthalene fraction of coke tar. The coloristic properties have been studied of the obtained dyes. The reaction has been studied of ethylation of the carbazole in reaction medium "hlorbenzen : concentrated aqueous solution of alkali (45-50% KOH or NaOH)» in the presence of catalysts for interphase transfer. The influence has been studied of alkaline agent, catalysts for interphase transfer and a number of ethylation agents on the rate of reaction.*

Keywords: component of coal tar, synthesis, organic dyes, pigments.

УДК 661.183.2

## СВОЙСТВА АДСОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИЕЙ ДЛИННОПЛАМЕННОГО УГЛЯ СО ВТОРИЧНЫМИ ПРОДУКТАМИ КОКСОВАНИЯ

© В.А. Кучеренко<sup>1</sup>, Ю.В. Тамаркина<sup>2</sup>, Р.Д. Мысык<sup>3</sup>

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, 02160, г. Киев, ул. Харьковское шоссе, 50, Украина*

<sup>1</sup>*Кучеренко Владимир Александрович, докт. хим. наук, ст. науч. сотр., ведущий научный сотрудник отдела химии угля, e-mail: [v.o.kucherenko@nas.gov.ua](mailto:v.o.kucherenko@nas.gov.ua)*

<sup>2</sup>*Тамаркина Юлия Владимировна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., старший научный сотрудник отдела химии угля, e-mail: [Tamarkina@nas.gov.ua](mailto:Tamarkina@nas.gov.ua)*

<sup>3</sup>*Мысык Роман Дмитриевич, канд. хим. наук, старший научный сотрудник отдела химии угля, e-mail: [rmusyik@gmail.com](mailto:rmusyik@gmail.com)*

*Изучены активированные угли (АУ), полученные щелочной активацией (KOH, 800 °С) карбонизатов (500 °С) смесей длиннопламенного угля (Д) с фусами (Ф), кислой смолкой (КС), полимерами (П) бензольного отделения, кубовым остатком (КО) и каменноугольной смолой (С). Критерием эффективности формирования смесей выбрано сопротивление вдавливанию (СВ), которое максимально при содержании угля ~85%. При термоллизе (500°С) смеси образуют карбонизаты, выход которых линейно снижается с ростом СВ. Введение побочного продукта промотирует развитие микропористой системы (пор диаметром ≤ 2нм), причем эффект усиливается с усилением взаимодействия угля и компонентов добавки в исходных смесях, то есть с ростом СВ. Полученные из карбонизатов АУ являются нанопористыми материалами со структурой, сбалансированной по размерам пор, что важно для транспорта молекул и ионов адсорбатов к поверхности углеродного материала в пределах его пористой системы.*

Ключевые слова: уголь, вторичные продукты коксохимического производства, щелочная активация, адсорбенты, развитие микропористой системы.

\*\*\*\*\*

**В**ведение

Ископаемые угли являются часто используемым сырьевым ресурсом для получения активированных углей (АУ) – адсорбентов различного функционального назначения [1]. Это АУ для очистки воды от экотоксикантов, например хлорфенолов или ионов тяжелых металлов [2], хранения природного газа или водорода [4] в устройствах водородной энергетики, а также АУ – электродные материалы для суперконденсаторов – ионисторов [5].

Одной из актуальных задач является снижение стоимости АУ, что достигается использованием наиболее дешевых видов сырья, в частности низкометаморфизованных углей [6] или углеродсодержащих отходов, например, отработанных автомобильных шин [7], смывочных нефтяных отходов [8], отходов переработки биомассы [9]. Многие виды отходов (особенно жидкие) сами по себе не удается конвертировать в АУ по причине их термолабильности и высокой летучести продуктов их термодеструкции, вследствие чего основное количество (иногда более 90 %) органического вещества отхода улетучивается задолго до достижения температур активации ( $\geq 700$  °С) и не участвует в образовании АУ. Выход из этой ситуации видится в совместной термохимической переработке угля и отхода в условиях, обеспечивающих химическую сшивку компонентов отхода с макромолекулярным каркасом угля за счет термоинициируемой конденсации и полимеризации. Основная цель такого процесса – получить обуглероженный твердый продукт – карбонизат для последующей активации [10].

Данная работа посвящена исследованию пористой структуры АУ, полученных из смесей угля с полупродуктами и вторичными продуктами коксохимического производства (КХП).

Принята принципиальная схема совместной переработки, использованная ранее для смесей бурого угля с нефтяными отходами [11]. Она включает три основных стадии: 1) совмещение угля и добавки, 2) термолиз смесей с получением карбонизата, 3) конверсию карбонизата в АУ (активация). В настоящей работе выбрана щелочная активация, поскольку именно она позволяет получать АУ с высокой удельной поверхностью и развитой пористой структурой [12].

#### Экспериментальная часть

Для выполнения работы выбран уголь марки Д (фракция 0,5-2,0 мм) со следующей характеристикой:  $W^a$  – 11,1 %;  $A^d$  – 1,8 %;  $V^{daf}$  – 43,8 %; элементный состав органической массы (% daf): С – 80,0; Н – 5,3; S – 1,0; N – 1,9; O – 11,8. Используются следующие полупродукты КХП: фусы (Ф) механизированного осветлителя (табл. 1), кислая смола (КС) сульфатного отделения, полимеры (П) бензолного отделения, кубовый остаток (КО) цеха ректификации сырого бензола с характеристикой:  $W^a$  – 2,7 %;  $A^d$  – 5,2 %;  $S^{daf}$  – 4,5 %. Каменноугольная смола (С) сама по себе является сырьевым источником АУ и в данной работе использована для сравнения с другими продуктами.

Таблица 1

Характеристика полупродуктов КХП

Наименование	$W^a$	$A^d$	Содержание элементов, % daf	
			С	Н
Фусы (Ф)	10,0	6,4	88,6	5,5
Кислая смола (КС)	23,7	0,2	75,9	4,9
Полимеры (П)	1,6	0,1	86,6	5,3
Смола (С)	2,2	0,1	91,4	5,5

Смеси готовили перемешиванием при нагревании (90-95 °С) сухого угля (~200 г) и добавки до образования визуально однородной массы (0,5-2,0 ч). Количество добавки выбирали таким образом, чтобы обеспечить заданное содержание его сухой массы (с учетом содержания воды, табл. 1) в смеси с сухой массой длиннопламенного угля. Смеси обозначены как Д(Х), где Х – условное обозначение полупродукта, например, Д(КО) обозначает смесь угля марки Д с кубовым остатком.

Для получения карбонизата уголь или смесь Д(Х) (~10 г) в кварцевом цилиндре помещали в вертикальный стальной трубчатый реактор ( $\phi$  – 40 мм, высота рабочей зоны – 150 мм), в течение 10 мин продували аргоном (~2 дм<sup>3</sup>/ч), нагревали со скоростью 4 град/мин до 500 °С, выдерживали 1 ч и охлаждали. Щелочную активацию выполняли следующим образом. Карбонизат (10 г) смешивали с сухим КОН (10 г) в течение 15 мин, затем помещали в реактор, продували аргоном,

нагревали до 800 °С, выдерживали 1 ч и охлаждали. Затем образец АУ отмывали от щелочи и сушили при  $120 \pm 10$  °С. Выход карбонизата обозначен как  $Y_K$  (%), выход АУ –  $Y_{AU}$  (% от сухой массы исходной смеси); погрешность определения  $Y_K \pm 0,7$  %;  $Y_{AU} \pm 3$  %.

Критерием совмещения угля и добавки выбрано сопротивление сдавливанию (СВ) [13], которое характеризует свойство материала сопротивляться разрушению под воздействием внешней силы. Постулировано, что СВ растет пропорционально усилению взаимодействия добавки и частиц угля в смеси. Для количественной оценки СВ смесей разработана методика, основанная на принципе метода Бринелля [14]. Смесь помещали в стеклянный цилиндр ( $\phi$  – 80, высота – 50 мм), выровняли поверхность образца по бортику цилиндра, размещали на ней индентор – стальной шарик, выдерживали 30 с, убирали шарик и измеряли диаметр отпечатка. Величину СВ (кПа) рассчитывали как отношение наложенной силы к площади поверхности отпечатка

$CB = 98 \times P / S$ , где  $P$  – вес индентора, г;  $S$  – площадь поверхности отпечатка,  $cm^2$ ; 98 – коэффициент пересчета,  $1 \text{ г}/cm^2 = 98 \text{ Па}$ . Последовательно использовали четыре индентора с увеличивающимися диаметром и весом: 2,8 см (94 г), 2,95 см (112 г), 3,1 см (129 г), 3,6 см (198 г). С их помощью осуществляли четыре серии измерений и рассчитывали среднее значение СВ для каждой смеси; ошибка –  $\pm 50$  кПа.

Характеристики пористой структуры АУ определены на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции – десорбции азота, зарегистрированных прибором Micromeritics ASAP 2020, позволяющим анализировать нанопоры при относительных давлениях  $p/p_0 = 10^{-7} - 10^{-8}$ . Перед измерениями образцы АУ дегазировали 20 ч при 180 °С.

Для расчета параметров пористой структуры использованы следующие методы.

1. Предложенный Brunauer, Emmett, Teller метод BET [15] в области относительных давлений, ограниченных диапазоном ( $p/p_0$ ) = 0,05-0,035. Удельную площадь поверхности  $S_{BET}$  ( $m^2/g$ ) определяли по участку изотермы адсорбции при  $p/p_0 \leq 0,3$ . Общий объем адсорбирующихся пор  $V_{\Sigma}$  ( $cm^3/g$ ) определяли по количеству азота, адсорбированного при  $p/p_0 \sim 1$ .

2. Метод ВЖ, предложенный Barret, Joyner и Halenda [16] для определения объема мезопор  $V_{me}$  ( $cm^3/g$ ) и распределения мезопор по размерам (зависимость  $dV_{me}/dD$  от диаметра пор  $D$ ) по изотерме десорбции азота.

3. Метод теории функционала плотности (Density Functional Theory - DFT). Распределение микропор по размерам (зависимость  $dV_{mi}/dD$  от диаметра пор  $D$ ) определено методом NLDFT (Non Local DFT) [17], который исходит из модели щелевидных пор с идеально плоскими графеновыми стенками.

4. Объем микропор  $V_{mi}$  ( $cm^3/g$ ) определен методами Дубинина-Радушкевича [18]. Объем субнанопор  $V_{1nm}$  (пор диаметром  $D \leq 1$  нм) оценен из интегральных кривых изменения объема пор, полученных методом NLDFT. Также рассчитывали доли макропор ( $V_{ma}/V_{\Sigma}$ ), мезопор ( $V_{me}/V_{\Sigma}$ ), микропор ( $V_{mi}/V_{\Sigma}$ ) и субнанопор ( $V_{1nm}/V_{\Sigma}$ ).

### Результаты и обсуждение

С ростом содержания добавки в смеси сопротивление вдавливанию растет (рис. 1), достигает максимума и далее снижается до величины, близкой к СВ порошка исходного угля. В плане повышения величины СВ наиболее влиятельным (рост в 3,8 раза) оказался кубовый остаток при его содержании в смеси 15 %. Немного меньшую эффективность (повышение СВ в 3,0-3,3 раза) проявили полимеры бензольного отделения при содержании 10-15 %. Очевидно, что полимерные компоненты добавок существенно усиливают адгезию между частицами в смеси. Смола и фусы увеличивают параметр СВ в  $\sim 2$  раза. Наименее эффективная добавка – кислая смолка (повышение СВ в 1,5 раза), что обуслов-

лено, вероятно, большим содержанием кислотных компонентов.

Для корректности сравнения относительной эффективности разных типов добавок принято одинаковое для всех смесей содержание вносимого материала – 15 %. Оно является «компромиссным», поскольку совпадает или приближено к максимумам величин СВ (рис. 1).

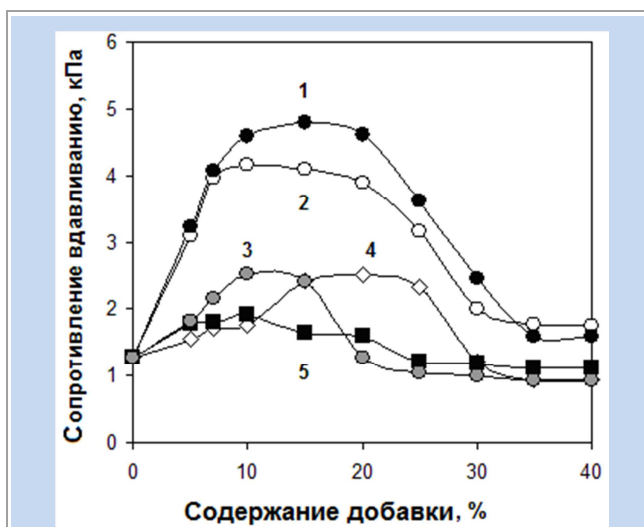


Рис. 1 Зависимости сопротивления вдавливанию от содержания добавки в смеси с длиннопламенным углем: 1 – Д(КО), 2 – Д(П), 3 – Д(С), 4 – Д(Ф), 5 – Д(КС)

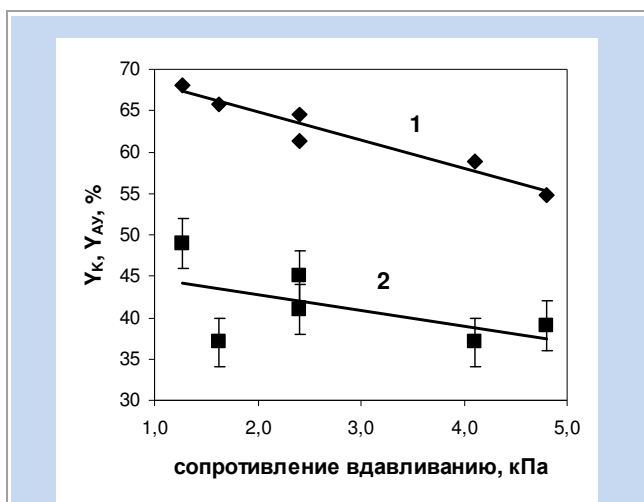


Рис. 2 Выход карбонизатов (1) и активированных углей (2) из угля Д и его смесей с полупродуктами КХП

Карбонизация исходного угля и смесей на его

основе выполнена при 500 °С, что является верхней границей области основного термического разложения угля. Именно в этом температурном интервале ( $\leq 500$  °С) можно ожидать наиболее интенсивное взаимодействие органического угольного вещества и компонентов добавки. Для исследованных смесей установлено, что выход карбонизата зависит от типа добавки и варьируется в интервале  $Y_K = 54,8-68,0$  %. При этом наблюдается линейное ( $R^2 = 0,93$ ) снижение выхода с ростом значений СВ (рис. 2, линия 1).

При активации карбонизатов выход АУ варьируется в пределах 56-72 %, что соответствует выходам в расчете на сухую исходную смесь  $Y_{AU} = 37-49$ %. С увеличением величины СВ выход  $Y_{AU}$  проявляет тенденцию снижаться (рис. 2, линия 2).

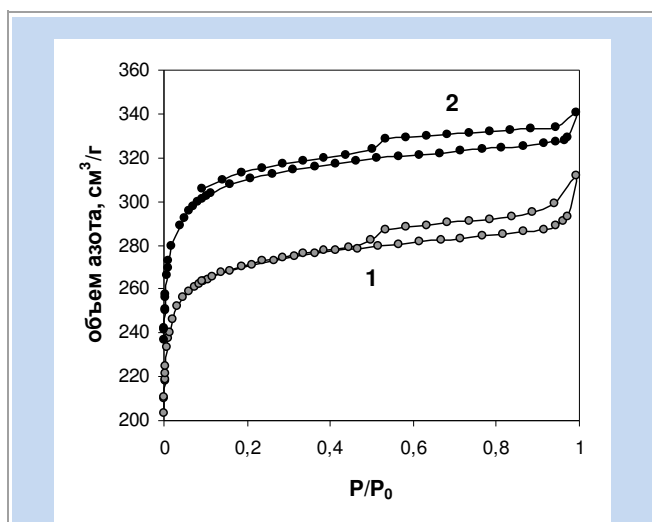


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота активированными углями из карбонизатов смесей угля Д с кислой смолкой (1) и полимерами (2) бензолного отделения

Типичные изотермы адсорбции-десорбции азота АУ из карбонизатов представлены на рис. 3. При низких относительных давлениях  $p/p_0$  наблюдается резкое увеличение количества адсорбированного азота, то есть начальный участок относится к изотерме типа I по классификации IUPAC [19]. Характер изотерм указывает на существенно развитую микропористость исследуемого материала и показывает гистерезис типа H4 [19], обусловленный присутствием узких щелевидных пор (рис. 3, линия 1). Для некоторых образцов проявляется гистерезис низкого давления как несовпадение адсорбционной и десорбционной ветвей в области относительных давлений  $p/p_0 \leq 0,4$ . Этот эффект характерен для АУ из карбонизатов смесей Д(С), Д(КО) и Д(П) (рис. 3, линия 2), слабо проявляется у материалов из исходного угля Д и смеси Д(Ф) и

отсутствует у АУ, полученного с добавками кислой смолки (рис. 3, линия 1). Этот вид гистерезиса обусловлен наличием в твердом материале диффузионных и/или химических ловушек, из которых молекулы азота либо не десорбируются, либо десорбируются очень медленно [19]. Диффузионные ловушки образуются вследствие доступности молекулярных полостей, возникшей из-за адсорбционной перестройки пространственного каркаса твердого тела [20]. При десорбции происходит реструктуризация углеродного каркаса, что существенно замедляет диффузию молекул адсорбата из полостей адсорбента в окружающую среду. Химические ловушки возникают при образовании химических связей молекул адсорбата с поверхностными реакционными центрами, что рассматривают как возможную причину гистерезиса в системах вода-шунгит или пиридин-монтмориллонит [21]. Однако такую причину гистерезиса трудно представить для низкотемпературной (77 К) адсорбции азота из-за низкой реакционной способности адсорбата. В любом случае, образование ловушек приводит к тому, что потенциальный барьер десорбции увеличивается по сравнению с потенциальным барьером адсорбции, что вызывает появление гистерезисных петель. Таким образом, наиболее вероятной причиной гистерезиса низкого давления в АУ из карбонизатов исследуемых смесей является захватывание молекул азота нанопорами (возможно, порами с  $D \leq 0,4$  нм) и молекулярными полостями, образованными вследствие структурной перестройки решетки углеродного адсорбента.

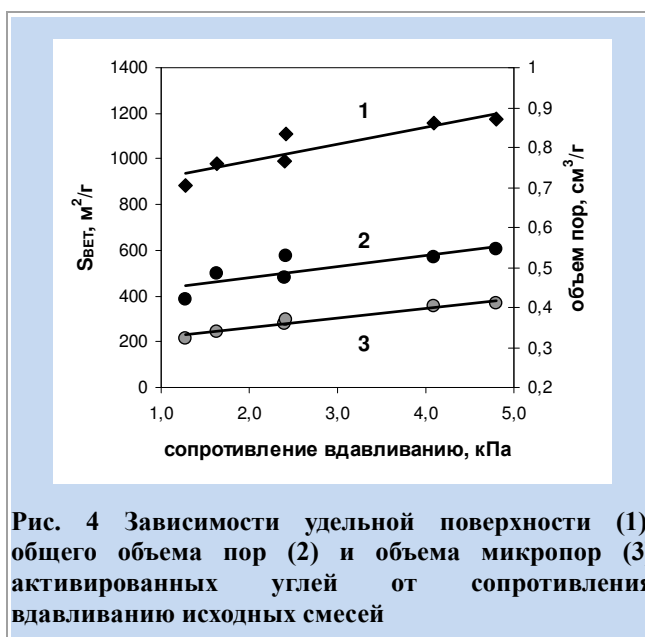


Рис. 4. Зависимости удельной поверхности (1), общего объема пор (2) и объема микропор (3) активированных углей от сопротивления вдавливанию исходных смесей

В табл. 2 представлены характеристики пористой системы полученных АУ. Материалы из смесей обладают более развитой пористой структурой. Удельная поверхность в 1,1-1,3 раза выше, чем у АУ из карбонизата исходного угля, причем значения  $S_{\text{ВЕТ}}$  растут с увеличением СВ смеси (рис. 4, линия 1). Также

возрастает и общий объем адсорбирующих пор (рис. 4, линия 2), что описывается уравнением  $V_{\Sigma} = 0,027 \cdot \text{СВ} + 0,42$ . Объемы макропор и мезопор у всех АУ варьируются при варьировании типа добавки, но какой-либо зависимости от СВ не выявлено.

Таблица 2

Свойства активированных углей из карбонизатов угля Д и его смесей с полупродуктами КХП

Исходное вещество	Выход, $Y_{\text{АУ}}, \%$	Характеристики пористой структуры					
		$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ма}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{1\text{нм}}, \text{см}^3/\text{г}$
Уголь Д	49	885	0,420	0,038	0,059	0,323	0,248
Д(Ф)	41	991	0,473	0,044	0,070	0,359	0,284
Д(КС)	37	976	0,484	0,052	0,093	0,339	0,257
Д(П)	37	1155	0,528	0,056	0,068	0,404	0,301
Д(КО)	39	1173	0,546	0,064	0,072	0,410	0,294
Д(С)	45	1112	0,527	0,046	0,111	0,370	0,290

В отличие от пор большого диаметра, объем микропор с ростом СВ линейно возрастает (рис. 4, линия 3) в соответствии с уравнением  $V_{\text{ми}} = 0,024 \cdot \text{СВ} + 0,30$  ( $R^2 = 0,96$ ). Судя по близости коэффициентов (0,027 и 0,024) в корреляционных уравнениях, связывающих параметры  $V_{\Sigma}$  и  $V_{\text{ми}}$  с величиной СВ, можно заключить, что рост общего объема пор обусловлен эквивалентным увеличением объема микропор. Отсюда следует, что введение добавки промотирует развитие наиболее мелких пор ( $D \leq 2$  нм), причем эффект усиливается с усилением взаимодействия угля и компонентов добавки в исходных смесях, то есть с ростом сопротивления сдавливанию.

Доли разных по размерам пор изменяются не сильно

при использовании разных добавок (табл. 3). Доля макропор почти одинакова для всех АУ и составляет  $V_{\text{ма}} = 0,10 \pm 0,01$ . Доля мезопор варьируется в более широком диапазоне и максимальна ( $V_{\text{ме}}/V_{\Sigma} = 0,21$ ) у АУ, полученного с добавкой каменноугольной смолы. Доля микропор высока и находится в достаточно узком интервале ( $V_{\text{ми}}/V_{\Sigma} = 0,74 \pm 0,04$ , причем основной вклад (72-79 %) в микропористость вносит субнанопоры ( $D \leq 1$  нм). Такая ситуация вообще характерна для щелочной активации, поскольку интенсивно протекающие термоинициируемые реакции гидроксида калия с углеродным материалом при 800 °С [22] в значительной мере нивелирует структурные различия пространственных каркасов карбонизатов, полученных из разных смесей.

Таблица 3

Доли пор в общем объеме адсорбирующих пор активированных углей из карбонизатов угля Д и его смесей с полупродуктами КХП

Исходное вещество	Доля пор, отн.ед.			
	$V_{\text{ма}}/V_{\Sigma}$	$V_{\text{ме}}/V_{\Sigma}$	$V_{\text{ми}}/V_{\Sigma}$	$V_{1\text{нм}}/V_{\Sigma}$
Уголь Д	0,09	0,14	0,77	0,59
Д(Ф)	0,09	0,15	0,76	0,60
Д(КС)	0,11	0,19	0,70	0,53
Д(П)	0,10	0,13	0,77	0,57
Д(КО)	0,11	0,14	0,75	0,54
Д(С)	0,09	0,21	0,70	0,55

Основываясь на данных табл. 2 и 3 можно заключить, что все полученные из карбонизатов АУ являются нанопористыми материалами со структурой, сбалансированной по размерам пор. Это важно для транспортировки молекул и ионов адсорбатов к поверхности углеродного материала в пределах его пористой системы.

Распределение мезопор ( $D = 2-50$  нм) по размерам относительно равномерно; величина  $dV_{\text{ме}}/dD$  варьируется в интервале  $(0,5-2,0) \times 10^{-4}$  в диапазоне диаметров пор  $D = 6-50$  нм. Исключением является область  $D = 2-6$  нм (рис. 5), которая при щелочной активации развивается наиболее интенсивно. В этом интервале диаметров наблюдается два варианта

распределения. Первый (рис. 5, линии 1, 2) проявляется одним пиком при  $D = 4,1 \pm 0,1$  нм и характерен для АУ из исходного угля Д и смесей Д(Ф) и Д(КС). Второй вариант распределения проявляется двумя накладывающимися максимумами при 3,8 нм и 4,6 нм (рис. 5, линии 3, 4) и характерен для АУ из смесей с высоким содержанием полимерных компонентов: Д(П), Д(КО) и Д(С).

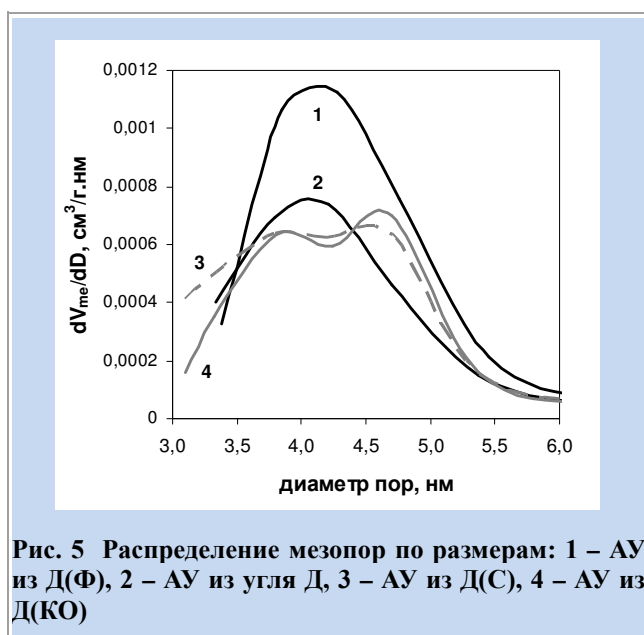


Рис. 5 Распределение мезопор по размерам: 1 – АУ из Д(Ф), 2 – АУ из угля Д, 3 – АУ из Д(С), 4 – АУ из Д(КО)

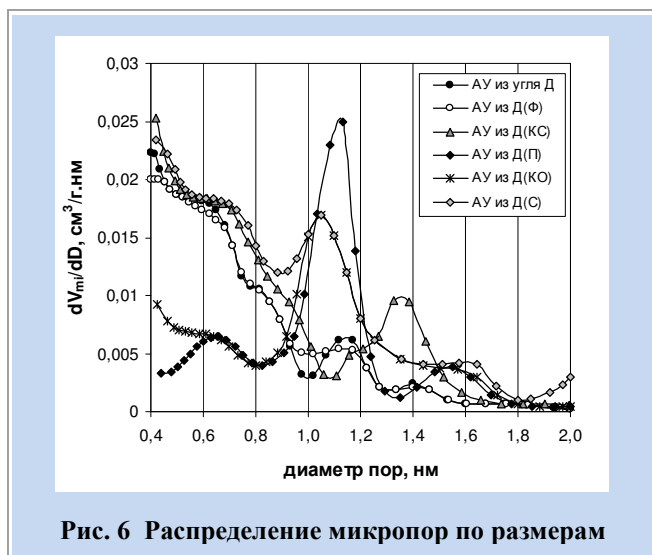


Рис. 6 Распределение микропор по размерам

Распределение микропор по размерам для разных АУ весьма разнообразно (рис. 6) вследствие высокой чувствительности формы кривых к типу отхода. Их сопоставление позволяет выявить некоторые общие тенденции. Субнанопористость (совокупность пор с  $D$

$\leq 1$  нм) развита у всех образцов, но у АУ из карбонизатов Д(П) и Д(КО) она более однородна. В пористой системе АУ из Д(П), Д(КО) и Д(С) сильно развита область  $D = 0,9-1,2$  нм, где проявляются максимумы величины  $dV_{mi}/dD$  при  $D = 1,10 \pm 0,05$  нм. Причина этого, вероятно, та же (полимерные компоненты), что и в случае появления двух максимумов на кривых распределения мезопор (рис. 5). Аналогичные максимумы проявляются и у других АУ, но выражены они намного слабее. Для всех АУ характерны слабо выраженные экстремумы при  $D = 1,4-1,7$  нм, но в целом интервал пор  $1,3 \leq D \leq 2,0$  нм достаточно однороден по размерам. У АУ из карбонизата смеси угля с кислой смолкой наблюдается максимум при  $D = 1,35 \pm 0,05$  нм, хотя субнанопористость развита в той же степени, что и у других образцов.

Таким образом, принципиальное влияние разных полупродуктов КХП проявляется в снижении выходов АУ, повышении удельной поверхности, росте объема пор за счет роста объема микропор, изменении распределения мезопор и особенно микропор по размерам.

#### Выводы

1. С целью получения адсорбентов изучены активированные угли, полученные щелочной активацией (KOH, 800 °C) карбонизатов (500 °C) смесей длиннопламенного угля (Д) с фусами (Ф), кислой смолкой (КС), полимерами (П) бензольного отделения, кубовым остатком (КО) и каменноугольной смолой (С), использованной для сравнения.

2. Критерием эффективности формирования смесей выбрано сопротивление вдавливанию (СВ), определяемое аналогично методу Бринелля (ДСТУ ISO 6506-1:2007). С ростом содержания добавки в смеси параметр СВ изменяется по кривой с максимумом при ~15 %, что принято для всех использованных в работе полупродуктов КХП.

3. Карбонизация смесей угля (85 %) и отхода (15 %) приводит к образованию твердого продукта, выход которого линейно снижается с ростом величины СВ. Выход АУ в расчете на карбонизат варьируется в пределах 56-72 %, что соответствует выходам в расчете на сухую исходную смесь  $Y_{AU} = 37-49\%$ .

4. Введение добавки промотирует развитие пористой системы АУ и наиболее мелких пор ( $D \leq 2$  нм), причем эффект усиливается с усилением взаимодействия угля и компонентов добавки в исходных смесях, то есть с ростом СВ. Доля микропор в общем объеме пор высока ( $V_{mi}/V_{\Sigma} = 0,74 \pm 0,04$ ; основной вклад (72-79 %) в микропористость вносят субнанопоры ( $D \leq 1$  нм).

5. Все полученные из карбонизатов АУ являются нанопористыми материалами со структурой,

сбалансированной по размерам пор, что важно для транспортировки молекул и ионов адсорбатов к поверхности углеродного материала в пределах его пористой системы.

**Библиографический список**

1. **Marsh H.** *Activated carbon* / H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 542 p.
2. **Rivera-Utrilla J.** / J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, V. Gómez-Serrano [et al.] // *Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview.* - J. Hazardous Materials. – 2011. – V. 187. – № 1-3. – P. 1-23.
3. **Bansal R.C.** *Activated carbon adsorption* / R.C. Bansal, M. Goyal. – Boca Raton: Taylor&Francis Group, 2005. – 472 p.
4. **Liu X.** *High-pressure hydrogen storage and optimizing fabrication of corncob-derived activated carbon* / X. Liu, C. Zhang, Z. Geng, M. Cai // *Micropor. Mesopor. Materials.* – 2014. – V. 194. – P. 60-65.
5. **Gonzalez A.** *Review on supercapacitors: technologies and materials* / A. Gonzalez, E. Goikoleva, J.A. Barrena, R. Mysyk // *Renewable & Sustainable Energy Reviews.* – 2016. – V. 58. – P. 1189-1206.
6. **Kucherenko V.A.** *Nanoporosity development in the thermal-shock KOH activation of brown coal* / V.A. Kucherenko, T.G. Shendrik, Y.V. Tamarkina, R.D. Mysyk // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – Is. 15. – P. 4556-4558.
7. **Suuberg E.M.** *Porosity development in carbons derived from scrap automobile tires* / E.M. Suuberg, I. Aarna // *Carbon.* – 2007. – V. 45. – Is. 9. – P. 1719-1726.
8. **Шендрик Т.Г.** *Термолиз смесей бурого угля и нефтяных отходов* / Т.Г. Шендрик, Т.В. Хабарова, Ю.В.Тамаркина, В.А. Кучеренко // *Углехимический журнал* – 2005. – № 1-2. – С. 45 - 49.
9. **Liu W.-J.** *Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass* / W.-J. Liu, F.-X. Zeng, H. Jiang, X.-S. Zhang // *Bioresource Technology.* – 2011. – V. 102. – Is. 17. – P. 8247-8252.
10. **Шендрик Т.Г.** *Совместная конверсия углей и углеродсодержащих отходов в «угольную нефть» и пористые материалы* / Т.Г. Шендрик, А.М. Осипов, В.А. Тамко, В.А. Кучеренко // *Экология и промышленность.* – 2007. – № 3. – С. 61-66.
11. **Тамаркина Ю.В.** *Углеродные сорбенты из смесей бурого угля с нефтяными отходами* / Ю.В. Тамаркина, Т.В. Хабарова, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // *Химия твердого топлива.* – 2005. – № 3. – С. 44-51.
12. **Lillo-Ródenas M.A.** *Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide* / M.A. Lillo-Ródenas, J.P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2007. – V. 80. – Is. 1. – P. 166-174.
13. **Металлы и сплавы.** *Справочник* [Под ред. Ю.П. Солнцева]. – Санкт-Петербург: НПО "Профессионал", НПО "Мир и семья", 2003. – 1066 с.
14. **ДСТУ ISO 6506-1:2007** *Матеріали металеві. Визначення твердості за Бринеллем. Частина 1. Метод випробування.* – Київ: Держспоживстандарт України. – 2010. – 12 с.
15. **Brunauer S.** *Adsorption of gases in multimolecular layers* / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – V. 60. – № 2. – P. 309-319.
16. **Barret E.P.** *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms* / E.P. Barret, C. Joyner, P.P. Halenda // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – № 1. – P. 373-380.
17. **Ravikovitch P.I.** *Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N<sub>2</sub>, Ar, and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms* / P.I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A.V. Neimark // *Langmuir.* – 2000. – V. 16. – № 5. – P. 2311-2320.
18. **Dubin M.M.** *Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures* / M.M. Dubin // *Carbon.* – 1989. – V. 27. – Is. 3. – P. 457-467.
19. **Sing K.S.W.** *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity* / K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul [et al.] // *Pure & Appl. Chem.* – 1985. – V. 57. – № 4. – P. 603-619.
20. **Киселев В.Ф.** *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков* / В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. – М.: Наука, 1978. – 256 с.
21. **Кутаров В.В.** *Адсорбционный гистерезис при низких относительных давлениях* / В.В. Кутаров, Э. Робенс, Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко // *Теоретическая и экспериментальная химия.* – 2011. – Т. 47. – № 3. – С. 156-160.
22. **Тамаркина Ю.В.** *Механизмы щелочной активации* / Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // *Химия твердого топлива.* – 2014. – № 4. – С. 40-48.

Рукопись поступила в редакцию 02.07.2016

PROPERTIES OF ADSORBENTS, OBTAINED BY ALKALINE ACTIVATION OF LONG-FLAMING COAL WITH THE COKEMAKING WASTE

© Kucherenko V.A., Doctor of Chemical Sciences, Tamarkin J.V., PhD in chemistry, Mysyk R.D., PhD in chemistry (Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine)

*The activated coals (AC) have been studied obtained by alkaline activation (KOH, 800 °C) of carbonizates (500 °C) of blends of long-flame coal (D) with coal tar sludge (F), acidic tarring (KS), polymers (P) benzene separation, column bottoms (CB), and coal tar (CT). As the criterion for efficiency of formation of selected mixtures it has been selected the indentation resistance (IR), which is maximum at the coal content nearly 85 %. The thermolysis (500 °C) lets to form a mixture carbonizates, the output of which decreases linearly with increasing of the content of CB. The introduction of byproduct promotes the development of microporous system (pore diameter of  $\leq 2$  nm), and the effect is enhanced with increasing of the interaction of coal with the additive components in the starting mixtures, i.e. with increasing IR. The AC, obtained from carbonizates, are nanoporous materials with a structure balanced by pores size, That is important for the transport of molecules and ions of adsorbates to the surface of the carbon material within its pore system.*

Keywords: coal, coke production, byproducts, alkaline activation, adsorbents, microporous system development.

УДК 622.793.2:66.028

РЕГУЛИРОВАНИЕ ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ВНЕДРЕНИЕ НАИЛУЧШИХ ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В СВЕТЕ ИМПЛЕМЕНТАЦИИ В УКРАИНЕ ДИРЕКТИВЫ 2010/75/ЕС

© А.Л. Борисенко<sup>1</sup>, А.С. Малыш<sup>2</sup>

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

Т.О. Кузнецова<sup>3</sup>

НТУ «Харьковский политехнический институт», 61002, г. Харьков, ул. Кирпичева, 21, Украина

<sup>1</sup>Борисенко Александр Людвинович, канд. техн. наук, ст. научн. сотрудник, зам. директора по научной работе, e-mail: [zd@ukhin.org.ua](mailto:zd@ukhin.org.ua)

<sup>2</sup>Малыш Александра Сергеевна, канд. техн. наук, ст. научн. сотрудник, ведущий научный сотрудник отдела аналитических исследований, стандартизации, метрологии и экологии, e-mail: [zd@ukhin.org.ua](mailto:zd@ukhin.org.ua)

<sup>3</sup>Кузнецова Татьяна Олеговна, старший преподаватель каф. "Добыча нефти, газа и конденсата", e-mail: [tanya.kuznecova1986@ukr.net](mailto:tanya.kuznecova1986@ukr.net)

*Рассмотрены проблемы охраны окружающей среды и регулирование выбросов загрязняющих веществ в коксохимическом производстве в свете имплементации Директивы 2010/75/ЕС. Для внедрения Европейских нормативов выбросов загрязняющих веществ необходимо внесение изменений в законодательство Украины с учетом имеющихся наилучших отечественных технологических процессов и установок.*

Ключевые слова: природоохранные мероприятия, наилучшие отечественные и зарубежные технологии, нормативы выбросов, регулирование выбросов, комплексные разрешения.

\*\*\*\*\*

**П**роблема охраны окружающей среды давно уже вышла на уровень актуальнейших вопросов современности и является одной из приоритетных задач в развитых странах, что нашло свое отражение в международных отношениях и законодательных документах.

Неоспоримым является тот факт, что загрязнение окружающей среды может оказывать серьезное воздействие на здоровье людей, уровень бедности, экономическое развитие и даже национальную безопасность. Изменение климата является проблемой общемирового масштаба и представляет серьезную потенциальную угрозу для окружающей среды. Экономика не может далее развиваться без учета экологических требований.

С 90-х годов прошлого столетия в странах ЕС были проведены международные саммиты и конференции, где в качестве основной концепции было принято: взаимодействие экологии и экономики должно быть основой новой экологической политики. В результате был введен ряд Директив, в которые постоянно вносятся изменения с повышением требований по охране окружающей среды. Приоритетным направлением становится обеспечение экологической безопасности во всех видах деятельности.

Существует два подхода к решению проблемы минимизации негативного воздействия на окружающую среду.

Первый – это нейтрализация последствий ущерба, нанесенных окружающей среде. Основные действия по защите окружающей среды сводятся к установке газоочистного оборудования в конце технологических трактов, т.е. очистка выбросов «на конце трубы». При этом устанавливаются нормативы выбросов на основе принципов «гигиенических нормативов», т.е. если при расчетах рассеивания отсутствует превышение предельно-допустимого выброса (ПДК<sub>м.р.</sub>) при определенном значении выброса загрязняющего вещества из трубы, значит, эта величина принимается в качестве норматива. Значения показателей установленного норматива могли иметь разную величину для одного типа установок и оборудования.

Второй подход – это предотвращение негативного воздействия на окружающую среду с применением новых, более чистых технологий, реализация которых исключает негативное воздействие или сводит его к минимуму. Это предполагает переход на технологическое нормирование выбросов загрязняющих веществ, причем для однотипных установок устанавливаются одинаковые нормативы, которые разрабатываются на основе данных работы наилучших из имеющихся доступных технологий

Применение предупредительных мер становится более надежным средством решения экологических проблем и находит свое отражение в Международном Законодательстве развитых Европейских стран.

Одной из основополагающих Директив, касающейся промышленных выбросов стала Директива 96/61/ЕС, которая после внесения изменений опубликована как Директива 2010/75/ЕС «О комплексном предотвращении загрязнения и контроле над ним»<sup>1</sup>. Этой директивой предусматривается техническое регулирование выбросов на основе наилучших доступных технологий (Best Available Technology, BAT), в которых первостепенное значение имеет комплексный подход к предуп-

реждению и контролю за выбросами в воздух, воду и почву, а также к обращению с отходами и обеспечению энергетической эффективности.

При таком подходе обеспечивается экологический эффект, предусматривающий охрану окружающей среды в целом, а не отдельных компонентов природной среды. Экономический аспект заключается в использовании наилучшей технологии, соответствующей финансовым возможностям промышленных предприятий. При этом будут соблюдены требования к экологичности промышленных установок.

Термин ВАТ (в Украине используются также термины НДТ, НДТ-технологии) подразумевает, что применяемая технология основана на самых последних достижениях в разработке производственных процессов, установок или режимов их эксплуатации, является наилучшей с точки зрения соблюдения экологических требований и доступной для предприятий, заинтересованных в ее внедрении.

При установлении характеристик наилучших технологий рассматриваются сравнимые технологии, изменения в научных знаниях и понимании проблемы, экономическая эффективность, возможность их внедрения, объем выбросов, стоков и отходов, а также другие показатели. В настоящее время в Европейском Союзе разработаны справочники ВАТ по основным отраслям промышленности, их насчитывается уже более тридцати. Имеется справочное пособие наилучших доступных технологий и для коксохимического производства<sup>2</sup>.

В Директиве 2010/75/ЕС приводится перечень видов деятельности на выбросы, от которых устанавливаются технологические нормативы. В перечень включены, такие виды деятельности, как сжигание газа в установках с совокупной мощностью 50 МВт и больше, очистка нефтепродуктов и газа, производство кокса, производство и обработка металла и другие виды производств с достаточно большими объемами выбросов загрязняющих веществ.

На уровне ЕС учреждено Европейское бюро EIPPCB с офисом в г. Севилья и организован форум по обмену информацией, созданы специализированные рабочие группы для разработки справочников ВАТ. Справочники пересматриваются каждые 5-7 лет. На сайте Европейского бюро имеется свободный доступ к справочникам (<http://eippcb.jrc.es/reference/>). Справочными документами не предписывается использование какой либо одной технологии, а предоставляются уровни выбросов, которые могут быть достигнуты с использованием той или другой наилучшей технологии, выбор которых

<sup>1</sup> Директива 2010/75/ЕС Европейского парламента от 24 ноября 2010 г. о промышленных выбросах (комплексное предотвращение и контроль).

<sup>2</sup> Best Available Techigues (BAT) Refence Dokument for Iron and Steel Production. Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Integrated Pollution Prevention and Cjntrol. Seville. 2013.

осуществляется с учетом требуемых норм и возможностей предприятий.

Закон европейской комиссии по промышленным выбросам ЕС № 2012/135/ЕС от 28.02.2012 устанавливает наиболее подходящие BAT согласно Директиве 2010/75/ЕС в производстве чугуна и стали, куда входит и коксохимическое производство<sup>3</sup>.

Допустимые выбросы загрязняющих веществ при использовании наилучших доступных технологий, согласно выше приведенному документу составляют:

1. Для коксовых печей (источник выбросов – дымовые трубы), допустимые концентрации, выраженные в виде среднесуточных значений в пересчете на 5 % кислорода, мг/м<sup>3</sup>:

– оксиды азота (оксид и диоксид азота) в пересчете на диоксид азота (NO<sub>2</sub>);

– для новых коксовых печей и капитально реконструированных (возрастом до 10 лет) – < 350-500;

– для более старых коксовых батарей с применением технологий по снижению выбросов оксидов азота – < 500-650;

– диоксид серы (диоксид и триоксид) в пересчете на диоксид серы – < 200-500 (в зависимости от содержания H<sub>2</sub>S в отапливаемом газе);

– вещества в виде взвешенных твердых частиц – < 1-20;

2. Для других технологических установок и процессов (вещества в виде взвешенных твердых частиц):

– выдача кокса с учетом применения фильтров для улавливания выбросов – < 10-20 мг/м<sup>3</sup>;

– загрузка шихты – 5 г/т кокса или 50 мг/м<sup>3</sup>, длительность видимых выбросов – < 30 с;

– тушение кокса:

– мокрое – в случае применения традиционного мокрого тушения – < 25 г/т кокса, в случае стабилизационного тушения – < 10 г/т кокса;

– сухое — < 20 мг/м<sup>3</sup>.

3. Содержание сероводорода в коксовом газе:

– при использовании абсорбционных методов – < 300-1000 мг/м<sup>3</sup>.

Как видно из приведенных выше данных, нормы на выбросы загрязняющих веществ установлены достаточно жесткие, особенно по твердым взвешенным веществам. Есть мнение<sup>4</sup>, что установленные нормы являются угрожающими для стабильности и развития коксовой промышленности в Европе и могут при-

<sup>3</sup> Commission Implementing Decision of 28 February 2012, stabilising the best available techniques (BAT) conclusions under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions for iron and steel production. (2012/135/EU).

<sup>4</sup> Sobolewski A. EU Environmental Regulatory Perspectives. Annual Eurocoke Summit, Krakov, Poland, 2013.

вести к значительному снижению уровня производства кокса в этом регионе.

В связи с подписанием между странами ЕС и Украиной Соглашения об Ассоциации, в Украине начат процесс имплементации целого ряда Законодательных актов и Директив, в том числе и Директивы 2010/75/ЕС, согласно которой предусматривается выдача комплексных разрешений допустимого воздействия на окружающую среду на основе внедрения наилучших доступных технологий. Система регулирования выбросов загрязняющих веществ от стационарных источников предусматривается статьей 11 закона Украины «Об охране атмосферного воздуха»<sup>5</sup> и в последние годы активно внедряется на промышленных предприятиях. В соответствии с Постановлением Кабинета Министров Украины № 1780 от 28.12.2001 «Об утверждении порядка разработки и утверждения нормативов предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ из стационарных источников» разрабатываются предельно допустимые и технологические нормативы выбросов загрязняющих веществ, которые утверждаются Минприроды Украины<sup>6</sup>. Нормативы гранично-допустимых выбросов общие для всех производств разработаны и утверждены приказом Минприроды № 309 от 27.06.2006<sup>7</sup>.

Согласно Постановлению № 1780 технологические нормативы загрязняющих веществ разрабатываются:

– текущие технологические нормативы для действующих определенных типов оборудования, сооружений – на уровне предприятий с наилучшей существующей технологией производства аналогичных по мощности технологических процессов;

– перспективные технологические нормативы для новых и проектирующихся, строящихся или модернизирующихся – с учетом передовых отечественных и мировых достижений в соответствующей сфере.

<sup>5</sup> Закон Украины «Об охране атмосферного воздуха» от 16.10. 1992г.(с изменениями, внесенными согласно Закона № 1745-IV от 03.06.2004).

<sup>6</sup> Постановление Кабинета Министров Украины № 1780 от 28.12.2001. «Про затвердження Порядку розроблення та затвердження нормативів гранично допустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел».

<sup>7</sup> Приказ Минприроды Украины от 27.06.2006 № 309 «Про затвердження нормативів гранично допустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел».

Перечень типов оборудования, для которых разрабатываются технологические нормативы выбросов загрязняющих веществ, утвержден приказом Минприроды № 317 от 16.08.2004<sup>8</sup>. Этот перечень адаптирован к приложению 1 Директивы 2010/75/ЕС «Комплексное предотвращение и контроль загрязнений».

В настоящее время в Украине технологические нормативы допустимых выбросов загрязняющих разработаны для целого ряда производств. В 2009 году были разработаны и утверждены приказом Минприроды № 507 от 29.09.2009 «Технологические нормативы допустимых выбросов загрязняющих веществ для коксовых печей». После их адаптации в коксохимическом производстве в них были внесены изменения, которые утверждены приказом Минприроды № 184 от 30.05.2014<sup>9</sup>. Технологические нормативы допустимых выбросов для действующих и новых коксовых печей с учетом внесенных изменений приведены в таблице.

Кроме того, в Технологических нормативах допустимых выбросов загрязняющих веществ приводятся условия эксплуатации отдельного оборудования или установок, выбросы от которых носят рассеянный характер, – например, для дверей коксовых батарей допускается видимое газование не более 10 % для существующих и не более 5 % – для новых.

В настоящее время разрешения на выбросы загрязняющих веществ для коксохимических заводов выданы с учетом утвержденных текущих нормативов допустимых выбросов для существующих установок. Для их достижения на предприятиях выполнен достаточно большой объем работ по снижению выбросов загрязняющих веществ. Достаточно сказать, что на всех заводах реконструированы или построены новые установки по очистке коксового газа от сероводорода, что обеспечило содержание диоксида серы в отходящих газах коксовых батарей менее 500 мг/м<sup>3</sup>. Этот показатель соответствует установленному уровню нормативного значения, приведенному в Европейских нормативах<sup>10</sup>.

<sup>8</sup> Приказ Минприроды Украины от 16.08.2004 № 317 «Про затвердження Переліку типів устаткування, для яких розробляються нормативи гранично допустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел».

<sup>9</sup> Приказ Минприроды Украины от 29.09.2009 № 507 «Про затвердження Технологічних нормативів допустимих викидів забруднюючих речовин від коксових печей» в редакции Приказа от 30.05.2014 № 184 «Про внесення змін до Технологічних нормативів допустимих викидів забруднюючих речовин від коксових печей».

<sup>10</sup> Commission Implementing Decision of 28 February 2012, stabilising the best available techniques (BAT) conclusions under Directive 2010/75/EU of the European Parla-

ment and of the Council on industrial emissions for iron and steel production.(2012/135/EU).

Как показал опыт внедрения текущих технологических нормативов, на некоторых коксовых батареях со сроком службы  $\geq 30$  лет даже при вложении больших финансовых средств и проведении капитальных ремонтов не обеспечивается достижение текущих технологических нормативов выбросов загрязняющих веществ. При сложившейся сложной экономической ситуации такие коксовые батареи следует отнести к категории «с ограниченным сроком работы», продлить их срок работы, после чего построить взамен устаревших коксовых печей новые с использованием всех современных технологий с минимальными выбросами загрязняющих веществ и производством качественной продукции.

Следует отметить, что желание Украины интегрироваться в Европейское сообщество привело к ускоренной разработке технологических нормативов допустимых выбросов загрязняющих веществ для отечественных производств. В результате они не в полной мере адаптированы как к Европейским нормативам, так и к уровню действующего технологического оборудования. Последнее более чем на 70 % является изношенным, а проектирование и строительство новых установок требует значительных средств и времени.

Разработка нормативов допустимых выбросов в Европейском Союзе основывалась на разработанных справочных пособиях «наилучших доступных технологий», которые пока еще отсутствуют в Украине. Разработчики не имели опыта по созданию аналогичных нормативов, потому в настоящее время и с учетом сложившейся экономической ситуации технологические нормативы допустимых выбросов загрязняющих веществ требуют переработки и внесения определенных изменений, – как по срокам достижения перспективных нормативов, так и по величине нормативов выбросов. Поэтому допустимые значения выбросов загрязняющих веществ и соответствующие требования к эксплуатации установок согласно документу от 28.02.2012 № 2012/135/ЕС решением европейской комиссии по промышленным выбросам в производстве чугуна и стали по Директиве 2010/75/ЕС следует перенести в украинское законодательство путем утверждения новой редакции приказа Минприроды № 507 Минприроды от 29.09.2009 с учетом возможностей наилучших отечественных технологий.

## Нормативы допустимых выбросов загрязняющих веществ для коксовых печей

Технологический процесс, оборудование	Наименование загрязняющего вещества	Вид топлива	Технологический норматив, мг/м <sup>3</sup>	
			текущий (до 2021 г.)	перспективный (с 2021 г.)
Коксовые печи (дымовые трубы) технологический норматив приведен при стандартном содержании O <sub>2</sub> в дымовых газах – 5 %	Оксиды азота (оксид и диоксид азота) в пересчете на NO <sub>2</sub>	Коксовый газ	750	500
		Доменный газ*	400	400
	Диоксид серы (диоксид и триоксид) в пересчете на диоксид серы	Коксовый газ (при его производстве в объеме до 20 тыс. м <sup>3</sup> /ч)	500	500
		Доменный газ*	1500	1500
	Оксид углерода	Коксовый газ	250	250
		Доменный газ*	850	500
Вещества в виде суспендированных твердых частиц, не дифференцированных по составу	Коксовый газ	6500	500	
	Доменный газ*	100	50	
Коксосортировка: – после мокрого тушения – после сухого тушения	Вещества в виде суспендированных твердых частиц, не дифференцированных по составу		100	50
			50	50
Выдача кокса (стационарные установки беспылевой выдачи кокса)	Вещества в виде суспендированных твердых частиц, не дифференцированных по составу		150	50
Сухое тушение кокса: – избыточный теплоноситель	Оксид углерода		50	35
	Вещества в виде суспендированных твердых частиц, не дифференцированных по составу		Фактическое значение	Фактическое значение
– вентиляционные выбросы	Оксид углерода		800	50
	Вещества в виде суспендированных твердых частиц, не дифференцированных по составу		1500	250
Установки для десульфуризации коксового газа с получением серной кислоты	Диоксид серы (диоксид и триоксид) в пересчете на диоксид серы		500	50
			2500	1500

\* Отопление коксовых печей доменным газом по состоянию на 01.01.2016 г не производится

## Выводы

1. На Законодательном уровне в Украине необходимо создание и организация работы специализированных рабочих групп по разработке справочников наилучших доступных технологий по отраслям промышленности с обеспечением обмена информацией.

2. После разработки отечественного реестра наилучших доступных технологий необходимо разработать

новые, или внести изменения в разработанные и утвержденные нормативы допустимых выбросов загрязняющих веществ с учетом их адаптации к нормативам выбросам, отраженным в Директиве 2010/75/ЕС и других документах ЕС.

Рукопись поступила в редакцию 28.09.2016

**REGULATION OF EMISSIONS AND THE INTRODUCTION OF BEST AVAILABLE TECHNOLOGIES ACCORDING TO THE IMPLEMENTATION OF DIRECTIVE 2010/75 / EC IN UKRAINE**

© Borisenko A.L., PhD in technical sciences, Malysh A.S., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»), Kuznetsova T.O. (NTU «KhPI»)

*The problems have been considered of the environmental protection and the regulation of pollutant emissions in coke production according to the implementation of Directive 2010/75 / EC in Ukraine. In order to implement the European standards of pollutant emissions it is necessary to make changes in the legislation of Ukraine taking into account the best available domestic production processes and equipment.*

Keywords: environmental protection measures, the best domestic and foreign technologies, emission standards, emissions control, integrated permits.

**ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ**

«Углехимический журнал» печатает статьи по своему профилю, не предназначенные для публикации в других изданиях. Рукописи принимаются на русском и украинском языках в электронном виде на дискетах или дисках, выполненных в системах не ниже Windows 2000, XP, или по электронной почте. Объем рукописи с рисунками и таблицами не должен превышать 20 стр. (шрифт «Times New Roman», кегль № 14, один интервал).

Обращаем Ваше **ОСОБОЕ ВНИМАНИЕ:**

– помимо электронной версии, статьи следует присылать в печатном виде по почте, с приложением акта экспертизы, контактного электронного адреса для связи с авторами и информацию о месте работы и должности авторов;

– во избежание искажений формата, буквенных символов, уравнений и формул, статьи следует набирать в формате Word 2003 (возможность сохранения текста в подобном формате имеется во всех последующих версиях редактора Word); это относится как к собственно текстовому, так и к формульному и графическому редакторам;

– не следует использовать такие приемы форматирования, как колонтитулы, мягкий перенос, заголовки (в таблицах), обтекание текстом (рисунков и таблиц), анимацию и др.;

– не допускается представление таблиц, схем и рисунков в формате Excel;

– просим также не подгонять внешний вид статьи под дизайн Углехимического журнала: это не облегчает, а затрудняет верстку.

Статья должна сопровождаться индексом УДК, аннотацией на языке оригинала и на английском языке и ключевыми словами. Фамилии авторов приводятся с полным и

сокращенным наименованием их организаций. В названии следует избегать слов «к вопросу», «исследование», «изучение», так как все статьи, как правило, пишутся к какому-либо вопросу и являются результатом изучения и исследования. В аннотации не следует повторять названия статьи.

Рисунки и таблицы должны быть компактными, иметь порядковый номер (если их несколько) и заголовок. При наличии одного рисунка (таблицы) слово «рисунок» («таблица») не пишется. На рисунках допускаются минимальные цифровые и текстовые обозначения; поясняющие надписи выносятся в подписи под рисунком или в текст статьи. Минимальный размер шрифта для надписей, а также для буквенных и цифровых обозначений на рисунках – 14. Колонки и горизонтальные линейки в таблицах нумеруются лишь в том случае, если на них даются ссылки в тексте. Таблицы не должны дублировать текстовой или графический материал.

Математические и химические формулы должны начинаться с красной строки и нумероваться арабскими цифрами в круглых скобках у правого поля. Формулы и уравнения являются полноправными членами предложения и подчиняются всем правилам пунктуации.

Можно пользоваться общепринятыми сокращениями. В случае собственных сокращений нужно давать их расшифровку при первом упоминании. Слова «уравнение», «рисунок», «таблица» с цифрами в тексте статьи сокращаются (например, ур. (1), рис. 2, табл. 3).

Литературные ссылки даются в квадратных скобках и нумеруются в порядке цитирования. В таком же порядке они приводятся в библиографическом списке в конце статьи, причем ссылки на иностранные источники даются на языке оригинала. В качестве образца для оформления ссылок просим использовать настоящий номер Углехимического журнала.

Для возможной переписки авторы должны указать свой адрес, телефон, e-mail.

**РУКОПИСИ, НЕ ОТВЕЧАЮЩИЕ НАСТОЯЩИМ ТРЕБОВАНИЯМ, БУДУТ ВОЗВРАЩАТЬСЯ АВТОРАМ НА ДОРАБОТКУ!!!**

Редакция оставляет за собой право проводить сокращение и редакционную правку рукописей.

За содержание статей (достоверность данных, наличие информации, представляющей производственную и коммерческую тайну) ответственность несут авторы.

Редакция оставляет за собой право рецензирования, редактирование, сокращения (при необходимости) статей.

По всем вопросам обращайтесь в редакцию «Углехимического журнала»: ул. Веснина 7, 61023 Харьков, Украина, тел. (057) 704-1319, факс (057) 704-1323, e-mail:

[nto@ukhin.org.ua](mailto:nto@ukhin.org.ua)

*Редакция УглеХимического  
журнала поздравляет авторов  
и читателей с наступающим  
НОВЫМ 2017 ГОДОМ!*

