

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

БІЛЕЦЬ ДАР'Я ЮРІЇВНА

УДК 66.092–977

ДИСЕРТАЦІЯ
ГАЗИФІКАЦІЯ ПОЛІДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ
КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПОХОДЖЕННЯ

05.17.07 – Хімічна технологія палива та паливно-мастильних матеріалів

161 – Хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
(доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____Д.Ю. Білець

Науковий керівник: Мірошніченко Денис Вікторович, доктор технічних
наук, професор

Харків 2020

АНОТАЦІЯ

Білець Дар'я Юріївна. Газифікація полідисперсних систем кам'яновугільного походження. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) зі спеціальності 05.17.07 – хімічна технологія палива та паливно–мастильних матеріалів (161 – Хімічні технології та інженерія) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», спеціалізована вчена рада Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України, Дніпро, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливого науково-практичного завдання: розробка технології отримання штучних горючих газів шляхом газифікації побічних коксохімічних продуктів властивості котрих (висока в'язкість, адгезія, неплинність, неподрібнюваність) наразі унеможливають їх переробку.

У вступі подано загальний опис роботи за напрямом теми дисертації: доведено актуальність теми, обґрунтовані мета та основні завдання роботи, визначені об'єкт, предмет та методи дослідження, показано наукову новизну та практичну цінність отриманих даних та їх апробацію.

У першому розділі подано огляд українських та зарубіжних досліджень, присвячених способам застосування та переробки побічних продуктів, які утворюються під час виробництва коксу. Проведено аналіз наукових робіт присвячених газифікації таких матеріалів, як одному з головних напрямів переробки побічних продуктів.

У другому розділі розглянуті фізико–хімічні властивості головного об'єкту дослідження за напрямом дисертаційної роботи кам'яновугільних фусів. Обґрунтована доцільність використання у якості наповнювача шкаралупи волоського горіху та бурого вугілля, фізико–хімічні властивості яких наведені в цьому розділі. Визначено комплекс стандартизованих

методів для дослідження обраних об'єктів, наведена характеристика необхідного обладнання для вирішення завдань.

У третьому розділі наведено дослідження, щодо визначення оптимального співвідношення побічного продукту та наповнювача при приготуванні полідисперсних систем для газифікації. Встановлено, що під час змішування відбувається суттєва зміна гранулометричного складу досліджених сумішей. По-перше, збільшення вмісту кам'яновугільних фусів у сумішах призводить до зростання середнього діаметру часток, тобто відбувається їх агломерація. По-друге, шкаралупа волоського горіху більш стійка до механічного впливу порівняно з бурим вугіллям.

У четвертому розділі досліджено кінетичні характеристики процесу газифікації та фактори, що впливають на них (температура, витрата повітря, природа сировини). Встановлено, що кінетичні криві процесу газифікації полідисперсних систем в інтервалі температур від 400 до 500 °C та витраті окиснювача (повітря) від 0,0005 до 0,004 м³/хв проходять 3 основні стадії. Визначено матеріальні баланси досліджуваних матеріалів при їх газифікації, а саме: вихід твердого залишку, газоподібних та сконденсованих продуктів. Визначено компонентний склад сконденсованих продуктів по кожному дослідженому матеріалу та вплив витрати повітря і температури на вихід таких компонентів, як: H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄ та C₂H₆.

У п'ятому розділі розроблено принципову технологічну схему газифікації полідисперсних систем. Проведено розрахунок шарової газифікації досліджуваної сировини за технологією Lurgi. Отримані значення були порівняні з експериментальними. Встановлено, що за пропонованою технологією переробки вміст цільових компонентів генераторного газу, таких як CO та H₂, значно більший, ніж при класичній газифікації. Визначено економічну оцінку роботи.

Ключові слова: полідисперсна система, кам'яновугільні фуси, буре вугілля, шкаралупа волоського горіху, газифікація, електроконверсія, генераторний газ.

ABSTRACT

Bilets Daria Yuriyivna. Gasification of polydisperse systems of coal origin. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

The dissertation for obtaining the scientific degree of the candidate of technical sciences (doctor of philosophy) in specialty 05.17.07 «Chemical technology of fuel and fuel and lubricants» (161 – Chemical technology and engineering) – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», specialized academic council D 08.084.05 at the National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, 2020.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and practical problem: the development of technology for producing artificial combustible gases by gasification of coke by-products whose properties (high viscosity, adhesion, fluidity, non-crucibility) currently make it impossible to process them.

The introduction provides a general description of the work on the topic of the dissertation: the relevance of the topic, substantiated the purpose and main objectives of the work, identified the object, subject and methods of research, shows the scientific novelty and practical value of the data and their approbation.

In the first chapter it is provided an overview of Ukrainian and foreign research on methods of application and processing of by-products formed during coke production. The analysis of scientific works on gasification of such materials as one of the main directions of processing of by-products was carried out.

In the second chapter it is considered the physical and chemical properties of the main object of study in the direction of the dissertation of heavy coal tars. The expediency of using walnut shells and lignite as a filler, the physical and chemical properties of which are also given in this chapter, is substantiated. A set of standardized methods for the study of selected objects is defined, the characteristics of the necessary equipment for solving the tasks set.

In the third chapter it is presented research to determine the optimal ratio of coke by-products and filler in the preparation of polydisperse systems for

gasification. It is established that during mixing there is a significant change in the particle size distribution of the studied mixtures. First, the increase in the content of heavy coal tars in the mixtures leads to an increase in the average diameter of the particles, ie their agglomeration occurs. Secondly, the walnut shell is more resistant to mechanical impact compared to lignite.

In the fourth chapter it was investigated that kinetic characteristics of the gasification process and the factors influencing them (temperature, air flow, nature of raw materials). It is established that the kinetic curves of the process of joint gasification of polydisperse systems in the temperature range from 400 to 500 ° C and oxidant (air) flow rate from 0.0005 to 0.004 m³/min pass through 3 main stages. The material balances of the investigated materials during its gasification were determined, namely: yield of solid residue, gaseous and condensed products. The component composition of condensed products for each investigated material and the influence of air flow and temperature on the yield of such components as: H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄ and C₂H₆.

In the fifth chapter the basic technological scheme of gasification of polydisperse systems was developed. The calculation of layer gasification of the studied raw materials by Lurgi technology was performed. The obtained values were compared with the experimental ones. It is established that according to the proposed processing technology, the content of target components of the generator gas, such as CO and H₂, is much higher than with classical gasification. The economic estimation of work is defined.

Key words: polydisperse system, heavy coal tars, lignite, walnut shell, gasification, electrical conversion, producer gas

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

– у вітчизняних фахових виданнях:

1. Билец Д.Ю. Исследования по утилизации жидких органических отходов путем окислительного пиролиза / Д.Ю. Билец // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2014. – № 4. – С. 113–115.

Здобувачем виконано огляд існуючих способів утилізації органічних відходів, виконано постановку задачі та підбір дослідних зразків. Дисертант підготував рукопис статті до друку.

2. Билец Д.Ю. К вопросу о повышении экологичности коксохимических производств / Д.Ю. Билец, П.В. Карножицкий, А.Л. Борисенко // Углекислотный журнал. – 2015. – № 1–2. – С. 27–30.

Здобувачем виконано огляд існуючих способів утилізації коксохімічних відходів, виконано постановку задачі та підбір дослідних зразків, підготовлено рукопис статті до друку.

3. Билец Д. Ю. Метод энергетического использования побочных продуктов коксохимических предприятий / Д.Ю. Билец, П.В. Карножицкий // Углекислотный журнал. – 2016. – №.5–6. – С. 32–35.

Здобувачем виконано підготовку дослідних зразків, виконано дослідження та побудовано графічні залежності. Дисертант підготував рукопис статті до друку.

4 Білець Д.Ю. Визначення оптимального розміру вуглецевої насадки електроконвертору при утилізації в'язких органічних супутніх продуктів коксохімічного виробництва / Д.Ю. Білець, П.В. Карножицький, Д.В. Мірошніченко / Вуглехімічний журнал. – 2020. – № 1. – С. 25–29.

Здобувачем виконано підготовку дослідних зразків насадки електроконвертору, виконано дослідження та розроблено математичні залежності. Дисертант підготував рукопис статті до друку.

5. Білець Д.Ю. Підготовка в'язких органічних матеріалів коксохімічного походження до переробки / Д.Ю. Білець, П.В. Карножицький, Д.В. Мірошніченко / Вуглехімічний журнал. – 2020. – № 4. – С. 14–22

Здобувачем виконано підготовку дослідних зразків, виконано дослідження, розроблено графічні та математичні залежності. Дисертант підготував рукопис статті до друку.

– у фахових виданнях, які входять до бази SCOPUS:

6. D. Yu. Bilets. Utilizing Viscous Organic Coke-Plant Wastes / D. Yu. Bilets, P. V. Karnozhitskiy, P. P. Karnozhitskiy // Coke and Chemistry. – 2018. – Vol. 61 (4). – P. 147–151.

Здобувачем виконано підготовку дослідних зразків, експеримент та відібрано газоподібні продукти для аналізу, побудовано графічні залежності. Дисертант брав участь у підготовці рукопису статі до друку.

7. D. Yu. Bilets. Gasification of Coke-Plant Wastes / D. Yu. Bilets, D.V. Miroshnichenko, P. V. Karnozhitskiy // Petroleum and Coal. – 2020. – Vol. 62 (3). – P. 1121–1130.

Здобувачем виконано підготовку дослідних зразків, експеримент та відібрано газоподібні продукти для аналізу, побудовано графічні та математичні залежності. Дисертант брав участь у підготовці рукопису статі до друку та переклав її на англійську мову.

– патент України:

8. Патент № 136361 UA МПК C10J 3/00. Спосіб отримання генераторного газу / П. В. Карножицький, Д. В. Мірошніченко, Д. Ю. Білець, О. В. Богоявленська, Г. А. Григор'єв. – Заявл. 20.03.2019; опубл. 12.08.2019.

Здобувачем виконано підготовку дослідних зразків та дослідження. Дисертант брав участь у підготовці формули корисної моделі

– матеріали та тези доповідей на науково-практичних конференціях:

9. Bilets D. Yu. Research on black coal tar sludges gasification / D. Yu. Bilets, P. P. Karnozhytskyi / Матеріали XII Міжнародній науково-технічній конференції «АВИА-2015». – К.: НАУ, 2015. (Р. 29.85–29.86).

Здобувачем виконано дослідження, оброблено результати та підготовлено тези.

10. Билец Д. Ю. Разработка способа утилизации побочных продуктов коксохимических предприятий / Д. Ю. Билец, П. В. Карножицкий / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Тези доповідей XXIV Міжнародної науково-технічної конференції, Ч. II (18-20

травня 2016 р., м. Харків) / за ред. проф. Сокола Є. І. – Харків, НТУ «ХП». – 343 с. (С. 293).

Здобувачем виконано дослідження, оброблено результати, підготовлено тези та зроблено доповідь.

11. Білець Д. Ю. Утилізація органічних відходів в промислово розвинених регіонах / Д. Ю. Білець, П. В. Карножицький / Сучасні хімічні технології: екологічність, інновації, ефективність // матеріали Всеукраїнської науково—практична конференції, 5–6 жовтня 2017 р., ХНТУ м. Херсон (Україна). – Херсон: вид-во ПП Вишемирський В. С., 2017. – 110 с. (С. 88).

Здобувачем виконано дослідження, оброблено результати та підготовлено тези.

12. Білець Д. Ю. Отримання генераторного газу при переробці коксохімічних відходів / Д. Ю. Білець, П. В. Карножицький / Майбутній науковець – 2017: матеріали всеукр. наук.—практ. конф. 1 груд. 2017 р., м. Сєверодонецьк / укладач В. Ю. Тарасов – Сєверодонецьк: Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля, 2017. – 774 с. (С. 381–382).

Здобувачем виконано дослідження, оброблено результати та підготовлено тези.

13. Білець Д. Ю. Переробка кам'яновугільних фусів з отриманням генераторного газу / Д. Ю. Білець, П. В. Карножицький, П. П. Карножицький, І. В. Мірошніченко / Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей I Міжнародної науково-технічної конференції, 19-20 квітня 2018 р., м. Харків / Вуглехімічний журнал. – 2018. – №.2 – с.7.

Здобувачем виконано дослідження, оброблено результати, підготовлено тези та зроблено доповідь.

14. Білець Д. Ю. Пошук нового способу утилізації коксохімічних відходів / Д. Ю. Білець / Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції, 18-19 квітня 2019 р./ укл. Мірошніченко Д. В. – Харків, НТУ «ХП». – 84 с. (С. 18–19).

Здобувачем виконано дослідження, оброблено результати, сформульовано висновки, підготовлено тези та розроблено доповідь.

15. Карножицький П. В. Утворення та утилізація коксохімічних відходів / П. В. Карножицький. Д. Ю. Білець / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Тези доповідей XXVII міжнародної науково-технічної конференції MicroCAD – 2019, 15-17 травня 2019 р.: у 4 ч. Ч. II. / за ред. проф. Сокола Є. І. – Харків: НТУ «ХПІ». – 400 с. (С. 265).

Здобувачем виконано дослідження, оброблено результати, підготовлено тези та зроблено доповідь

16. Білець Д. Ю. Утилізація «смоляних озер» / Д. Ю. Білець, П. В. Карножицький / Сучасні хімічні технології: екологічність, інновації, ефективність: Матеріали Всеукраїнської науково—практичної конференції, 3–4 жовтня 2019 р., м. Херсон. – Херсон: книжкове вид-во ФОП Вишемирський В. С., 2019. – 100 с. (С. 74–75).

Здобувачем виконано дослідження, оброблено результати та підготовлено тези.

17. Білець Д. Ю. Дослідження з визначення оптимального розміру вуглецевої насадки електроконвертору / Д. Ю. Білець, П. В. Карножицький, Д. В. Мірошніченко / Майбутній науковець – 2019: матеріали всеукр. наук.—практ. конф. з міжнар. участю 12 груд. 2019 р., м. Сєверодонецьк. Ч. I / укладач В. Ю. Тарасов – Сєверодонецьк: Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля, 2019. – 282 с. (С. 73–74).

Здобувачем виконано дослідження, оброблено результати та підготовлено тези.

18. Білець Д. Ю. Підготовка високов'язких органічних відходів коксохімічного виробництва до газифікації / Д. Ю. Білець, П. В. Карножицький / Майбутній науковець – 2019: матеріали всеукр. наук.—практ. конф. з міжнар. участю 12 груд. 2019 р., м. Сєверодонецьк. Ч. I

/ укладач В. Ю. Тарасов – Сєвєродонецьк: Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля, 2019. – 282 с. (С. 80–81).

Здобувачем виконано дослідження, оброблено результати та підготовлено тези.

19. Білець Д. Ю. Підготовка кам'яновугільних фусів до утилізації / Д. Ю. Білець / Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2020 р. / укл. Мірошніченко Д. В. – Харків, ТОВ «Планета-Прінт». – 84 с. (С. 10–12).

Здобувачем виконано дослідження, оброблено результати, сформульовано висновки та підготовлено тези.

20. Білець Д.Ю. Дослідження з впливу розміру вуглецевої насадки електроконвертора на витрату електроенергії / Д.Ю. Білець, П.В. Карножицький, Д.В. Мірошніченко / Технологія–2020: XXIII матеріали між нар. наук. –техн. конф., 24–25 квіт. 2020 р., м. Сєвєродонецьк / [укл.: Тарасов В.Ю.] – Сєвєродонецьк: [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2020. – 243 с. (С. 40).

Здобувачем виконано дослідження, оброблено результати та підготовлено тези.

21. Білець Д.Ю. Вплив вуглецевої насадки електроконвертора на витрату електроенергії / Д.Ю. Білець // X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. – 384 с. (С. 242–243).

Здобувачем виконані дослідження, оброблено результати, сформульовано висновки та підготовлено тези.

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ	13
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ	15
ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1. УТИЛІЗАЦІЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ТА ВІДХОДІВ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА	23
1.1. Характеристика основних побічних продуктів та відходів коксухімічного виробництва	23
1.2. Використання основних побічних продуктів коксухімічного виробництва	28
1.3. Газифікація коксухімічних побічних продуктів	42
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	49
РОЗДІЛ 2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ	50
2.1. Стандартизовані методи досліджень	50
2.2. Характеристика дослідних зразків	50
2.3. Пристрій для приготування полідисперсних систем	51
2.4. Двоступенева лабораторна установка для газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження	53
2.5. Аналіз газу та сконденсованих продуктів	60
2.6. Визначення фізичних властивостей полідисперсних систем	64
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	67
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА СПОСОБУ ПРИГОТУВАННЯ ПОЛІДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ГАЗИФІКАЦІЇ	68
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	79
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ ПОЛІДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	80
4.1. Визначення кінетичних параметрів процесу газифікації	80
4.2. Дослідження матеріального балансу процесу газифікації	94
4.3. Визначення впливу умов газифікації на склад газу	102

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	112
РОЗДІЛ 5 РОЗРОБКА ПРИНЦИПОВОЇ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ГАЗИФІКАЦІЇ ПОЛІДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ РОБОТИ	113
5.1. Принципова технологічна схема газифікації полідисперсних систем	113
5.2. Розрахунок газогенераторних процесів по Lurgi	116
5.3. Порівняння компонентного складу газів та їх теплоти згоряння, отриманих підчас газифікації	118
5.4. Економічна оцінка роботи	124
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	126
ВИСНОВКИ	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	129
ДОДАТКИ	154

ПЕРЕЛІК ПОЗНАЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ

- W^r – волога на робочий стан, %;
 A^d – зольність на сухий стан, %;
 S_t^d – вміст загальної сірки на сухий стан, %;
 V^{daf} – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %;
 C^{daf} – вміст карбону на сухий беззольний стан, %;
 H^{daf} – вміст гідрогену на сухий беззольний стан, %;
 N^{daf} – вміст нітрогену на сухий беззольний стан, %;
 O^{daf} – вміст кисню на сухий беззольний стан, %;
 Q_s^{daf} – найвища теплота згоряння на сухий беззольний стан, МДж/кг.
 Q_i^r – нижча теплота згоряння на робочий стан, МДж/кг;
 H_2 – вміст гідрогену, %;
 O_2 – вміст кисню, %;
 N_2 – вміст нітрогену, %;
 CH_4 – вміст метану, %;
 CO – вміст оксиду карбону (II), %;
 CO_2 – вміст оксиду карбону (IV), %;
 C_2H_4 – вміст етилену, %;
 C_2H_6 – вміст етану, %;
 BD – насипна густина, кг/м³;
 τ – час висипання суміші з бункеру, с;
 φ – кут природного укосу, °;
 $d_{сер}$ – середній діаметр, мм;
 S – сумарна площа, м²;
 τ_n – час повного проходження процесу конверсії, хв.;
 τ – час протікання процесу конверсії, хв.;
 α – кількість матеріалу, який прореагував з повітрям, частки од.;
 k_{0-1} – константа швидкості процесу конверсії, хв⁻¹;
 k_{1-2} – константа швидкості процесу конверсії, (%·хв)⁻¹;

E_a – енергія активації, Дж/моль;

x – пластометрична усадка, мм;

y – товщина пластичного шару, мм;

M_{10} – стиранність коксу, %;

M_{25} – опір коксу подрібнюючим зусиллям, %;

CRI – показник реакційної здатності коксу (coke reactivity index), %;

CSR – міцність коксу після реакції з CO_2 (coke strength after reaction), %;

B_k – вихід коксу від шихти, %;

NO_x – вміст оксидів азоту, %;

$C_{20}H_{12}$ – вміст бенз(а)пірену, %;

NH_3 – вміст аміаку, %;

C_6H_5OH – вміст фенолу, %;

SO_2 – вміст оксиду сірки (IV), %;

H_2S – вміст сірководню, %;

r – коефіцієнт кореляції;

R^2 – коефіцієнт детермінації, %;

σ – середньоквадратичне відхилення.

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

- НМетАУ – Національна металургійна академія України;
- НТУ «ХП» – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»;
- БХУ – біохімічна установка;
- ДР – державна реєстрація;
- МОН – Міністерство освіти та науки;
- ПДС – полідисперсна система;
- Ш – шкаралупа волоського горіха;
- БВ – буре вугілля;
- КФ – кам'яновугільні фуси;
- Ш+КФ – ПДС шкаралупи волоського горіха з кам'яновугільними фусами у масовому співвідношенні 9:1 відповідно;
- БВ1+КФ – ПДС бурого вугілля (проба № 1) з кам'яновугільними фусами у масовому співвідношенні 9:1 відповідно;
- БВ2+КФ – ПДС бурого вугілля (проба № 2) з кам'яновугільними фусами у масовому співвідношенні 9:1 відповідно;
- ЗМ – залипла маса;
- ЗМ₂₀ та ЗМ₆₀ – кількість залиплої маси за температури перемішування 20 та 60 °С відповідно;
- ТУ – технічні умови;
- ПАВ – поліароматичні вуглеводні;
- ДК – державний класифікатор;
- ВАТ – відкрите акціонерне товариство;
- К та К – кільце та куля;
- КХВ – коксохімічне виробництво;
- ПАТ – публічне акціонерне товариство;
- ДП «УХІН» – Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут»;

ПКК – паливо котельне коксохімічне;

ПрАТ – приватне акціонерне товариство;

ТОВ – товариство з обмеженою відповідальністю;

ДСТУ – державний стандарт України;

ТПВ – тверді побутові відходи;

НАН – Національна академія наук;

ГОСТ – міждержавний стандарт;

ISO – International Standard Organization;

ТХА – термопара хромель-алюмелева;

ТХК – термопара хромель-копелева.

ВСТУП

Актуальність теми. З огляду на те, що горючі гази є найзручнішим для використання різновида палива, найдоцільніше отримувати саме їх за переробки коксохімічних побічних продуктів. Найбільший ступінь перетворення органічної маси сировини в горючі гази досягається за використанням технології газифікації. Проте в Україні щороку утворюється значна кількість побічних продуктів (зокрема й технологічних процесів переробки вугілля), котрі за хімічним складом є перспективною сировиною для газифікації, але внаслідок свого фізичного стану (неплавкість, неподібнюваність, висока адгезія, тощо) не можуть бути піддані кваліфікованій переробці з суто технологічної точки зору внаслідок налипання на робочі поверхні, неможливості транспортування технологічним трактом тощо). Здебільшого подібні матеріали відносяться до досить стійких дисперсних систем.

Пошук нового, ефективного та безпечного для довкілля способу переробки подібних побічних продуктів є актуальним питанням, вирішення якого сприятиме розширенню виробництва енергоресурсів, у зв'язку з чим це і стало темою дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку (газифікація твердого палива) кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» НТУ «ХП» та виконувалась згідно Закону України «Про наукову і науково-технічну діяльність» № 848–VIII редакція від 03.07.2020 р. Зміст дисертаційної роботи відповідає напрямку Енергетичної стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність» (розпорядження від 18 серпня 2017 р. № 605–р). За участі здобувача виконано науково-дослідну роботу «Розроблення науково-технічних основ зберігання і підготовки окисненого вугілля до коксування», № ДР 0119U002570 (Додаток А).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є вирішення важливого науково-практичного завдання – розробка технології отримання штучних горючих газів шляхом газифікації побічних коксохімічних продуктів.

Для досягнення цієї мети слід було вирішити наступні задачі:

- дослідити вплив складу полідисперсних систем на їх поведінку при підготовці до газифікації: час висипання, кут природного укусу та насипну густину при випусканні з бункеру, а також залипання при змішуванні;
- встановити кількісні залежності впливу витрати повітря та температури на значення констант швидкості та енергії активації, виходу твердого залишку, сконденсованих та газоподібних продуктів при газифікації полідисперсних систем;
- розробити принципову технологічну схему газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження, яка може бути рекомендована до впровадження;
- визначити оптимальний розмір вуглецевої насадки для електроконвертору, а також її витрату при газифікації;
- встановити теплоту згоряння отриманого газу, та зіставити її з теплотою згоряння газу, отриманого від газифікації за методом Lurgi;
- розрахувати економічну доцільність впровадження результатів дослідження.

Об'єктом дослідження є процес газифікації полідисперсних систем (ПДС) кам'яновугільного походження.

Предметом дослідження є полідисперсні системи кам'яновугільного походження, кам'яновугільні фуси (КФ) шкаралупа волоського горіху (Ш), буре вугілля (БВ), тверді, рідкі та газоподібні продукти, які отримані в результаті їх газифікації.

Методи дослідження. При виконанні дисертаційної роботи було використано експериментальні та розрахункові методи. Визначення властивостей вихідних матеріалів здійснювали за допомогою сучасних стандартизованих методів визначення показників технічного (W^d , A^d , S_t^d ,

V^{daf}), елементного (C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , S_t^{d} , O^{daf}) та ситового аналізів, а також визначення найвищої теплоти згоряння (Q_s^{daf}). Визначення компонентного складу отриманого газу (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 та C_2H_6) виконано за допомогою газового хроматографу «Кристалл–2000». Визначення складу сконденсованих продуктів виконано за допомогою газового хроматографу-маспектрометру Shimadzu GCMS–QP2020. Для визначення фізичних показників ПДС: насипної густини (BD), часу їх висипання (τ) з бункеру та куту природного укусу (ϕ) були використані відомі міжгалузеві методи. Обробка отриманих експериментальних даних, розрахунки, побудова графічних та розробка математичних залежностей і проведення статистичного аналізу отриманих результатів досліджень здійснювалась з використанням комп'ютерної програми Microsoft Excel.

Наукова новизна одержаних результатів. На підставі виконаних досліджень отримано наступні найбільш важливі результати:

1. Вперше запропоновано для здійснення газифікації висококонсистентних, неплиних, неподрібнюваних дисперсних систем з високою адгезійною здатністю перевести їх в фізико-хімічний стан полідисперсної системи шляхом введення у них двох типів компонентів твердої дисперсної фази: дрібнодисперсного, низької механічної міцності (БВ) та спорідненого за походженням з метою підвищення загальної консистентності системи і зниження липкості; та крупнодисперсного високої механічної міцності (Ш) для надання системі крихкості та сипучості.

2. Вперше досліджено поведінку полідисперсних систем під час змішування та їх фізичні показники (насипна густина (BD), час висипання (τ) з бункеру, кут природного укусу (ϕ)) в залежності від їх складу.

3. Експериментально доведено, що кінетичні криві процесу газифікації полідисперсних систем в інтервалі температур від 400 до 500 °C та витраті окиснювача (повітря) від 0,0005 до 0,004 м³/хв проходять 3 основні стадії.

4. Розроблено математичні та графічні залежності впливу витрати повітря від 0,0005 до 0,004 м³/хв та температури від 400 до 500 °C на

значення констант швидкості та енергії активації, виходу твердого залишку, сконденсованих та газоподібних продуктів газифікації полідисперсних систем.

5. Встановлено компонентний склад основних парогазових продуктів при газифікації полідисперсних систем.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Визначено оптимальний розмір вуглецевої насадки (коксу) для електроконвертора з точки зору витрати електроенергії та її витрату в процесі газифікації.

2. Розроблено графічні та математичні залежності впливу кількості побічного продукту в полідисперсних системах на кількість залиплої маси при підготовці ПДС у масозмішувачі.

3. Досліджено зміну гранулометричного складу вивчених полідисперсних систем під час їх змішування та визначено стійкість до механічного впливу наповнювачів (Ш та БВ).

4. Розроблена принципова технологічна схема газифікації полідисперсних систем, яку можна буде рекомендувати до впровадження на коксохімічних виробництвах (Додатки Б–Г).

5. Проведено розрахунок матеріального балансу на прикладі шарової газифікації за технологією Lurgi для Ш+КФ та БВ+КФ. Порівняно вміст основних компонентів генераторного газу CO , H_2 , CH_4 , C_mH_n , CO_2 , які отримані дослідним (компоненти в газі після електроконвертора) та розрахунковим шляхом (на прикладі технології Lurgi) і встановлено, що запропонована перспективна принципова технологічна схема газифікації полідисперсних систем є ефективною, оскільки можна отримати газ із теплотою згоряння в 1,62 рази вищу газу, отриманий за Lurgi із Ш+КФ та в 2,47 рази вищий газу із БВ1+КФ.

6. Пропонований спосіб переробки в'язких органічних матеріалів коксохімічного походження захищено патентом України № 136361 UA МПК C10J 3/00 «Спосіб отримання генераторного газу» та включено до збірки

«Інноваційні розробки університетів і наукових установ МОН України» (2018 р.).

7. Виконана економічна оцінка впровадження пропонованого способу газифікації полідисперсних систем.

8. Матеріали роботи впроваджені в навчальний процес на кафедрах «Хімічної технології переробки нафти і газу» Національного університету «Львівська політехніка», «Металургійного палива та вогнетривів» Національної металургійної академії України та «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (додатки Г–Е).

Особистий внесок здобувача. Здобувачем було проведено аналіз науково-технічної інформації за темою дисертаційної роботи. Визначена загальна постановка завдання та принциповий шлях його вирішення. Разом з науковим керівником обговорено та сформульовано мету, об'єкт та предмет дослідження, створена двоступенева лабораторна установка для газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження, узгоджено методи досліджень та планування експериментальних дослідів. Здобувачем виконано експериментальні дослідження, проведені розрахунки, побудовані графічні та математичні залежності.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації обговорювались і отримали позитивні відгуки на 14 міжнародних та всеукраїнських науково-технічних заходах:

– Вебінар на тему «Можливості співробітництва в галузі альтернативної енергетики між Україною та Великобританією» (Харків, Україна, 2014 р.) (Додаток Є);

– XII Міжнародна науково-технічна конференції «ABIA–2015» (Київ, Україна, 2015 р.);

– XXIV та XXVII Міжнародна науково-технічна конференція «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (Харків, Україна, 2016 р., 2019 р.);

– Всеукраїнська науково-практична конференції «Сучасні хімічні технології: екологічність, інновації, ефективність» (Херсон, Україна, 2017 р., 2019 р.)

– Всеукраїнська науково-практична конференції «Майбутній науковець – 2017» та «Майбутній науковець – 2019» (Сєверодонецьк, Україна, 2017 р., 2019 р.);

– I, II та III Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин» (Харків, Україна, 2018р., 2019 р., 2020 р.);

– XXIII Міжнародна науково-технічна конференція «Технологія–2020» (Сєверодонецьк, Україна, 2020 р.);

– X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, Україна, 2020 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 21 наукову роботу, з яких: 7 статей у наукових фахових виданнях (з них 2, що входить до міжнародної наукометричної бази Scopus), 1 патент на корисну модель та 13 тез доповідей на конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку літератури та додатків. Повний обсяг дисертації складає 165 сторінок, з яких 55 рисунків по тексту, 38 таблиць по тексту, 206 найменувань використаних літературних джерел на 25 сторінках, додатки на 12 сторінках.

РОЗДІЛ 1

УТИЛІЗАЦІЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ТА ВІДХОДІВ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

1.1 Характеристика основних побічних продуктів та відходів коксохімічного виробництва

Сучасне коксохімічне виробництво складається з десятків технологічних процесів в результаті яких, поряд з цільовими продуктами, утворюється велика кількість побічних продуктів, таких як: фуси кам'яновугільні, кисла смолка цеху ректифікації сирого бензолу, кисла смолка сульфатного відділення, смоли та оливи БХУ, залишки механічного очищення ємностей, технологічного обладнання, цистерн, що містять смолисті речовини та тощо. [1–12] .

Поряд з утворенням побічних продуктів виробничого характеру виникають нетехнологічні відходи виробничого споживання та від надання послуг [13], наприклад: шпали деревинні відпрацьовані; лом абразивних матеріалів; забруднені нафто- або коксохімічними продуктами шихта вугільна, тирса деревинна, матеріали обтиральні, пісок, ґрунт, матеріали та вироби електроізоляційні відпрацьовані; фільтри та елементи паперові фільтрувальні з масляних фільтрів відпрацьовані; шлам очисних споруд; шлам масло-, водовіддільників (мийка транспорту); шлам від очищення та прання одягу; відходи гумовмісні; вогнетривкий та кислототривкий лом.

У таблиці 1.1 наведена фізико-хімічна характеристика основних побічних продуктів коксохімічного виробництва та джерела їх утворення [14].

Побічні продукти містять речовини та сполуки, які є токсичними, наприклад, фенол, бенз(а)пирен, та інші ароматичні вуглеводні, що можуть перетворюватися в токсичні сполуки при взаємодії з іншими речовинами [15, 16].

Таблиця 1.1

Характеристика основних побічних продуктів коксохімічного виробництва та джерела їх утворення

Найменування побічних продуктів	Утворення побічних продуктів	Фізико-хімічні характеристики	Питомий показник утворення
1	2	3	4
Фуси кам'яновугільні	Утворюються в результаті унесення з коксовим газом частинок вугільної шихти і продуктів її термохімічних перетворень. Фуси виділяються зі смоли в механізованих освітлювачах, а також в смоляних сховищах на складі смоли.	Пастоподібна маса. Масова частка, %: твердої фази (вугілля, напівкокс, кокс) – 40–50; кам'яновугільної смоли – 50–60. Вологість – 5–11 %. Густина – 1,29–1,35 г/см ³ . Зольність – 4–6 %.	0,5 кг/т сухої шихти
Кисла смолка цеху ректифікації сирого бензолу	Утворюється при очищенні сирого бензолу або його фракцій від ненасичених і сірчистих сполук концентрованої сірчаної кислотою.	Смолиста рідина. Масова частка, %: сірчаної кислоти – 16 – 24; бензольних вуглеводнів – 1–2; сульфосполук – 40–60; полімерів – 1–4; води – решта до 100; водорозчинних сполук – 40–65.	9–112 кг/т сирого бензолу
Кисла смолка сульфатного відділення	Утворюється при уловлюванні аміаку з коксового газу сірчаною кислотою.	В'язка смолиста маса з характерним запахом. Масова частка, %: смолистих речовин – 66–88; сірчаної кислоти – 0,5–2,0; води – 7–20; сульфату амонію – 5–12.	0,1–4 кг/т сухої шихти
Смоли та оливи БХУ	Утворюються в смоловідстійниках і флотаторах БХУ при вилученні з фенольних стічних вод	Смолиста рідина темного кольору з характерним запахом. Масова частка, %: смол і мастил кам'яновугільних – 50–85; вода – решта до 100.	0,1–0,39 кг/т сухої шихти (на суху масу відходу)

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4
Розчин лужний відпрацьований	Утворюється при нейтралізації розчином гідроксиду натрію фракцій сирого бензолу після їх сірчанокислотного очищення.	Каламутна бура рідина. Вміст, г/дм ³ сульфату натрію – 165–190; бензольних вуглеводнів – 20–30; залишкова лужність (в перерахунку на гідроксид натрію) – 10–20. Густина – 1,170– 1,250 г/см ³	0,03–0,04 т/т фракції БТК
Кубові залишки МЕАО	Утворюються при регенерації робочого поглинального розчину моноетаноламіну на установці вакуумної розгонки цеху сіркоочищення.	Рідина. Масова частка, %: гідроксиду натрію – 2–10; роданід натрію – 5–12; азоту загального – 3–7; речовин, нерозчинних в толуолі – 40–49.	0,0002–0,0004 т/1000 м ³ (н.у.) коксowego газу
Мул активний надлишковий	Утворюється при зупинці роботи аеротенків та подальших їх чищеннях.	Масова частка, %: вода – 99,0–99,5; сухого залишку (органічна маса активного мулу, солі амонію) 0,5–1,0.	3 м ³ / 100 м ³ води
Залишки від механічного чищення ємностей, технологічного обладнання, цистерн, що містять смолисті речовини	Утворюються в результаті механічного чищення зрівняльних резервуарів і смоло відстійників БХУ; збірників смол і масел, надсмольної води; резервуарів аміачної води; аміачної колони та ін. ємностей і апаратів.	Шламоподібна смолиста маса або чорний твердий сухий продукт з характерним запахом. Містить до 85% мас. кам'яновугільної смоли і її компонентів і має домішки різних сторонніх включень (вугільного і коксового пилу), мінеральних речовин (діоксиду кремнію, продуктів корозії металу тощо.).	10т / 1 чищення (з досвіду виконання робіт)
Залишки від чищення апаратів, які містять вуглецеві речовини	Утворюються періодично на ділянці ректифікації сирого бензолу при очищенні роздільної колони, її підігрівачів і тарілок сірковуглецевої колони	Твердий крихкий чорний продукт. Масова частка, %: високосполімерізованих смолистих речовин – до 90; продуктів корозії – до 10.	2,5 т на одне чищення

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4
Шихта вугільна, забруднена смолистими речовинами	Утворюється в цеху уловлювання при збиранні проток з майданчика складу смоли.	Шламоподібна маса. Масова частка, %: смолистих речовин – до 25; шихти вугільної – решта до 100.	1,1–1,3 т/т шихти, що використовується
Залишки від чистки сховищ сирого бензолу	Утворюється періодично в результаті механічного чищення сховищ сирого бензолу.	Темна смолиста маса. Масова частка, %: високополімерізованих смолистих речовин - до 95; продуктів корозії – до 5.	1т на одне чищення
Полімери бензольного відділення (ТУ У 322–00190443–093–2000)	Утворюються при регенерації поглинального мастила в бензольних відділеннях. Є готовим продуктом.	Темна рідина з характерним запахом. Високоароматизований продукт, що містить невелику кількість інденкумаронових смол і вищих фенолів.	-
Кубові залишки відділення ректифікації (ТУ У 322–00190443–051–97)	Утворюються при ректифікації фракції БТК після сіркокислотної обробки. Є готовим продуктом.	Бура рідина з характерним запахом. Масова частка, %: полімерних сполук – 30–34; сульфонатів натрію – 14–16; смол – 15–30; сополімерів бензольних вуглеводнів – 30 –40; нафталіну – 3–7; води – 0,5–4; водорозчинних сполук – 45–60.	-
Сольвент-нафта чорна (ТУ У 322–00190443–019–98)	Утворюється при попередній ректифікації сирого бензолу. Є готовим продуктом.	Темна рідина з характерним запахом. Масова частка, %: нафталіну – до 50; монометіл-нафталінів – до 10; ненасичених сполук – до 25; поліциклічних сполук – до 10; води – до 8. Густина – 0,99–1,044 г/см ³ .	-
Смола кам'яновугільна (ТУ У 23.1–00190443–100:2007)	Утворюється при охолодженні прямого коксового газу.	Темна рідина з характерним запахом. Являє собою складну суміш органічних сполук, переважно ароматичних.	-

В роботі [17] опубліковані результати досліджень побічних продуктів коксохімічного виробництва на наявність в них поліароматичних вуглеводнів (ПАВ) та бенз(а)пірену (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2

Наявність в побічних продуктах коксохімічного виробництва поліароматичних вуглеводнів та бенз(а)пірену

Зразок	Сумарний вміст ПАВ, мг/кг	Вміст бенз(а)пірену, мг/кг	Частка бенз(а)пірену в загальній сумі ПАВ, %
1	2	3	4
Полімери регенерації поглинальної оливи	132952,2	105,9	0,08
Фуси відділення зневоднення смоли	6551,01	165,8	2,5
Фуси відділення конденсації смоли	3245,5	74,8	2,3
Кисла смолка	1144,7	25,1	2,2
Суміш смоли та оливи біохімічного чищення стічних вод	19504,0	232,5	1,2
Осад біохімічного чищення стічних вод	4,98	0,41	8,2
Зневоднений коксовий шлам	0,772	0,077	10,0

Продовження таблиці 1.2

1	2	3	4
Коксовий пил	0,025	< 0,001	-
Бой відпрацьованої футеровки, динасовий	0,968	0,121	12,5
Бой відпрацьованої футеровки, шамотний	13,54	2,24	16,6
Пековий осад	12100,0	1130,0	9,3
Кубові залишки	460,0	< 0,001	-

1.2. Використання основних побічних продуктів коксохімічного виробництва

Після впровадження на коксохімічних підприємствах систем захисту повітряного басейну способами гідро- та паро інжекції від викидів, які утворюються під час завантаження коксових печей шихтою, утворення кам'яновугільних фусів зросло в 4 рази [18].

Головними факторами, які визначають норми утворення кам'яновугільних фусів, є: кількість твердих частинок, які винесено з коксовим газом; ступінь їх вилучення зі смоли; втрати смоли з фусами [19]. Винесення твердих частинок залежить від помелу шихти та заходів з бездимного завантаження коксових печей [20]. Кількість утворення кам'яновугільних фусів для n коксохімічних заводів можна визначити за допомогою формули (1.1):

$$H_{K\Phi} = \sum_i^n (Q_i \cdot h_i) \quad (1.1)$$

де Q_i – кількість вугільної шихти, використаної для виробництва коксу на i -му заводі, тис.т;

h_i – вихід кам'яновугільних фусів з шихти на i -му заводі, %.

Сьогодні кам'яновугільні фуси є одними з побічних продуктів коксохімічного виробництва, оскільки згідно Державного класифікатору України (класифікатор відходів ДК 005–96) у 2008 році внесено зміни та деякі позиції (кам'яновугільні фуси, смола кисла, смоли та масла від механічного очищення стічних вод та ін.) було скасовано з переліку відходів [21]. Однак деякі специфічні побічні відходи коксохімічного виробництва на окремих підприємствах та при певних умовах можуть перейти до категорії відходів [22].

Впродовж багатьох років головним засобом зберігання побічних продуктів коксохімічного виробництва було їх складування у відвалах, в результаті чого утворювались «смоляні озера» [23, 24]. В таких кількостях, як раніше, вивозити відходи у відвали становилось неможливим. Тому, вивезення у відвали кам'яновугільних фусів та інших специфічних відходів стало актуальною проблемою [25].

В даний час багаторічні пошуки шляхів утилізації цих побічних продуктів та накопичень [26–36] вийшли на такі основні напрями:

- повернення в шихту [37–43];
- використання в якості дорожнього покриття [37, 44];
- розробка антикорозійних захисних матеріалів на їх основі [45–47];
- отримання різних пічних і котельних палив [48];
- виготовлення паливних брикетів [49–54].

Основні напрями використання неспецифічних відходів коксохімічних підприємств України [55]:

- знешкодження у печах на виробництвах або в спеціалізованих печах на полігонах для промислових відходів;
- видалення на полігони промислових відходів;
- здача на утилізацію як вторинну сировину (тверді відходи).

В таблиці 1.3 наведена характеристика побічних продуктів і відходів виробництва ВАТ «ЗСМК», які вивозилися у відвали, а пошук та досвід їх утилізації показано в роботі [56]

Характеристика побічних продуктів і відходів
коксохімічного виробництва, які вивозилися у відвали

Відходи та побічні продукти	Періодичність видачі	Кількість, т/рік	Агрегатний стан	Густина при 20°C, кг/м ³	Температура, °C		
					спалаху	займання	Розм'якшення згідно К та К
Осад з аміачних колон та сховищ аміачної води	1 раз на тиждень	70–80	Твердий	1240	240	300	70
Фуси з відстійника смоли	1 раз на два місяці	40	В'язкотекучий	1279	113	146	Не визначається
Фуси зі сховища смоли	1 раз на рік (весна-літо)	500–600	В'язкотекучий	1279	113	140	Не визначається
Осад пеку від транспортування та зберігання	1 раз на рік (весна-літо)	160	Твердий	1375	220	260	70–90

Продовження таблиці 1.3

Відходи та побічні продукти	Нафталін	Феноли	Речовини, які не розчиняються в толуолі (хіноліні)	Волога	Зольність	Леткі речовини	Бенз(а)пирен
Осад з ам'ячних колон та сховищ ам'ячної води	10	0,1	40–50	1,3	0,7–1,3	60	Не визначається
Фуси з відстійника смоли	3	1,3	35–40	1-3	3–5,5	-	0,007
Фуси зі сховища смоли	3	1,3	35–40	1-3	3–5,5	-	0,007
Осад пеку від транспортування та зберігання	Відс.	0,4	42–55 (46–60)	сліди	4–12	36–43	0,68

Запропоновані наступні методи утилізації: подача в шихту на коксування; використання в якості модифікуючої добавки в дорожньому будівництві; отримання на їх основі антикорозійних захисних полімерних матеріалів, наприклад, порошкових полімерних красок та алкідних ґрунтовок.

В роботі [57] наведено досвід ВАТ НКМК з ліквідації подібних утворень за рахунок введення їх до шихти. Внаслідок досліджень зразків з «озерах» було зазначено, що основна маса продукту складається з суміші олив, смол, фусів та полімерів бензольного відділення. Фізико-хімічні показники суміші: густина 985–1263 кг/м³, вміст води 15–61 %, зольність 0,3–6,0 %. Коливання показників якості пояснюється нерівномірністю складування по периметру «озера». Досліджували вплив додавання відходів у вугільну шихту на якість отриманого доменного коксу методом ящикového коксування. Характеристика отриманого коксу наведена в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4

Характеристика шихти та коксу

Шихта	Показники якості шихти				Показники якості коксу			
	Технічний аналіз, %		Пластомет- ричні показники, мм		Технічний аналіз, %		Механічна міцність, %	
	A ^d	V ^d	x	y	A ^d	V ^{daf}	M ₂₅	M ₁₀
Вихідна	10,4	22,8	25	15	11,7	1,0	87,2	10,6
Вихідна + 1 % відходів	10,3	22,9	32	15	12,8	1,0	87,2	10,2
Вихідна + 2 % відходів	10,1	23,2	30	14	12,8	1,2	87,4	10,4
Вихідна + 2,5 % відходів	10,1	23,7	30	15	13,1	0,9	86,8	10,6
Вихідна + 3 % відходів	10,3	23,8	31	15	12,4	0,9	86,6	10,8

Отриманні дані свідчать про те, що введення смоляних відходів до вугільної шихти у кількості до 2 % не має суттєвого впливу на зміну показників міцності коксу.

Слід зазначити, що на коксохімічних підприємствах додавання побічних продуктів до шихти відбувається в вуглепідготовчому цеху. Дані продукти додаються на відкритому вугільному складі, а також за допомогою устаткування подачі фусів на стрічку конвеєра. Для забезпечення ефективного змішування побічних продуктів з шихтою на ВАТ «ЗАПОРІЖКОКС» розроблено та впроваджено спеціальний прилад для додавання присадок в шихту з одночасним перемішуванням шихти задля забезпечення рівномірності її якості та, особливо, спікливості [58]. Ефективність змішування визначається коефіцієнтами рівномірності показників технічного аналізу, а також спікливістю вугільної шихти.

Відомі способи введення добавок в потік вугільної шихти за рахунок їх розпилення спеціальними форсунками, однак такі способи підійдуть для матеріалів, які не містять механічних домішок [59].

В роботі [60] наведені дані щодо використання в якості добавки в шихту для коксування кам'яновугільних фусів та кислої смолки після проведення дослідно-промислових ящиківих коксувань на батареях № 2–біс та № 6 ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС», які працювали на періодах коксування 22 та 18,5 годин відповідно. Температура в контрольних вертикалах печей відповідно 1220/1250 °C та 1235/1275 °C. В печах, які обрали для ящиківого коксування, були заміряні температури вздовж простінків. Характеристика отриманого коксу наведена в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5

Характеристика коксу

№ бат.	П _к , година	Добавка, %		Технічний аналіз, %			Механічна міцність, %		Вихід класу > 25 мм	Показники «Nippon Steel», %		Вихід коксу від шихти, В _к , %
				A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	M ₂₅	M ₁₀		CRI	CSR	
2-біс	22,0	-		11,3	1,33	1,1	87,5	7,6	90,4	36,8	40,9	76,8
5,6	18,5	-		11,4	1,29	1,2	87,2	7,9	90,3	34,0	43,3	76,5
2-біс	22,0	Фуси	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	-	-	75,4
5,6	18,5	Фуси	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-біс	22,0	Кисла смолка*	1,0	11,4	1,34	1,1	87,1	8,0	90,2	37,2	40,2	76,7
5,6	18,5	Кисла смолка	1,0	11,4	1,34	1,2	86,8	8,2	90,2	34,8	43,1	76,3

*нейтралізована

Отриманні дані свідчать про те, що при додаванні кам'яновугільних фусів до шихти у зазначеній кількості має місце незначне покращення якості коксу, а при додаванні кислої смолки – незначне погіршення.

Дослідно-промислове дослідження є продовження робіт які спочатку проводилися в лабораторних умовах ДП «УХІН», а після на КХВ ПрАТ «МК АЗОВСТАЛЬ» [61].

Слід зазначити, що перераховані методи утилізації не позбавлені недоліків. Так, добавка в шихту кислих смол, полімерів, смол і масел здійснюється у вигляді водно-масляних емульсій, що підвищує вологість шихти, незважаючи на невелику частку її від маси завантаження [62], а також істотно погіршує санітарні умови робочих у вуглепідготовчому цеху [63–66], проте цей спосіб підійде у випадку застосування слабоспікливих шихт [67, 68].

Внаслідок регенерації кам'яновугільного поглинальна олива в бензольних відділеннях утворюються полімери, які являють собою високоароматизовані продукти, що містять невелику кількість вищих фенолів та інденкумаронових смол.

Склад полімерів залежить від умов роботи регенераторів та на різних підприємствах їх характеристики можуть достатньо відрізнятися [69].

На сьогодні полімери бензольного відділення застосовуються [70]: для виробництва технічного вуглецю; отримання стирольно-інденових смол; в якості зв'язуючого для брикетування вугільної шихти для коксування; як компоненти котельного палива; отримання дорожніх в'язучих матеріалів та дьогтів.

Дорожні в'язкі матеріали, отримані на основі кислих смол і кам'яновугільної смоли, за своїми технологічними властивостями відповідають існуючим вимогам, проте через токсичність їх можна використовувати тільки поза населеними пунктами [71].

Велика увага приділяється, особливо останнім часом, вирішенню енергетичних проблем, тому був розроблений цілий ряд паливних

композицій – паливо котельне коксохімічне (ПКК), що включає в себе пекові дистиляти, полімери бензольного відділення, кубові залишки та ін. Щорічно можливо отримувати приблизно 17 тис. т. такого продукту [72]. Цей вид палива може використовуватися в котлоагрегатах малої потужності (до 50 МВт). За рахунок свого агрегатного стану воно є альтернативним видом палива по відношенню до мазуту М–40 та М–100.

В Україні існують декілька ТУ на виготовлення ПКК. Виробництво таких палив ведеться на різних підприємствах [48]. Безумовно, згоряння таких палив дозволить отримувати енергію, проте з екологічної точки зору це рішення не ідеальне [73], перш за все через утворення при горінні додаткових кількостей діоксиду сірки та оксидів азоту (NO_x) в порівнянні з нафтовим мазутом.

Паливні брикети, які отримані з використанням в якості зв'язуючого коксохімічних відходів та подібних продуктів, не особливо відрізняються від пічних і котельних палив як за своєю теплою згоряння, так і по впливу на навколишнє середовище. Ведуться розробки способів отримання брикетів на основі коксового дрібняку разом з кам'яновугільними фусами [74, 75].

В роботі [76] опубліковані результати досліджень викидів широкого спектру забруднюючих сполук (пил, оксиди сірки, азоту та вуглецю, 3,4–бенз(а)пірену, аміаку, ціаністого водню, фенолу, сірководню) при спалюванні в шаровій топці на стендовій котельній установці вугільних брикетів різного складу. В таблиці 1.6 наведена характеристика паливних брикетів, які виготовлені на базі вугілля марки Г з використанням різних зв'язуючих речовин та каталітичних домішок. Порядок проведення експериментів передбачав завантаження в топку порції брикетів масою 10 кг та відбір проб продуктів згоряння в продовж 60 хвилин з моменту завантаження. В таблиці 1.7 наведені значення питомих викидів шкідливих речовин при спалюванні дослідних зразків.

Таблиця 1.6

Характеристика паливних брикетів

Склад брикетів	Технічний аналіз, %				Елементний склад, %				Теплота згоряння, МДж/кг	
	W ^d	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	O ^{daf}	Q _i ^r	Q _s ^{daf}
<i>Базове паливо</i>										
Вугілля марки Г	2,1	16,2	0,35	40,2	83,3	6,0	2,6	7,4	23,92	34,97
<i>Брикети</i>										
Вугілля марки Г + Брикетин	2,0	15,2	0,50	43,4	83,2	6,6	2,6	7,6	24,33	35,65
Вугілля марки Г + Брикетин+ СаО	1,7	18,6	0,48	44,6	83,0	6,5	2,4	7,9	23,37	35,43
Вугілля марки Г + Брикетин+(Са-Fe)	1,9	18,3	0,47	44,0	82,5	6,3	2,7	8,3	23,12	34,96
Вугілля марки Г + рідке скло	2,9	21,7	0,36	39,3	81,4	5,7	2,6	9,9	20,98	33,47
Вугілля марки Г + гумати калія	2,2	17,8	0,35	41,6	81,9	6,6	2,5	8,9	23,00	34,73
Вугілля марки Г + кам'яновуг.смола	2,3	18,8	0,32	39,8	82,9	5,5	2,3	8,9	22,59	33,97
Вугілля марки Г + кам'яновуг.смола+ гумати калія	2,3	20,1	0,35	39,8	81,7	5,2	2,5	10,2	22,17	33,52
Вугілля марки Г +комбіноване зв'язуюче	2,0	21,6	0,33	39,6	81,4	5,0	2,3	11,3	21,38	32,65

Таблиця 1.7

Значення питомих викидів шкідливих речовин при спалюванні паливних брикетів

Склад брикетів	Питомі викиди при спалюванні палив на стендовій котельній установці, кг/т палива								
	пил	SO ₂	NO _x	CO	CH ₄	C ₂₀ H ₁₂ ·10 ³	NH ₃	C ₆ H ₅ OH·10 ²	H ₂ S
<i>Базове паливо</i>									
Вугілля марки Г	52,0	30,0	45,0	178,0	30,0	198,0	0,20	2,0	10,0
<i>Брикет</i>									
Вугілля марки Г + Брикетин	46,0	28,2	7,1	130,0	5,7	235,0	0,10	2,0	2,0
Вугілля марки Г + Брикетин + СаО	34,0	20,0	0,2	Не визначено		14,0	0,10	1,0	3,0
Вугілля марки Г + Брикетин + (Са-Fe)	38,0	13,0	2,9	19,0	0,6	76,7	0,10	1,0	0,5
Вугілля марки Г + рідке скло	1,0	14,1	0,6	9,1	Не визначено		168,7	0,17	1,0
Вугілля марки Г + гумати калія	2,5	14,1	0,5	Не визначено		56,7	0,17	0,1	1,0
Вугілля марки Г + кам'яновуг.смола	15,3	10,2	4,4	46,0	2,2	1085,2	1,50	2,0	0,4
Вугілля марки Г + кам'яновуг.смола + гумати калія	1,1	14,4	0,3	Не визначено		167,3	0,15	1,0	2,2
Вугілля марки Г + комбіноване зв'язуюче	1,3	5,5	1,2	>>	>>	38,8	0,08	1,0	0,9

Отримані дані свідчать про те, що застосування брикетів не завжди дозволяє суттєво покращити екологічність процесу спалювання, котрий в значній мірі залежить від типу зв'язуючого матеріалу, особливо, якщо до його складу входять поліароматичні вуглеводні.

В роботі [77] наведено результати дослідження складу продуктів, які отримано при піролітичному розкладі довгополум'яного вугілля з Кузнецького басейну, а саме: полукокс, смола та газ. Дослідниками було проведено експеримент з метою визначення вмісту бенз(а)пірену в піролітичному газі при температурах 200–900 °C та отримано такі концентрації бенз(а)пірену: 200 °C – 0,0423 мг/м³; 300 °C – 0,0111 мг/м³; 400 °C – 0,0009 мг/м³; 500 °C – 0,0034 мг/м³; 600 °C – 0,5949 мг/м³; 700 °C – 0,4061 мг/м³; 800 °C – 1,6330 мг/м³; 900 °C – 4,5760 мг/м³. Однак при спалюванні піролітичного газу бенз(а)пірен не було виявлено. Це дослідження підтверджує, що спалювання газоподібних продуктів, які отримані при термічній переробці (піроліз, газифікація тощо) органічних продуктів має більш екологічно безпечний вплив на довкілля.

В таблиці 1.8 наведені місця подачі присадок та приблизний перелік вуглецевмісних побічних продуктів та відходів, які можуть бути перероблені в замкнутому технологічному циклі коксохімічного виробництва [78].

Для більшості відходів та побічних продуктів коксохімічного виробництва підібрані методи з визначення їх якості [79] та, на їх базі, розроблено технічні умови застосування. Подібні матеріали не є цільовим продуктом, тому на різних підприємствах їхні показники якості можуть коливатися, оскільки фізико-хімічні характеристики залежать від багатьох факторів (режим технологічного процесу, вихідна сировина тощо). Тому використання їх згідно рекомендацій не завжди можливе, що свідчить про необхідність розробки нових способів використання та переробки побічних продуктів та відходів коксохімічного виробництва.

Таблиця 1.8

Місця подачі присадок та приблизний перелік вуглецевмісних побічних продуктів та відходів, які можуть бути перероблені в замкненому технологічному циклі коксохімічного виробництва

Місце подачі присадок			
В потік готової вугільної шихти, яку транспортують до вугільної башні, через існуючу фусову установку	В потік готової вугільної шихти, яку транспортують до вугільної башні, через новий вузол подачі рідких присадок (індивідуально або спеціально приготовлених сумішевих емульсій)	До вугільного концентрату через відкритий склад вугілля	В камери коксових печей (спеціально підготовлених – упакованих або зв'язаних в тюки визначених розмірів)
Найменування присадок			
1	2	3	4
– фуси кам'яновугільні; – шлам котловану стічних вод; – відходи смолисті з накопичувача (шламообразні);	– смоли та оливи чищення стічних вод; – залишок смолистий чищення відстійника води після аміачної колони;	– залишок, який містить нафталін (від чищення обладнання, газопроводів та басейну градирні циклу КГХ); – залишок чищення сховищ складу ПММ;	–відпрацьовані фільтруючі елементи масляних та інших фільтрів; – зношений спецодяг, рукавиці, взуття;

Продовження таблиці 1.9

1	2	3	4
– стружка та тирса деревна (використовується при транспортуванні фусів кам'яновугільних та інших смолистих продуктів та відходів); – нафтошлам від чищення трансформаторних олив; – фуси (залишки) чищення залізничних цистерн; – інші смолисті шлами.	– бруд після чищення спецодягу; – розчин вакуум–карбонатного сіркоочищення, який вийшов з циклу; – відпрацьована СОЖ; – смолка кисла сульфатного відділення; – полімери бензольного відділення; – смолка ректифікації сирого бензолу нейтралізована; – відходи смолисті з накопичувача (обводнені); – інші рідкі смолисті відходи.	– залишок смолистий очищення відстійника води після аміачної колони; –залишок очищення пропарених ємностей та сховищ сирого бензолу; – залишок очищення пропареного сховища кам'яновугільної поглинальної оливи; –залишок муловий з аеротенків БХУ; – відпрацьований ванадієвий каталізатор; – забруднений ґрунт; – пісок від прибирання проливів; – тирса від прибирання проливів; – шлам мийки автомобілів.	– промаслені (забрудненні) пакувальні матеріали; – тирса деревна; – відходи електроізоляції; – інструмент малярний відпрацьований; – відходи гумовмісні (мілкі); – відпрацьоване фільтрувальне полотно; – чиста тирса та стружка деревна.

1.3. Газифікація коксохімічних побічних продуктів

У вітчизняних і зарубіжних літературних джерелах, які знаходяться у відкритому доступі, не було знайдено відомостей про дослідження можливості та реалізації газифікації високо консистентних, в'язких, неплинних, неподрібнюваних, пастоподібних з домішкою твердих частинок матеріалів, як, наприклад кам'яновугільні фуси та подібні матеріали [80–85]. Однак газифікації традиційного твердого палива [86–98] та термолізу [99–101] присвячено достатньо робіт.

Відомі класичні методи газифікації твердого палива: *Lurgi* (парокиснева газифікація крупнозернистого (5–30 мм) вугілля в щільному шарі під тиском), *Winkler* (газифікація дрібнозернистого палива в киплячому шарі), *Koppers Totzek* (пиловугільний газогенератор з рідким шлаковидаленням) та інші. Також розроблені способи газифікації рідких палив, таких як: мазут, гудрон або важких залишків від вторинних процесів нафтопереробки (крекінгу, риформінгу і т.д.). Основними методами є:

1) Технологія *GE Energy (Texaco)* застосовується для газифікації як рідкого, так і для твердого палива. При газифікації твердого палива (вугілля, нафтококс тощо) передбачена подача сировини до газифікатора у вигляді водовугільної суміші. В процесі газифікації застосовується паро-кисневе дуття, температурний режим 1250–1450 °С, тиск 3 МПа для отримання синтез-газу.

2) Технологія *Conoco Philips (E-Gas)* розроблена компанією *Dow* у 1970-ті рр., також відома як *Detect*, для газифікації вугілля, яке подається до газифікатора у вигляді водовугільної суспензії. Процес відбувається у дві стадії за температури 1350–1400 °С та тиску приблизно 3 МПа з паро-кисневим дуттям. Застосовується для отримання заміниника природнього газу.

3) Технологія *ECUST OMB* подібна технології *Texaco* та використовується для газифікації вугілля при паро-кисневому дутті та тиску 4–6,5 МПа. Цільовими продуктами даної технології є аміак та метанол.

4) Технологія *Siemens* (*Siemens Fuel Gasification Technology*) розроблена у 1970-ті рр.. компанією *DBI* для газифікації низькосортного вугілля. У 1990-ті рр. група *Noell* застосувала дану технологію з відповідними модифікаціями для переробки рідких нафтопродуктів. Процес протікає в температурному режимі 1300–1800 °С, тиск приблизно 4 МПа з паро-кисневим дуттям.

5) Технологія *Shell SCGP* використовується для газифікації вугілля різних стадій метаморфізму (від бурого вугілля до антрациту), яке подається до газифікатору в сухому подрібненому стані. Процес газифікації *Shell SGP* (*Shell Gasification Process*) розроблений в 1956 р. для газифікації мазуту, в 70-х рр. в якості основної сировини були вакуумні залишки. В даний час на установках *SGP* використовують залишки з установок вісбрекінгу, асфальти з установок деасфальтизації гудронів низькомолекулярними алканами. Спосіб заснований на газифікації зазначеної сировини парокисневою сумішшю в полум'ї пальника при 2,5 МПа та температурі вище 1400 °С.

З 1900-х років у світовій практиці дана технологія набула комерційний інтерес з боку переробки органічних відходів (ТПВ, біомаса та ін.) [102]. В даний час газифікації піддаються, крім традиційних палив, такі матеріали як: деревина, тверді побутові відходи, відходи сільського господарства, рідкі відходи целюлозно-паперового виробництва, відпрацьовані шини тощо. За допомогою газифікації вирішуються проблеми, не менше пов'язані з енергетичним забезпеченням, а й з утилізацією відходів.

Сьогодні питанням газифікації низькосортної сировини (біомаса, ТПВ та ін.) присвячена також достатня кількість робіт [103–105]. Однією з головних проблем, що виникають під час низькотемпературної газифікації, є утворення смолистих продуктів [106], наявність яких погіршує якість отриманого газу, вимагає більш ефективного його очищення перед спалюванням тощо. В роботах [107–116] подано пропозиції щодо смолочищення в залежності від сировини, реактору та його режиму роботи, вимог до готової продукції тощо.

В Україні використанню процесу газифікації, розробці реакторів для реалізації цього процесу з урахуванням властивостей місцевої сировини присвячено достатньо робіт [117, 118]. Так, наприклад, в роботі [119] наведено досвід дослідників з Інституту технічної теплофізики НАН України по створенню та дослідженню газогенераторного та теплогенераторного обладнання, котре працює на біомасі та її суміші з торфом та бурим вугіллям.

В роботі [83] запропонована перспективна технологія газифікації бездимного палива для отримання відновного газу (суміш оксиду вуглецю (II) та водню). Принципова схема пристрою показана на рис. 1.1.

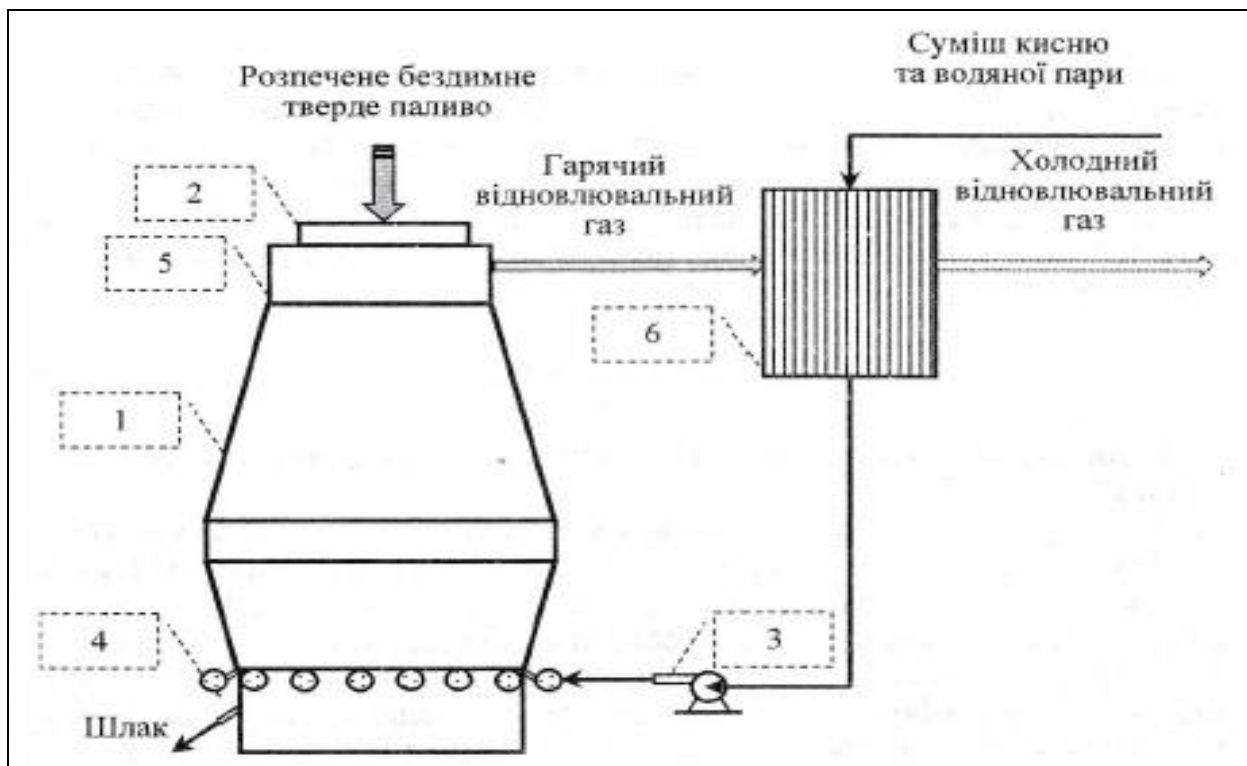


Рисунок 1.1 – Принципова схема пристрою для отримання відновного газу при газифікації бездимного палива.

1 – корпус; 2 – завантаження бездимного палива; 3 – пристрій для підведення водяної пари та кисню; 4 – фурми; 5 – колектор; 6 – пристрій, який забезпечений рекуператором.

У якості бездимного твердого палива запропоновано використовувати тверді продукти піролізу вугілля.

В роботі [120] наведено дослідження з піролізу та газифікації біомаси на прикладі шкаралупи волоського горіху та лущиння гречки. За пропонованою двостадійною схемою можна отримати наступні продукти: піролізний газ для заміни їм природного в технологічних процесах; генераторний газ, який можна використовувати для живлення двигунів внутрішнього згоряння; вуглецевий залишок та використання його як самостійного твердого палива, сировини для активованого вугілля або подальшої газифікації, утримування мінеральних добрив у ґрунті. Якість та кількість перелічених продуктів залежить від умов їх термічної переробки, витраті окиснювача та водяної пари.

Відомі роботи з сумісної переробки конденсованих палив з коксохімічними відходами [121]. Авторами проведено дослідження з термолізу сумішей довгополум'яного вугілля з кам'яновугільною смолою або коксохімічними відходами та побічними продуктами (кам'яновугільні фуси, кисла смолка, полімери бензольного відділення, кубові залишки) при температурі 673–1073 К. Використовуючи методику, яка описана в роботі [122], термоліз зразків проводили в реакторі з нерухомим шаром. Метою даних досліджень було одержання карбонізаторів. Дослідниками встановлено, що оптимальна кількість побічного продукту в суміші становить 15 %, однак вони не мають значного пороутворюючого ефекту.

На нашу думку використання кам'яновугільних фусів у якості сировини для газифікації є достатньо перспективним шляхом їх утилізації [123, 124], однак, враховуючи їх фізичний стан, найкращим способом для газифікації є попереднє змішування їх з твердим органічним матеріалом [125–128].

Встановлено, що кам'яновугільні фуси є складною гетерогенною системою, специфічні властивості якої зумовлені високим (до 50 %) вмістом твердої дисперсної фази в рідкому дисперсійному середовищі. Зокрема, для фусів характерна висока в'язкість, що робить неможливим використання для їх переробки традиційних технологій газифікації твердого або рідкого

палива. Тому запропоновано змінити співвідношення твердої та рідкої фаз в перероблюваному матеріалі шляхом додавання до фусів твердого наповнювача в такій кількості, щоб змінити співвідношення фаз і щоб в'язкість рідкої дисперсної фази не заважала переробці матеріалу, властивості якого в цьому випадку визначатимуться, головним чином, природою та кількістю твердої фази.

Відомо, що однорідність властивостей дисперсної системи визначається взаємодією між дисперсійним середовищем та дисперсною фазою на поверхні частинок наповнювача, адгезія рідкої фази та твердого наповнювача, що визначається зокрема станом поверхні та спорідненістю наповнювача до компонентів рідкої фази.

Чим активніша поверхнева взаємодія дисперсійного середовища та частинок дисперсної фази, тим властивості системи в цілому наблизатимуться до властивостей системи твердого тіла.

Відомо, що чим більша питома поверхня дисперсної фази, тим більша в'язкість системи в цілому і тим менше налипання отриманої маси. З іншого боку, вводячи у вихідну липку, не плинну систему додаткову кількість дрібнодисперсного наповнювача досягаючи позитивного ефекту, з точки зору налипання, ми підвищуємо в'язкість і отримаємо досить однорідний матеріал, що досить важко дозувати в умовах діючого виробництва. Цілком правомірно припустити, що вводячи у такий матеріал ще один компонент твердої фази, що характеризується низьким ступенем спорідненості щодо дисперсного середовища тої до інших компонентів, а також більшою крупністю, ніж наявні у дисперсній системі тверді компоненти, ми гіпотетично зможемо розглядати отриману полідисперсну систему, як поєднання дисперсійного середовища, що охоплює більш споріднені рідкі та тверді компоненти та дисперсної фази низької спорідненості до неї та крупного розміру.

Теоретично можна припустити, що така дисперсна система зберігаючи високу в'язкість та низьку схильність до налипання набуде комкуватості та

крихкості, що наблизить її властивості до сипких матеріалів і сприятиме можливості її технологічної переробки.

Відомо, що структуроутворюючі процеси змішування твердого палива зі зв'язуючим визначаються складними фізико-хімічними явищами на границі розподілу твердої та рідкої фази в момент їх з'єднання [129, 83]. Дані процеси залежать від інтенсивності ущільнення суміші та умов контактування твердих часток, які покриті клейкою плівкою.

Таку суміш можна розглянути як дисперсну систему, де дисперсійна середа – зв'язуюче, а дисперсна фаза – тверде паливо. Для таких систем характерні специфічні процеси взаєморозташування та взаємозв'язку її окремих елементів. Базуються вони на явищах адгезії, аутогезії та когезії.

Процеси адгезійної взаємодії твердого палива та зв'язуючого матеріалу призводять до інтенсивного їх злипання. Як наслідок, в зв'язуючому матеріалі відбуваються структурно-хімічні зміни. В клейовій плівці з'являються два шари: адсорбційний (в'язкість, густина та міцність якого зменшується в залежності від віддалення від твердої поверхні) та об'ємний (за своїми властивостями не відрізняється від вихідного матеріалу)

Подальші структуроутворюючі процеси обумовлені аутогезією. Для неї характерно злипання контактуючих плівок зв'язуючого матеріалу. В залежності від того, за яким з полушарів проходить контактування, отримується та чи інша щільність склеювання.

До показників, які визначають поведінку сипучих та зв'язаних матеріалів при механічному впливі відносяться зсувні та міцнісні характеристики [130, 131]. Однак в процесі змішування фізико-механічні властивості можуть змінюватися. Це пов'язане з постійними змінами (температура, тривалість змішування тощо) в'язкісно-реологічних властивостей в'язкої складової суміші, а також її здатності липнути та бути клейкою, коли вона нанесена на поверхню наповнювача та розподілена в об'ємі та масі суміші. За таких умов важко прямими методами, які прийняті в механіці сипких матеріалів, визначити значення необхідних показників.

Тому відомостей про дослідження, які пов'язані з вивченням фізико-механічних властивостей сумішей при змішуванні твердих та в'язких матеріалів, на жаль, небагато [132].

Плинність, або рухливість, сипкучих матеріалів можна визначити не лише за допомогою параметрів, які характеризують її межу (опір зсуву), але й непрямым чином. Сутність останнього полягає в тому, що в однакових умовах визначають будь-який один показник, за допомогою якого в подальшому порівнюють властивості сипкучих матеріалів. Сили аутогезії та тертя, які перешкоджають відносному переміщенню часток, не дозволяють їм прийняти повну упаковку при насипанні «порошку». Чим більші ці сили, тим гірша плинність «порошку», тим більш пухку упаковку набувають частки у вільному насипаному стані [133, 134].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. На коксохімічних підприємствах під час виготовлення коксу щорічно утворюється велика кількість відходів та побічних продуктів, таких як: кам'яновугільні фуси, кисла смолка цеху ректифікації сирого бензолу, кисла смолка сульфатного відділення, смоли та оливи БХУ, кубові залишки МЕО, полімери бензольного відділення та ін.

2. Утворені відходи та побічні продукти, як правило, утилізується наступним чином:

- повернення в шихту;
- використання в якості дорожнього покриття;
- розробка антикорозійних захисних матеріалів на їх базі;
- отримання різних пічних і котельних палив;
- виготовлення паливних брикетів.

3. Огляд методів переробки та утилізації відходів та побічних продуктів коксохімічного виробництва показує актуальність розробки більш енергоефективної їх переробки, оскільки під час переробки та утилізації їх запропонованими методами неминуче утворення таких сполук, як діоксини, бенз(а)пирен та інші подібні ароматичні вуглеводні.

4. На нашу думку найбільш перспективним способом переробки кам'яновугільних фусів є їх газифікація, тому що це ефективний та безпечний для довкілля спосіб переробки органічних матеріалів з найбільшим ступенем перетворення органічної маси сировини в цінні продукти, шляхом введення в них додаткового твердого наповнювача.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Стандартизовані методи досліджень

Для вивчення складу та властивостей дослідної сировини (кам'яновугільні фуси, буре вугілля та шкаралупа волоського горіха) використовували стандартизовані методи [135–147].

Визначення компонентного складу коксового газу виконувалось методом газо-абсорбційного розділення та визначення об'ємної частки кожного компоненту методом абсолютного калібрування [148].

2.2. Характеристика дослідних зразків

В таблиці 2.1 наведена характеристика проб наповнювачів (шкаралупа волоського горіха та буре вугілля), а в таблиці 2.2 наведена характеристика усередненої проби кам'яновугільних фусів ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС».

Таблиця 2.1

Характеристика твердих наповнювачів

Твердий носій	Технічний аналіз, %				Елементний склад, %				Найвища теплота згоряння, МДж/кг	Нища теплота згоряння, МДж/кг
	W_t^r	A^d	S_t^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	O^{daf}_d	Q_s^{daf}	Q_i^r
Буре вугілля										
– проба № 1	9,3	8,9	4,44	61,0	68,99	5,70	0,59	20,28	28,15	22,00
– проба № 2	9,4	39,8	2,74	71,0	67,56	6,95	0,89	21,86	32,79	17,04
Шкаралупа волоського горіха	7,6	2,3	0,09	79,9	52,52	5,98	0,19	41,22	20,99	17,57

Наповнювач має розвинену поруватість 50 %, температура початку деструкції коливається в межах 120 – 320 °С [149, 150].

Характеристика усередненої проби кам'яновугільних фусів

Технічний аналіз, %				Елементний склад, % мас				Масова частка твердої фази, %	Температура застигання, °C
W^a	A^d	S_t^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	O^{daf}		
10,2	3,9	0,3	56,6	94,03	4,28	1,29	0,1	39	32

2.3 Пристрій для приготування полідисперсних систем

З метою отримання однорідної полідисперсної системи з мінімальним градієнтом концентрацій використовувався універсальний двовалковий масозмішувач з двома Z-подібними лопатями.

На рис. 2.1 наведено блок-схему пристрою для приготування полідисперсних систем. Світлина лабораторного обладнання наведена на рис. 2.2.

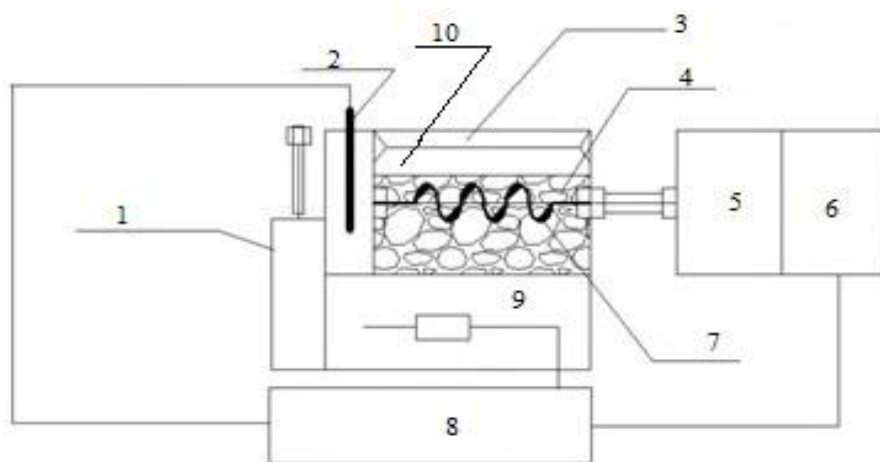


Рисунок 2.1 – Блок-схема лабораторного пристрою для приготування полідисперсних систем

1 – механізм завантаження; 2 – термопара ТХК в захисній гільзі; 3 – люк для завантаження; 4 – сировина; 5 – редуктор; 6 – електропривід; 7 – Z-подібні лопаті; 8 – блок управління та регулювання температурою; 9 – електрообігрів; 10 – реактор.

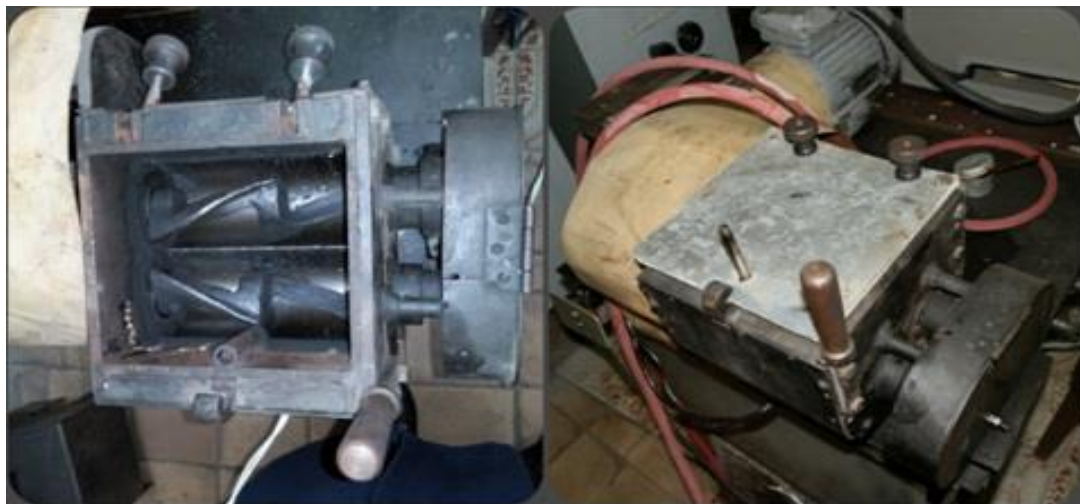


Рисунок 2.2 – Світлина лабораторного пристрою для приготування полідисперсних систем

Наповнювач та кам'яновугільні фуси зверху через завантажувальний люк 3 надходять до реактору 10, виготовленого зі сталі 50А, розігрітого до заданої температури ($50\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$), і герметично зачиняються кришкою. Ретельне і рівномірне перемішування забезпечується Z-подібними лопатями 7 спеціальної конструкції. В даний реактор можна завантажувати компоненти в будь-якому співвідношенні і будь-якої в'язкості, в тому числі і пастоподібні.

Z-подібні лопаті мають наступні конструктивні особливості:

- ротори з Z-подібними лопатями обертаються назустріч один до одного з однаковою частотою;
- частини лопаті мають різну довжину і встановлені з кутом 15° по відношенню один до одного;
- по середині частин лопаті є виїмки, які дозволяють при розмірності часток твердої фази від 3 до 5 мм перемішувати їх з в'язкою фазою. З огляду на зміщення осей Z-образних лопатей в півциліндрах, частки твердої фази менше 3 мм перетираються до $0,3\div 0,5\text{ мм}$;
- Z-подібні лопаті в двох півциліндрах встановлені асиметрично по відношенню один до одного, тобто довга частина лопаті при обертанні збігається з короткою частиною іншої лопаті, що дозволяє перемішувати

тверду і в'язку фази як у вертикальній, так і в горизонтальній частинах півциліндрів.

Z-подібні лопаті та півциліндри встановлені в литому корпусі з електричним підігрівом та гільзами для термопар.

Розвантаження апарату виконується шляхом повороту на 95° навколо осі. Обертання лопатей проводиться електроприводом від електричного двигуна потужністю 1,1 кВт через редуктор з передаточним числом 52 та додатковою шестеренчатою передачею. Таким чином в апараті в робочому режимі лопаті обертаються з частотою 30 об/хв.

Температура підігріву може змінюватися до 100°C в залежності від в'язкості і вмісту рідкої фази.

2.4. Двоступенева лабораторна установка для газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження

Газифікацію полідисперсних систем кам'яновугільного походження проводили на двоступеневій лабораторній установці, блок-схема якої представлена на рис. 2.3, а світлина – на рис. 2.4.

Підготовлений матеріал завантажувався у перфорований стакан 1, який було розміщено в піч 2, нагріту до температури $400\text{--}500^\circ\text{C}$. Це значення підтримували за допомогою блоку управління 7. До печі компресором 8 подавали також окиснювач – повітря. Утворена при деструкції парогазоподібна суміш прямувала на конверсію до нижньої частини електроконвертору 3 нагрітої до високих температур ($800\text{--}1000^\circ\text{C}$). Фіксування і контроль температури підтримували через блок управління 6.

Електроконвертор 3 є циліндричною вертикальною піччю, стінки якої виконані з корунду, закритого металевим кожухом. Зону нагріву створює пара графітових електродів 11 з водяним охолодженням 5. В середині електроконвертора по висоті на сітчастій діафрагмі 13 завантажена вуглецева насадка 4, в якості якої використовували кам'яновугільний кокс. Електронагрів здійснюється при подачі електричного струму до графітових

електродів. Під час експерименту вуглецева насадка (кам'яновугільний кокс) знаходилась в розпеченому стані (рис. 2.5).

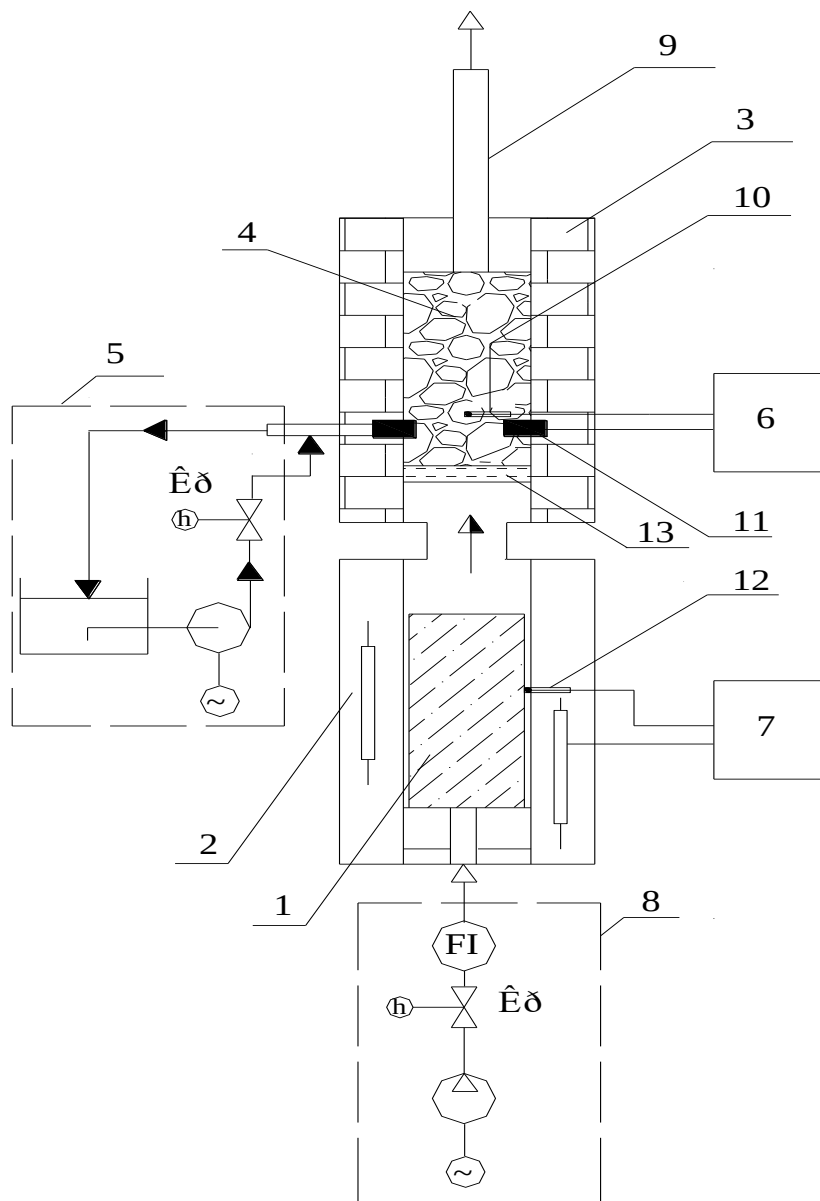


Рисунок 2.3 – Технологічна схема двоступеневої лабораторної установки для газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження

1 – перфорований стакан; 2 – піч; 3 – електроконвертор; 4 – вуглецева насадка; 5 – блок водяного охолодження; 6 – блок управління електроконвертором; 7 – блок управління печі; 8 – блок подачі окиснювача; 9 – патрубок для відбору газу; 10 – термопара ТХА; 11 – графітові електроди;

12 – термopapa ТХК; 13 – сiтчаста дiафрагма; Кр – регулюючий кран; FІ – витратомiр.



Рисунок 2.4 – Свiтлина двоступеневої лабораторної установки для газифiкацiї полiдисперсних систем кам'яновугiльного походження

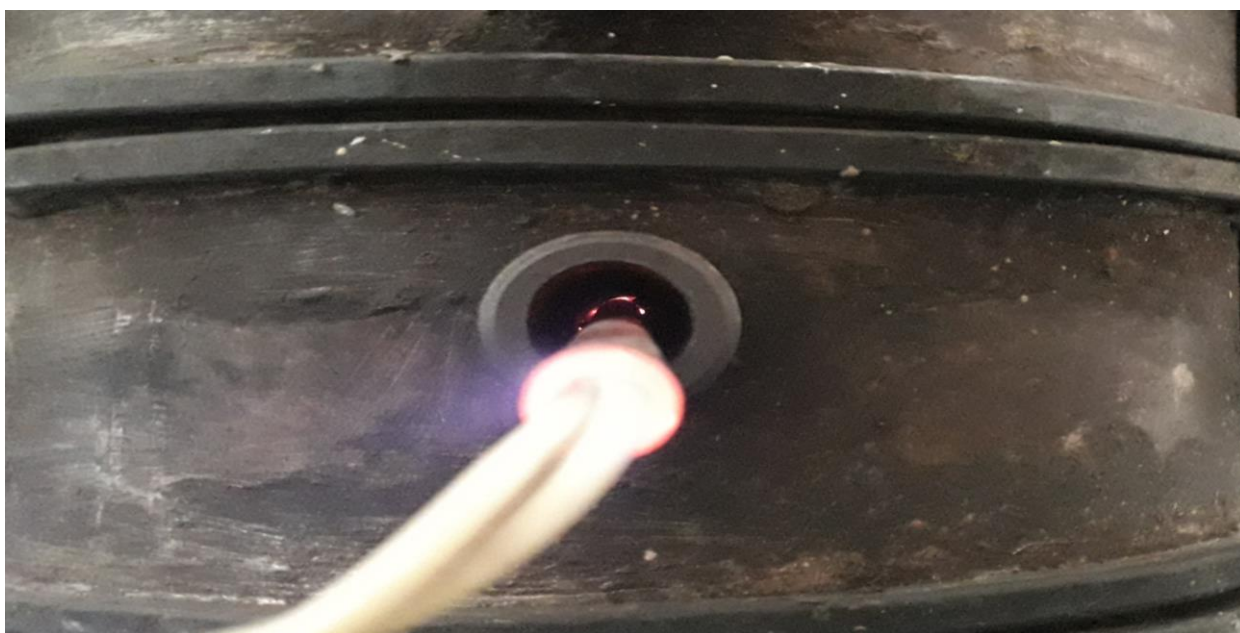


Рисунок 2.5 – Свiтлина розпеченої вуглецевої насадки в електроконверторi

Температура регулювалась подачею струму до електродів. У місцях засипу вуглецевої насадки утворювалися мікродугові розряди (рис 2.6), температура в яких може сягати 2500 °С [151]. Використання кварцевого чохла для термопари дозволило закарбувати на фото вище зазначені явища. У верхній частині електроконвертора передбачений патрубок 9 для відбору проб утвореного газу. Можливість використання електричної конверсії для зміни складу і властивостей парогазових продуктів термохімічної переробки твердих палив базується на результатах низки робіт [152–155].

Отриманий газ відбирався спеціальним пробовідбірником, після чого проводився його аналіз на вміст таких компонентів, як H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 та C_2H_6 за допомогою газового хроматографа.

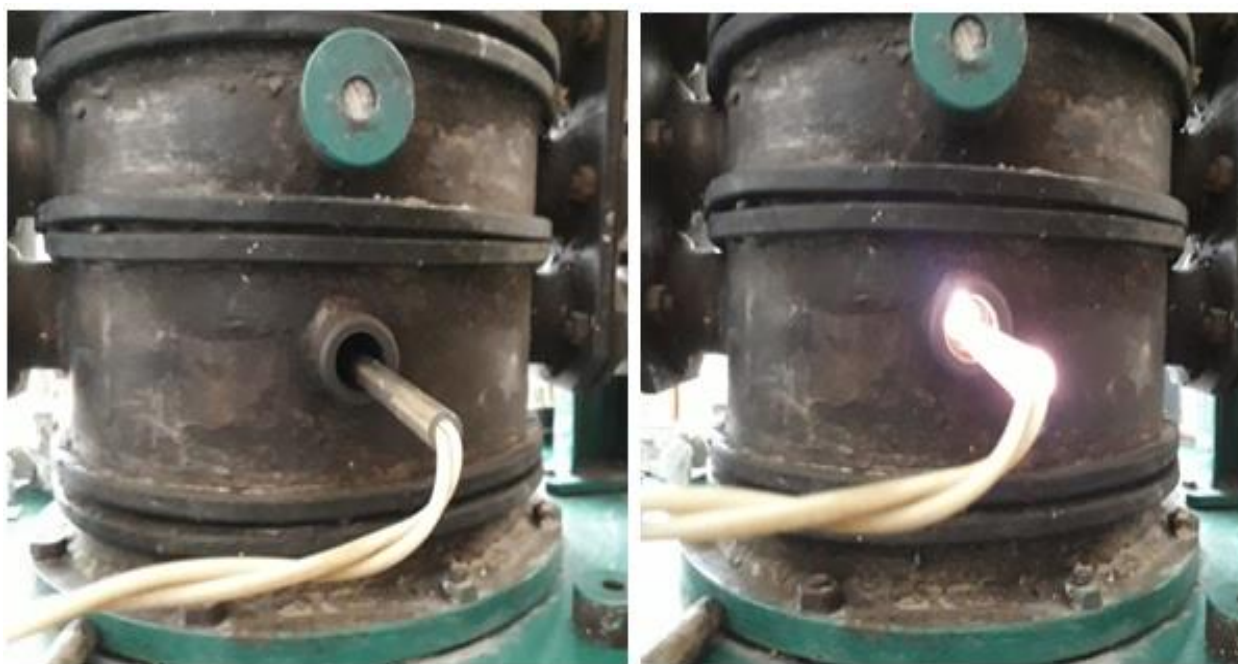


Рисунок 2.6 – Світлина електроконвертору: а) в не робочому стані; б) в робочому стані.

Для проведення досліджень з визначення оптимального розміру коксу, який використовувався як вуглецева насадка електроконвертора, було взято зразок доменного коксу ПрАТ «ДКХЗ», якісні показники якого наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Показники якості зразку доменного коксу ПрАТ «ДХКЗ»

Технічний аналіз, %				Механічна міцність, %		Показники «Nippon Steel», %	
W_t^r	A^d	S_t^d	V^{daf}	M_{25}	M_{10}	CRI	CSR
5,1	11,6	0,45	0,6	85,8	7,8	34,0	50,0

Промисловий кокс було подрібнено на класи крупності 3–6, 6–10 та 10–13 мм для вибору оптимального розміру вуглецевої насадки електроконвертору з точки зору витрат електроенергії. У табл. 2.4 наведені значення середнього діаметру ($d_{сep}$), сумарної площі засипу (S) та насипної густини (BD) різних класів коксу. Сумарну площу для кожного класу визначали згідно [156].

Таблиця 2.4

Характеристики класів коксу

№	Клас, мм	Середній діаметр, $d_{сep}$, мм	Сумарна площа засипу, S , м ²	Насипна густина, BD , кг/м ³
1	3–6	4,5	0,387	462,6
2	6–10	8,0	0,212	450,6
3	10–13	11,5	0,14	427,5

Аналізуючи наведені в таблиці 2.4 характеристики класів коксу можна зробити висновок, що з підвищенням крупності зерен відбувається і підвищення середнього діаметру, а також зниження сумарної площі та насипної густини зерен коксу.

Під час дослідів визначалась необхідна кількість електроенергії для нагріву вуглецевої насадки від температури оточуючого середовища до 1000 °С впродовж 3 хвилин. Визначено, що споживна потужність для нагріву [157].

- 1) вуглецевої насадки класу 3–6 мм $P = 2,4$ кВт;

2) вуглецевої насадки класу 6–10 мм $P = 2,3$ кВт;

3) вуглецевої насадки класу 10–13 мм $P = 2,0$ кВт.

На підставі отриманих даних були визначені графічні залежності (рис. 2.7–2.9) споживної потужності від середнього діаметру ($d_{\text{сер}}$), площі (S) та насипної густини (BD) вуглецевої насадки.

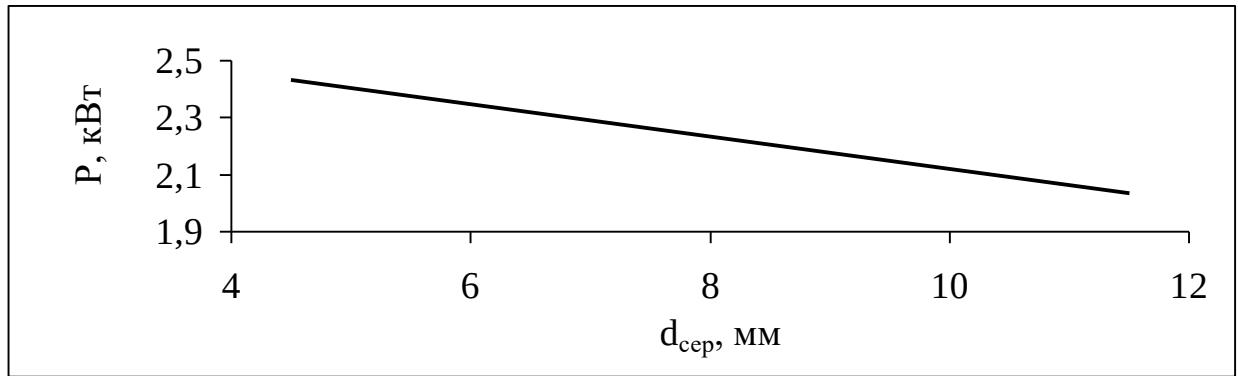


Рисунок 2.7 – Графічна залежність споживної потужності від середнього діаметру зерен коксу

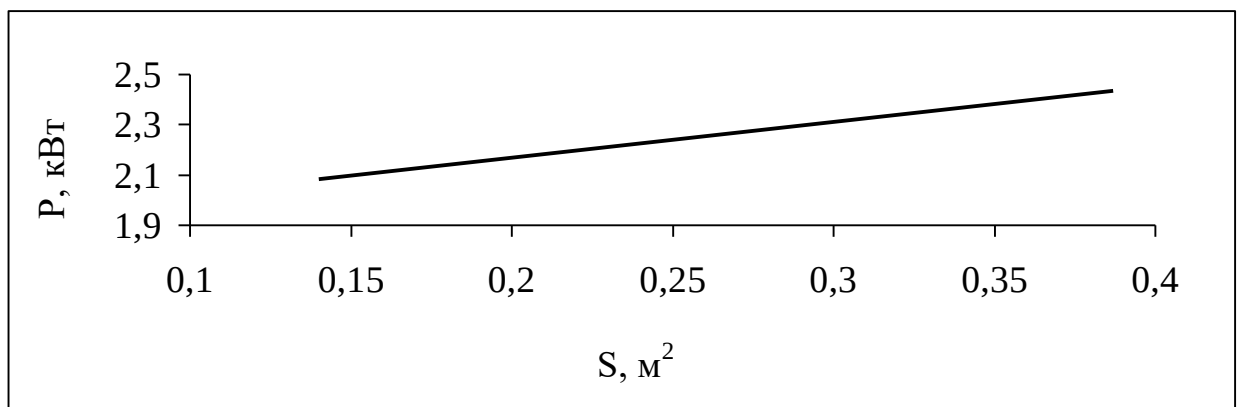


Рисунок 2.8 – Графічна залежність споживної потужності від площі зерен коксу

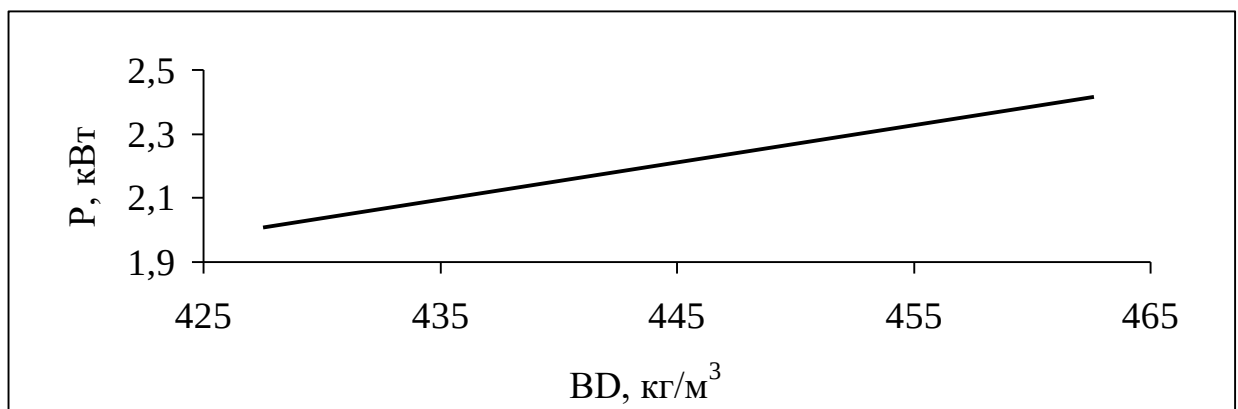


Рисунок 2.9 – Графічна залежність споживної потужності від насипної густини зерен коксу

З отриманих графічних залежностей можна побачити, що чим більше крупність зерен коксу та чим менша площа зерен коксу і його насипна густина, тим менше витрати електроенергії потрібно [158].

В таблиці 2.5 представлені розроблені рівняння, які характеризують залежності споживної потужності від середнього розміру (2.2), площі (2.3) та насипної густини зерен коксу (2.4), а також коефіцієнти кореляції та детермінації.

Таблиця 2.5

Розроблені рівняння та їх статистична оцінка¹

№	Вид рівняння	Статистична оцінка	
		r	R ²
(2.1)	$P = -0,0571 \cdot d_{сер} + 2,6905$	0,9608	0,9231
(2.2)	$P = 1,4243 \cdot S + 1,8825$	0,8692	0,7554
(2.3)	$P = 0,0116 \cdot BD - 2,955$	0,9949	0,9899

¹ r – коефіцієнт кореляції; R² – коефіцієнт детермінації

З отриманих даних можна зробити висновок, що у якості вуглецевої насадки краще використовувати кокс крупністю 10–13 мм оскільки для його розігріву необхідно менше електроенергії та при нагріванні не спостерігаються великі коливання напруги, як при нагріванні класів меншої крупності [159, 160].

З метою визначення витрати вуглеводневої насадки електроконвертору (коксу) під час проходження крізь її шар парогазоподібних продуктів, було визначено матеріальний баланс газифікації ПДС, на прикладі Ш+КФ, при таких умовах:

- маса наважки 100 г;
- температура піролізної печі 500°C;
- температура електроконвертора 1000°C;
- витрата окиснювача 0,002 м³/хв;
- тривалість проведення експерименту 20 хв.

Дослідження проводили згідно зазначених умов у підрозділі 2.4 Матеріальний баланс представлено в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6

Матеріальний баланс двоступеневої лабораторної установки
при газифікації Ш+КФ

Показник	Маса, г	вміст, %
1. Прихід:		
– Ш+КФ	100,00	18,1
– повітря	103,44	18,7
– кокс	350,00	63,2
Σ	553,44	100
2. Витрата		
– твердий залишок	12,97	2,4
– газоподібні продукти	190,97	34,5
– кокс	349,50	63,1
Σ	553,44	100

З отриманих даних видно, що у конверсії приймає участь незначна кількість коксу, а саме 0,014 % від загальної її наважки, або 0,575 % від маси конвертованої сировини.

2.5. Аналіз газу та сконденсованих продуктів

Для визначення складу газу, отриманого з двоступеневої лабораторної установки для газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження, відібраного спеціальним пробовідбірником (газова піпетка), проводився його аналіз з використанням газового хроматографу «Кристал–2000» (колонки з носіями «Цеоліт СаА» та «Полісорб–1», в якості газу-носія застосовувався гелій) методом газоадсорбційного розділення компонентів і визначення об'ємної частки складників методом абсолютного калібрування [148].

Принцип роботи газового хроматографа «Кристалл–2000» (рис. 2.10) полягає в наступному: вихідна речовина розчиняється в рідкому або

газоподібному носії і подається на сорбент, в якості якого використовується тверде пористе тіло або рідка плівка, нанесена на нього. Сорбат разом з носієм пересуваються вздовж нерухомої фази і взаємодіють з нею з різною швидкістю. Внаслідок фізичних і фізико-хімічних процесів (наприклад, адсорбції), компоненти суміші утримуються різними шарами сорбенту або залишають хроматограф разом з рухомою фазою. В результаті проба поділяється на складові, а аналіз швидкості їх виходу з приладу дозволяє встановити точний якісний і кількісний склад. На рис. 2.11 представлена світлина газового хроматографа «Кристалл-2000».

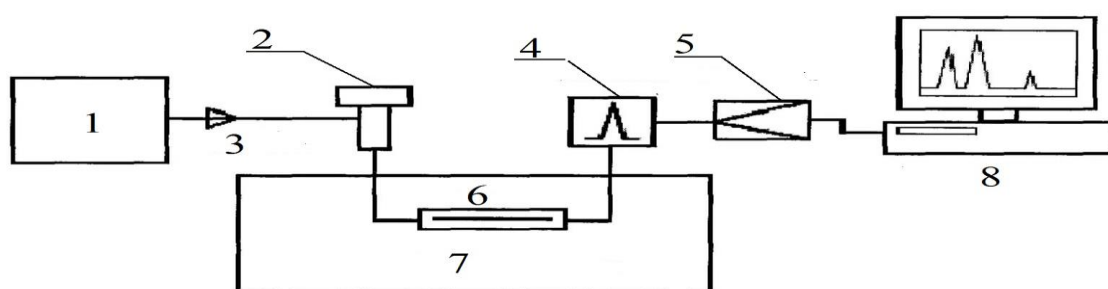


Рисунок 2.10 – Блок-схема роботи газового хроматографа «Кристалл-2000»

1 – блок електронного управління газовими потоками; 2 – пристрій вводу; 3 – лінія подачі газу-носія; 4 – детектор; 5 – підсилювач та аналогово-цифровий перетворювач; 6 – колонка; 7 – термостат хроматографу; 8 – реєструючий пристрій.



Рисунок 2.11 – Світлина газового хроматографа «Кристалл-2000»

Колонки в хроматографі встановлюються паралельно. Досліджуваний газ вводиться до першої колонки «СаА» та першого детектору теплопровідності, дозуючий кран переключається для відбору нової проби газу, яка вводиться до другої колонки з «Полісорб-1» та до другого детектору теплопровідності.

Умови проведення досліду: температури термостату колонок, випарника, детектора – 50 °С; витрата газу-носія – 60 см³/хв.; об'єм проби, що вводиться, – 0,125 см³.

Для збільшення роздільної здатності колонок перед краном-дозатором встановлені поглинальні патрони з цеолітом та ангідроном. Для розшифрування хроматограми та визначення вмісту окремих компонентів використовували показники абсолютного часу утримання компоненту, наведеного в табл. 2.7 та 2.8 для колонок з «Цеоліт СаА» та «Полісорб-1» відповідно.

Таблиця 2.7

Час утримання компонентів на колонці з «Цеоліт СаА»

Основні компоненти	Час утримання, τ , хв.
H ₂	0,93
O ₂	1,00
N ₂	1,11
CH ₄	1,26
CO	1,57

Таблиця 2.8

Відносний час утримання компонентів на колонці з «Полісорб-1»

Основні компоненти	Відносний час утримання, τ , хв
CO ₂	0,30
C ₂ H ₄	0,47
C ₂ H ₆	0,62

Склад сконденсованих пароподібних продуктів, які утворюються в печі під час досліджень, було визначено з використанням газового хроматографу маспектрометру Shimadzu GCMS–QP2020 (рис. 2. 12).

Технічні умови хроматографування:

- колонка – довжина 30 м;
- внутрішній діаметр – 0,25 мм;
- товщина нерухомої фази 0,25 мкм;
- тип фази HP-5;
- початкова температура колонки – 60 °С;
- початкова ізотерма – 1 хв;
- швидкість нагріву – 20 °С/хв;
- кінцева температура колонки – 260 °С;
- тривалість аналізу – 40 хв.;
- об'єм проби – 1 мкл;
- поділ потоку – 1 : 2;
- спосіб іонізації – електронним ударом;
- режим сканування – за повним іонним струмом (TIC).

При ідентифікації піків використовувалися спектральні бібліотеки NIST 17 та Wiley (11th Edition).



Рисунок 2.12 – Світлина газового хроматографу маспектрометру Shimadzu GCMS–QP2020

Принцип роботи газового хроматографа маспектрометру Shimadzu GCMS–QP2020 подібний до принципу роботи газового хроматографа «Кристалл–2000», за відміною принципу детектування. У методі хроматомаспектрометрії використовується селективне детектування з отриманням маспектрів окремих компонентів, які ідентифікуються з використанням спектральних бібліотек.

2.6 Визначення фізичних властивостей полідисперсних систем

За допомогою апарату [161] були визначенні насипна густина (BD) індивідуальних зразків та ПДС та час їх висипання (τ) з бункеру.

На рис. 2.13 представлено апарат та його складові із зазначенням розмірів. Апарат виготовлено з білої жерсті товщею 0,5 мм. Складається апарат з бункеру 1 для наважки дослідного зразку – циліндру, що має внизу звуження із затвором 3. Бункер встановлено на 3-х ніжках. Під бункером розміщено приймач 2 – посуд циліндричної форми. Конструкція розміщена на залізному листі 5. Бункер заповнюється дослідним зразком за допомогою совка 4.

Проведення дослідження: заповнювали бункер дослідним зразком. Потім під нижнім отвором бункеру встановлювали приймач, різким рухом виймали затвор. Контролювали, щоб вийшов весь дослідний зразок. У разі зависання матеріалу застосовували скляну або порцелянову паличку, не допускаючи виходу її за межі спускного отвору. Надлишок матеріалу в приймачі обережно прибирали за допомогою металевої лінійки так, щоб наважка була врівень з краями приймача. Після визначали масу наважки в приймачі та знаючи об'єм останнього, розраховували насипну густина. За кінцевий результат приймали середнє арифметичне двох паралельних значень.

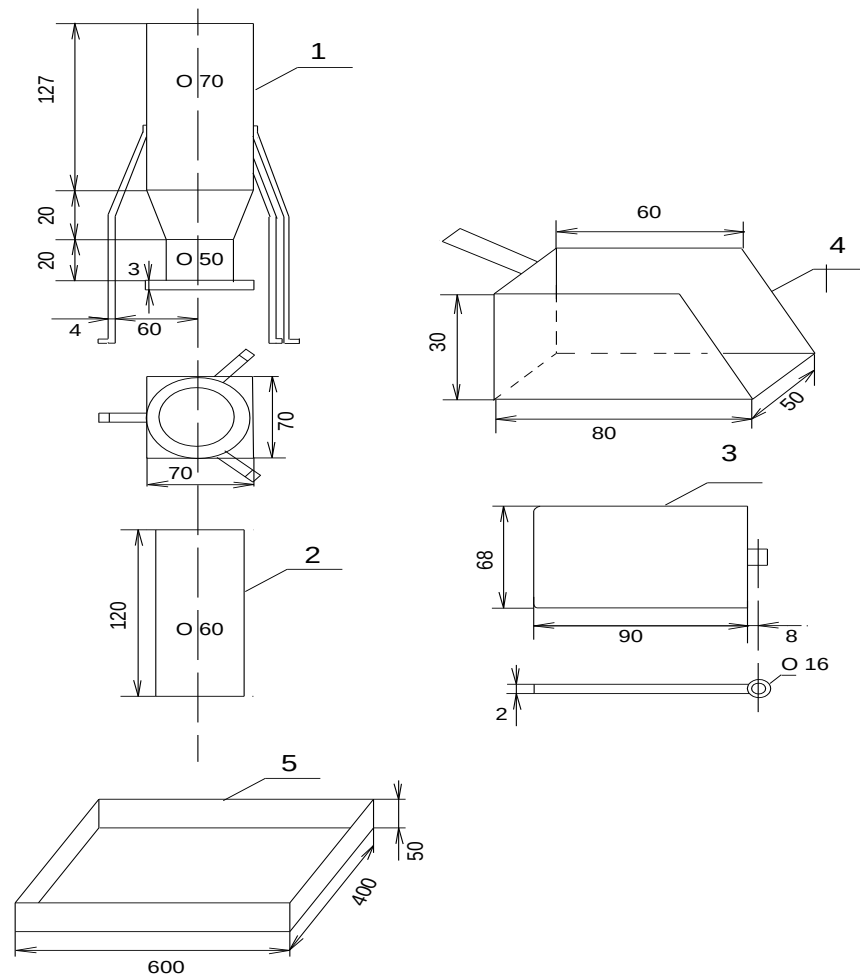


Рисунок 2.13 – Лабораторний апарат для визначення насипної густини
1 – бункер; 2 – циліндр для досліджуваного матеріалу; 3 – рухомий затвор;
4 – совок; 5 – лист.

Також було визначено кут природного укосу ϕ , бо, як відомо, чим вища сипкучість матеріалу, тим менший його кут природного укосу [162]. Оскільки дослідний матеріал мав крупнозернистий склад, для визначення кута природного укосу дослідних зразків застосовували апарат, зображений на рис.2.14 [163].

Прилад складається з воронки 1, порожнистого циліндра 2 (діаметр 100 мм, висота 300 мм), рухливої планки 3, горизонтальної основи зі штативом 4, який здатний переміщуватись в вертикальній та горизонтальній площях.

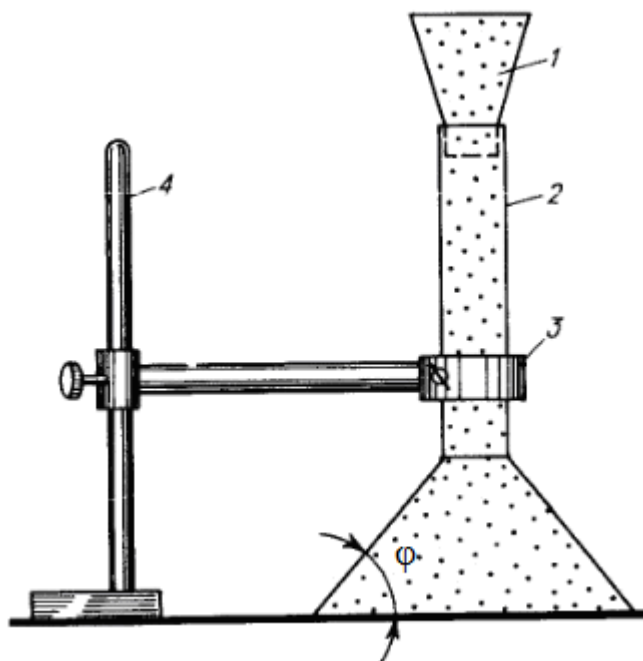


Рисунок 2.14 – Лабораторний апарат для визначення кута природного укосу

1 – воронка; 2 – порожнистий циліндр; 3 – рухлива планка; 4 – штатив з основою.

На основі прибору наносили концентричні кола діаметром від 100 до 500 мм кожні 10 мм та на штатив наносили відмітки кожні 10 мм. Під час досліду пустий циліндр торцевою стороною розташовували в центрі основи, після чого засипали дослідний матеріал. При повільному підйомі циліндра вгору дослідний матеріал висипався на горизонтальну основу та набував форму конуса.

Значення кута природного укосу φ розраховували за формулою (2.4):

$$\varphi = \arctg \frac{h_k}{D/2} \quad (2.4)$$

де h_k – висота утвореного конуса, мм; D – діаметр основи утвореного конуса, мм.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Визначено комплекс стандартизованих методів для дослідження показників якості кам'яновугільних фусів, бурого вугілля та шкаралупи волоського горіха.

2. Наведена необхідна характеристика дослідного обладнання, а саме:

- універсального двовалкового масозмішувача з двома Z-подібними лопатями;
- двоступеневої лабораторної установки для газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження;
- газового хроматографу «Кристалл–2000» для визначення складу отриманих газоподібних продуктів;
- газового хроматографу-масспектрометру Shimadzu GCMS–QP2020 для визначення складу отриманих сконденсованих продуктів;
- апарат для визначення насипної густини (BD) полідисперсних систем та індивідуальних зразків та часу їх висипання (τ) з бункеру;
- лабораторний апарат для визначення кута природного укосу (ϕ) полідисперсних систем та індивідуальних зразків.

3. Встановлено, що з точки зору витрати електроенергії, оптимальний розмір вуглецевої насадки для електроконвертору становить 10–13 мм. Визначено, що витрата вуглецевої насадки (коксу) в процесі газифікації Ш+КФ становить 0,014 % від загальної її наважки, або 0,575 % від маси конвертованої сировини.

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБКА СПОСОБУ ПРИГОТУВАННЯ ПОЛІДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ГАЗИФІКАЦІЇ

З огляду на теоретичні висновки, зроблені у розділі 1, для підтвердження висунутої гіпотези, на прикладі кам'яновугільних фусів, ми виконали дослідження по переведенню фізико-хімічної природи цього матеріалу до стану полідисперсної системи відповідно до висунутої нами теорії щодо наповнювачів двох типів. Слід зазначити, що виходячи з природи твердої фази, що міститься власне у кам'яновугільних фусах (частинки вугілля із деяким додатком частинок коксу та напівкоксу), дисперсна фаза кам'яновугільних фусів займає проміжне становище між дрібним спорідненим до дисперсної фази наповнювачем та більш крупним і інертним до неї. Це дещо полегшує наші дослідження і робить їх результат більш показним.

В якості наповнювача 1 типу ми обрали буре вугілля, що за своєю природою характеризується достатнім ступенем спорідненості до рідкої фази кам'яновугільних фусів і має низьку механічну міцність, що в умовах нашого експерименту сприятиме рівномірному розповсюдженню дрібних частинок у дисперсійному середовищі бо дозволяє об'єднати в одному процесі стадії подрібнення і перемішування.

В якості наповнювача 2 типу, що має надати полідисперсній системі крихкості, ми обрали шкаралупу волоського горіха, що має високу механічну міцність (виключає подрібнення в процесі перемішування), досить гладку поверхню, що сприяє низькому ступеню фізико-хімічної взаємодії з рідким дисперсійним середовищем і за своєю природою.

Метою досліджень є визначення оптимального вмісту кам'яновугільних фусів в суміші з наповнювачем та вплив кількості кам'яновугільних фусів на фізичні властивості ПДС (гранулометричний склад, час висипання з бункеру, кут природного укосу, насипна густина).

Приготування об'єктів дослідження до газифікації, а саме ПДС: шкаралупа волоського горіха з кам'яновугільними фусами (Ш+КФ) та бурого вугілля №1 або №2 з кам'яновугільними фусами (БВ1+КФ або БВ2+КФ) було проведено за допомогою універсального двовалкового масозмішувача з двома Z-подібними лопатями, схема та принцип роботи якого розкриті у розділі 2.

Першим етапом дослідження було визначення оптимального масового співвідношення наповнювача та кам'яновугільних фусів в ПДС для отримання сипкучої, транспортабельної суміші, яка не буде злежуватися, налипати до транспортуючих агрегатів та їх деталей при завантаженні [164].

Для досліджень в якості наповнювача було обрано шкаралупу волоського горіха та пробу № 2 бурого вугілля, характеристики яких наведені в розділі 2.

Дослідження виконувались наступним чином: наважку з певним масовим вмістом наповнювача, який попередньо було подрібнено до 100 % вмісту класу 3–5 мм, та кам'яновугільні фуси завантажували крізь люк в реактор. Температура суміші у масозмішувачі під час дослідів становила 20 та 60 °С. Обігрів застосовувався для більш ретельного перемішування коксохімічного побічного продукту з наповнювачем. Герметично закривали реактор та включали електродвигун, який за допомогою редуктора обертає Z-образні лопаті. Витримували 10 хв, після чого розвантажували та визначали масу отриманої ПДС після дослідів, а також масу, яка налипла на частини пристрою (ЗМ – залипла маса) [165]. Таким чином було приготовлено ПДС шкаралупи волоського горіха (Ш) та бурого вугілля № 2 (БВ2) з різним масовим вмістом кам'яновугільних фусів (КФ).

На підставі отриманих даних були побудовані графічні залежності кількості залиплої маси ($ЗМ_{20}$ та $ЗМ_{60}$) від вмісту кам'яновугільних фусів у ПДС Ш+КФ та БВ2+КФ за 20 °С та 60 °С (рис. 3.1 та 3.2) і розроблено математичні залежності (табл. 3.1, рівняння (3.1)–(3.4)), які задовільно описують ці дані.

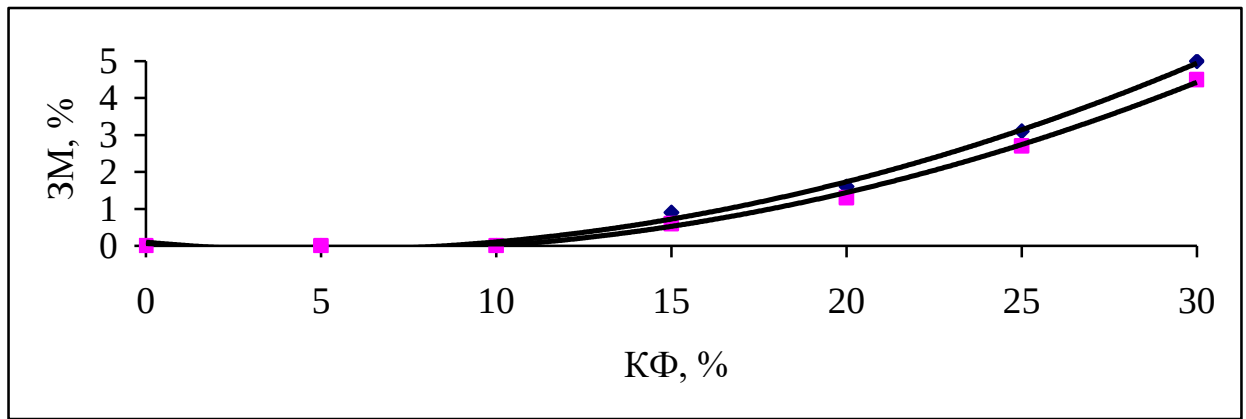


Рисунок 3.1 – Графічна залежність кількості залиплої маси від вмісту кам'яновугільних фусів в ПДС Ш+КФ за 20 °C (—◆—) та 60 °C(—■—)

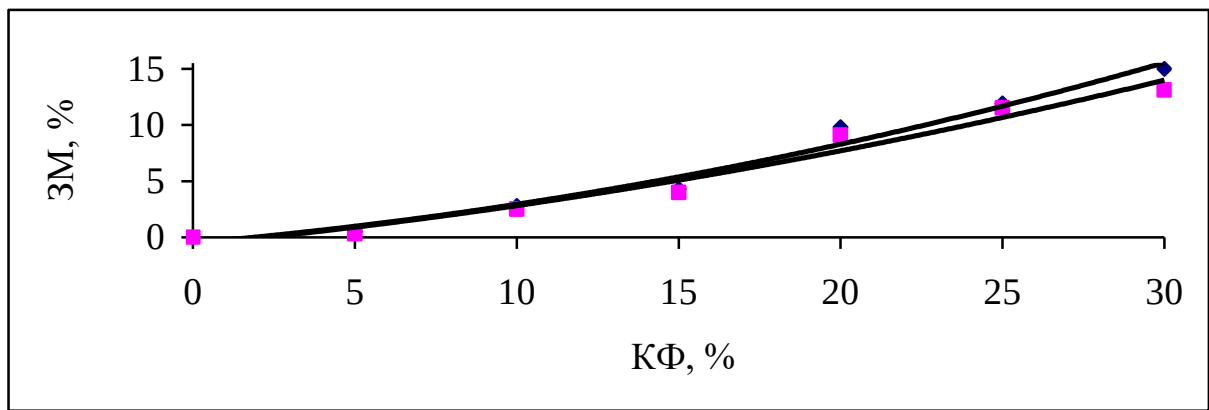


Рисунок 3.2 – Графічна залежність кількості залиплої маси від вмісту кам'яновугільних фусів в ПДС БВ2+КФ за 20 °C (—◆—) та 60 °C(—■—)

Таблиця 3.1

Математичні рівняння та їх статистична оцінка

№	ПДС	Вид рівняння	Статистична оцінка	
			r	R ²
(3.1)	Ш+КФ	$ЗМ_{20} = 0,0079 \cdot КФ^2 - 0,0743 \cdot КФ + 0,0595$	0,998	0,9962
(3.2)		$ЗМ_{60} = 0,0077 \cdot КФ^2 - 0,0871 \cdot КФ + 0,1$	0,998	0,9965
(3.3)	БВ2+КФ	$ЗМ_{20} = 0,0095 \cdot КФ^2 + 0,2486 \cdot КФ - 0,4952$	0,99	0,9795
(3.4)		$ЗМ_{60} = 0,007 \cdot КФ^2 + 0,2779 \cdot КФ - 0,657$	0,984	0,9684

Для того, щоб кількість залиплої маси не перевищувала 5 % від загальної суміші, необхідно додавати до шкаралупи волоського горіху не більше 30 % кам'яновугільних фусів, а до бурого вугілля не більше 15 % кам'яновугільних фусів.

На рис. 3.3 наведені світлини з закарбованими залиплими масами досліджених сумішей на лопаті реактора.



а)



б)

Рисунок 3.3 – Світлина лопатей реактора з залиплою масою після приготування ПДС: а) Ш+КФ; б) БВ2+КФ

Після приготування ПДС у масозмішувачі було визначено їх гранулометричний склад за такими класами: >3 мм; 3–2 мм; 2–1 мм; <1 мм. Результати наведено у табл. 3.2 для ПДС Ш+КФ та у табл. 3.3 для ПДС БВ2+КФ. На рис. 3.4 та 3.5 наведено графічні залежності зміни середнього діаметру $d_{\text{сер}}$ досліджених ПДС від вмісту в них кам'яновугільних фусів за 20 та 60 °С для Ш+КФ та БВ2+КФ відповідно.

Таблиця 3.2

Гранулометричний склад Ш+КФ після масозмішувача

Гранулометричний склад, %	КФ, %							
	20 °С				60 °С			
	5	10	15	20	5	10	15	20
>3	90,6	93,80	96,85	96,31	93,0	96,62	98,12	99,70
3–2	7,70	4,50	2,72	3,11	5,50	3,00	1,63	0,27
2–1	1,60	1,54	0,60	0,55	1,40	0,35	0,25	0,03
<1	0,10	0,16	0,10	0,03	0,10	0,03	-	-
$d_{\text{сер}}$, мм	3,85	3,88	3,95	3,94	3,86	3,94	3,97	4,0

Таблиця 3.3

Гранулометричний склад БВ2+КФ після масозмішувача

Гранулометричний склад, %	КФ, %							
	20 °С				60 °С			
	5	10	15	20	5	10	15	20
>3	20,13	25,06	30,83	36,00	6,80	9,60	18,40	33,11
3–2	21,47	26,53	23,96	21,30	15,70	15,30	16,20	18,69
2–1	27,25	25,58	24,80	24,20	36,00	34,10	32,80	29,00
<1	31,15	22,83	20,68	18,50	41,50	41,00	32,60	19,20
$d_{\text{сер}}$, мм	1,91	2,16	2,31	2,43	1,14	1,48	1,8	2,32

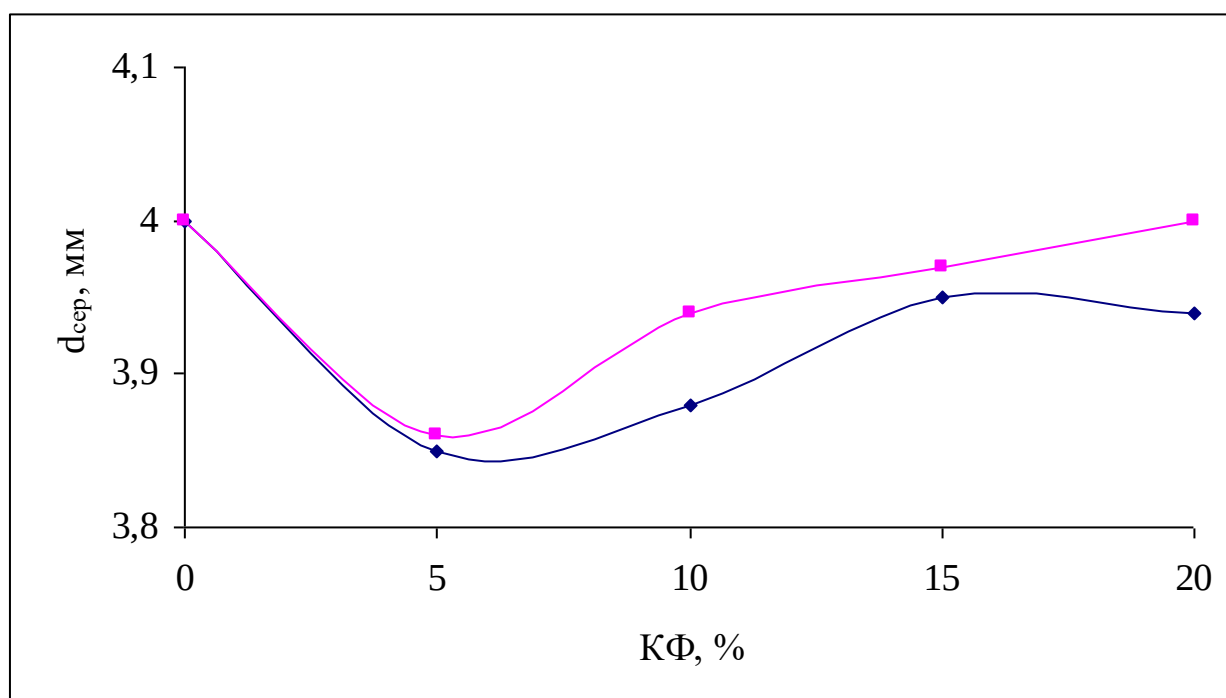


Рисунок 3.4 – Графічна залежність зміни середнього діаметру $d_{\text{сер}}$ наповнювача від вмісту кам'яновугільних фусів у Ш+КФ 20 °C (—◆—) та 60 °C (—■—)

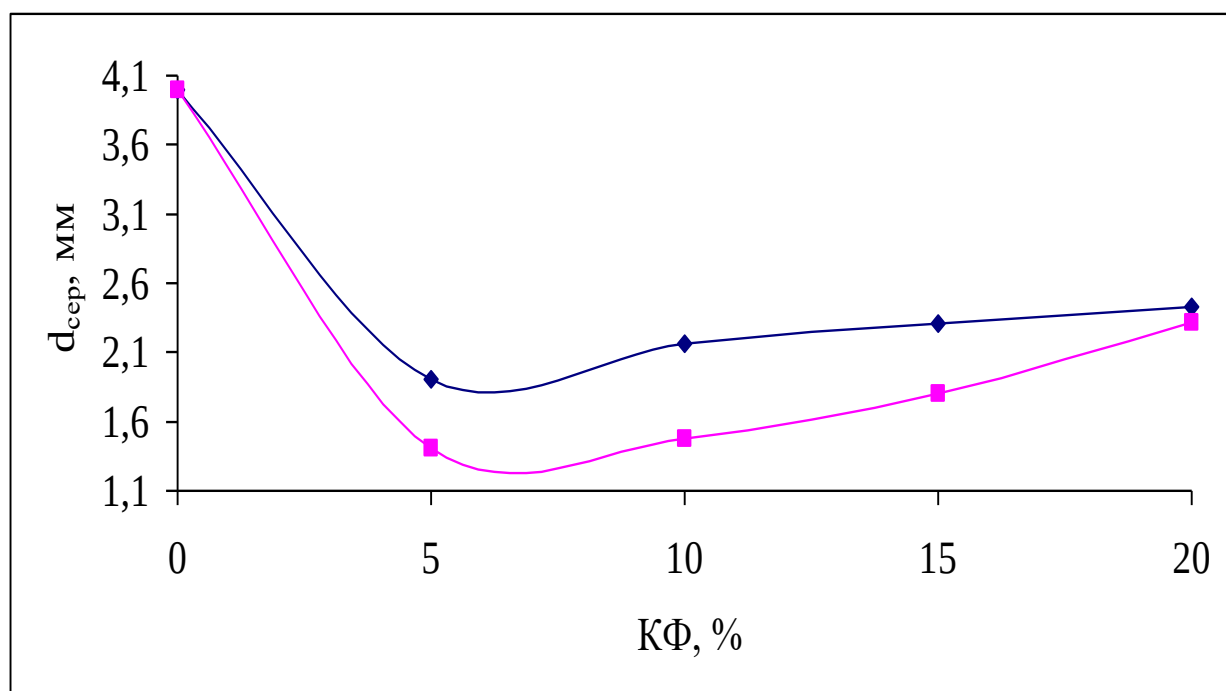


Рисунок 3.5 – Графічна залежність зміни середнього діаметру $d_{\text{сер}}$ наповнювача від вмісту кам'яновугільних фусів у БВ2+КФ за 20 °C (—◆—) та 60 °C (—■—)

З отриманих даних можна побачити, що:

- збільшення вмісту кам'яновугільних фусів у ПДС призведе до зростання середнього діаметру часток, тобто відбувається їх агломерація (рис. 3.6);
- шкаралупа волоського горіха більш стійка до механічного впливу порівняно з бурим вугіллям. Це підтверджується значно більшим вмістом класу <1 мм у БВ2+КФ (18,50–41,50 %), порівняно з Ш+КФ (0,03–0,16 %);
- температура суттєво не впливає на зміну гранулометричного складу ПДС при їх змішуванні.



Рисунок 3.6 – Світлина ПДС бурого вугілля №2 з кам'яновугільними фусами

Далі визначали насипну густину (BD) індивідуальних зразків та ПДС, час їх висипання (τ) з бункеру, а також кут природного укосу ϕ [156, 157]. На рис. 3.7–3.8 наведені графічні залежності впливу кількості кам'яновугільних фусів у Ш+КФ та БВ2+КФ на ці показники.

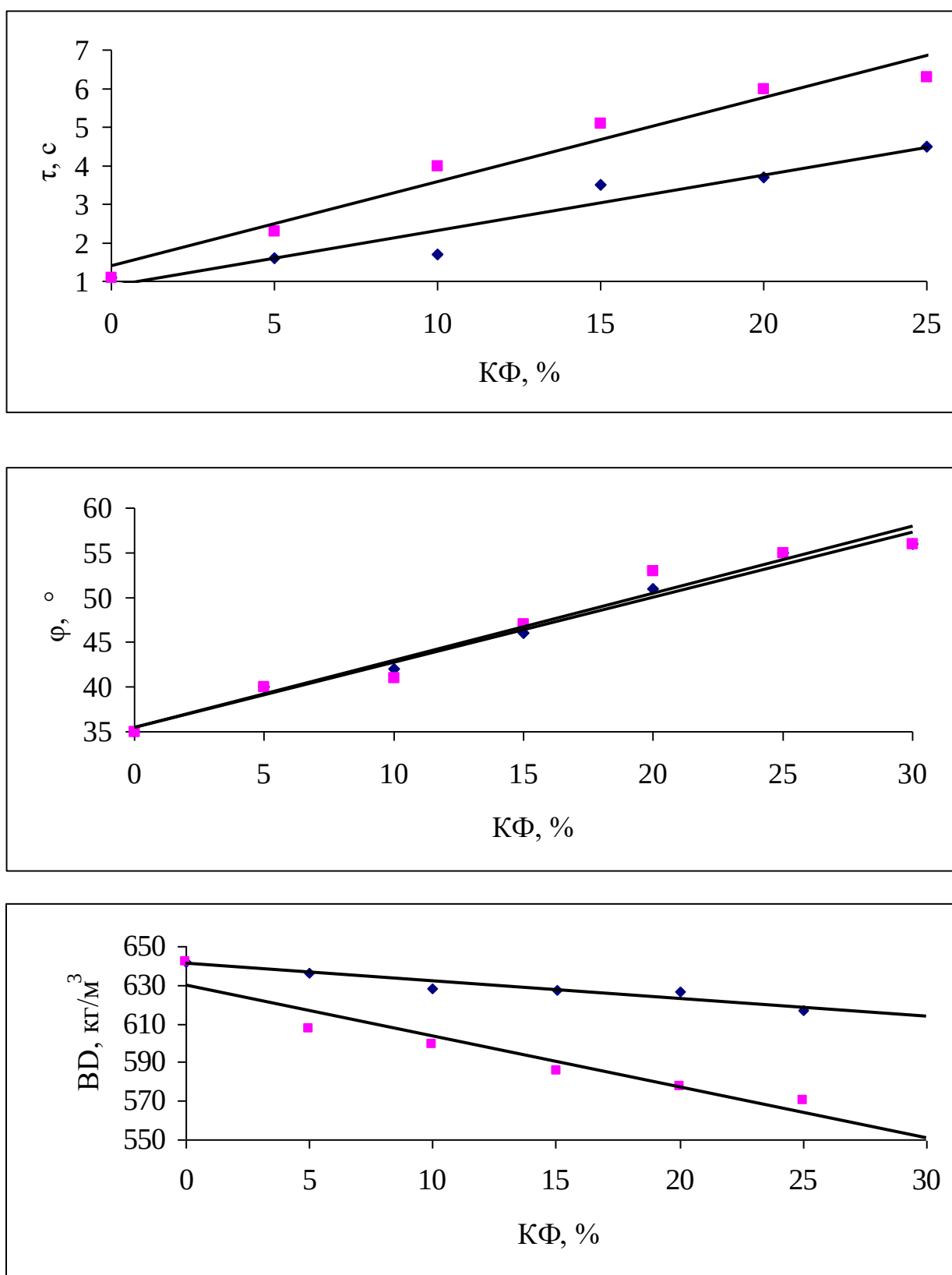


Рисунок 3.7 – Графічна залежність часу висипання τ , кута природного укосу φ та насипної густини BD для Ш+КФ від вмісту кам'яновугільних фусів, які отриманні за 20 °C (—◆—) та 60 °C (—■—)

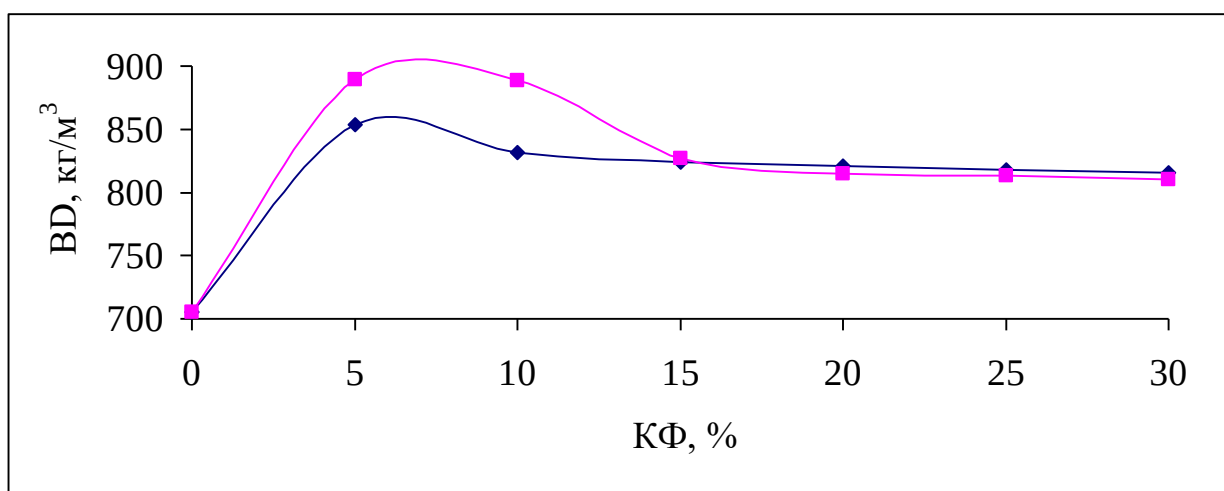
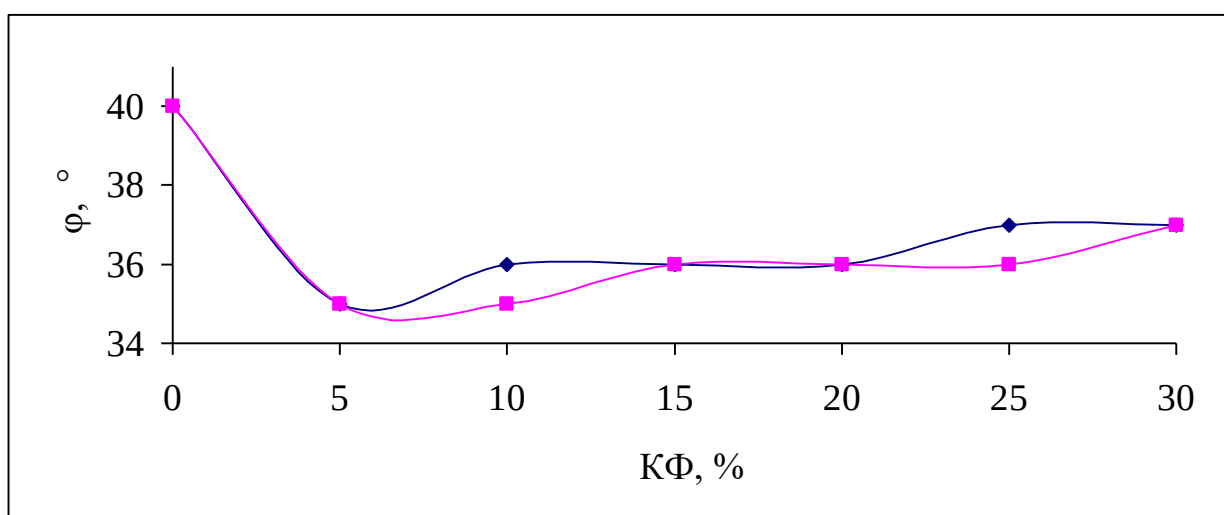
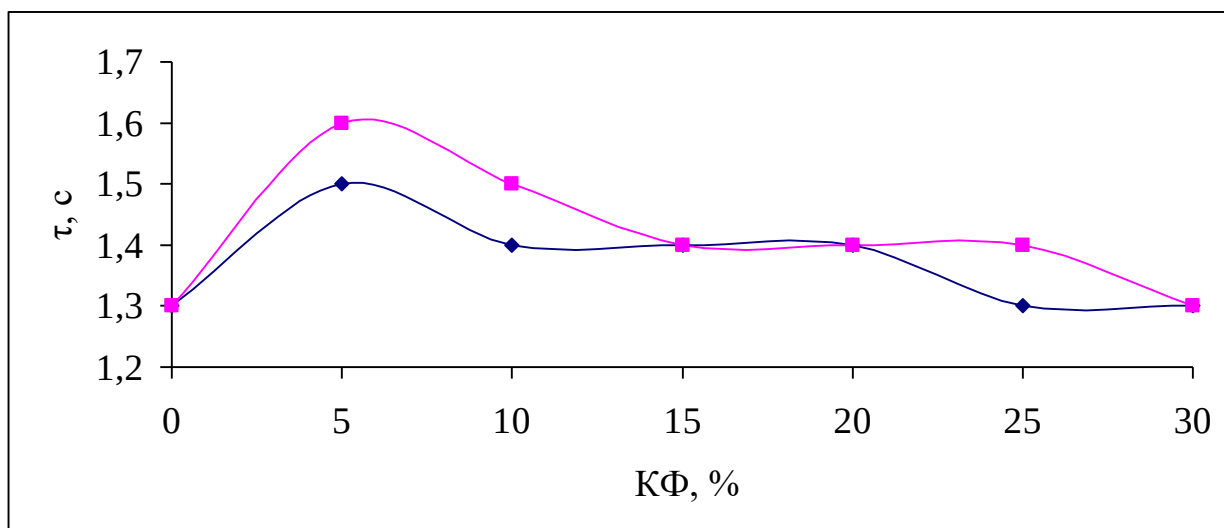


Рисунок 3.8 – Графічна залежність часу висипання τ , кута природного укосу φ та насипної густини BD для БВ2+КФ від вмісту кам'яновугільних фусів, які отриманні за 20 °C (—◆—) та 60 °C (—■—)

Аналізуючи наведені графічні залежності можна зробити загальний висновок про те, що Ш+КФ та БВ+КФ при їх випусканні з бункеру ведуть себе по різному. Показники якості Ш+КФ лінійно змінюються під впливом зростання кількості кам'яновугільних фусів та температури змішування:

– чим більша кількість кам'яновугільних фусів, тим більші значення часу висипання та куту природного укусу, але менші значення насипної густини;

– чим більша температура змішування, тим більший час висипання і тим менша насипна густина суміші. На значення кута природного укусу температура змішування не впливає.

У таблиці 3.4 наведені рівняння, що описують вплив кількості кам'яновугільних фусів та температури змішування на значення показників часу висипання, кута природного укусу та насипної густини Ш+КФ.

Таблиця 3.4

Математичні рівняння та їх статистична оцінка для Ш+КФ

№	Вид рівняння	Статистична оцінка	
		r	R ²
(3.5)	$\tau_{20} = 0,1434 \cdot K\Phi + 0,8905$	0,966	0,9328
(3.6)	$\tau_{60} = 0,2183 \cdot K\Phi + 1,4048$	0,980	0,961
(3.7)	$\varphi_{20} = 0,7286 \cdot K\Phi + 35,5$	0,992	0,984
(3.8)	$\varphi_{60} = 0,75 \cdot K\Phi + 35,464$	0,980	0,962
(3.9)	$BD_{20} = -0,8967 \cdot K\Phi + 640,74$	0,963	0,928
(3.10)	$BD_{60} = -2,643 \cdot K\Phi + 629,86$	0,953	0,909

Залежності часу висипання, кута природного укусу та насипної густини для БВ2+КФ від вмісту в них кам'яновугільних фусів та температури змішування більш складні і не описуються лінійними або поліноміальними

залежностями. Причина цього, на нашу думку, полягає у характерних властивостях бурого вугілля.

Необхідно лише відзначити, що відбувається різка зміна показників τ , ϕ та BD при додаванні до бурого вугілля 5 % кам'яновугільних фусів.

Порівнюючи значення τ , ϕ та BD між дослідженими полідисперсними системами, можна констатувати, що час висипання Ш+КФ (1–7 с) значно більший ніж у БВ2+КФ (1,3–1,6 с); значення кута природного укосу вище у Ш+КФ (35–60 °), ніж у БВ2+КФ (35–40 °); насипна густина Ш+КФ значно нижча, ніж у БВ2+КФ (700–900 кг/м³) [166].

Дані властивості полідисперсних систем необхідно враховувати для запобігання склепіннеутворення в дозуючих пристроях [167] або ускладненого виходу матеріалу з бункеру [37] за їх подальшої переробки.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Розроблені графічні та математичні залежності впливу кількості кам'яновугільних фусів у полідисперсних системах на кількість залиплої маси при їх підготовці у масозмішувачі. Встановлено, що для того щоб кількість залиплої маси в масозмішувачі не перевищувала 5 %, можливо додавати до шкаралупи волоського горіху до 30 % кам'яновугільних фусів, а до бурого вугілля – до 15 % кам'яновугільних фусів.

2. Встановлено, що під час змішування відбувається суттєва зміна гранулометричного складу досліджених полідисперсних систем. По-перше, збільшення вмісту кам'яновугільних фусів у ПДС призводить до зростання середнього діаметру часток, тобто відбувається їх агломерація. По-друге, шкаралупа волоського горіху більш стійка до механічного впливу порівняно з бурим вугіллям, що підтверджується значно більшим вмістом класу <1 мм у БВ2+КФ (18,50–41,50 %), порівняно з Ш+КФ (0,03–0,16 %) після масозмішувача.

3. Доведено, що ПДС Ш+КФ та БВ2+КФ при їх випусканні з бункеру ведуть себе по різному. Час висипання, кут природного укосу та насипна густина Ш+КФ лінійно змінюються під впливом зростання кількості кам'яновугільних фусів та температури змішування. Залежності показників для БВ2+КФ від вмісту в них кам'яновугільних фусів та температури змішування більш складні і не описуються лінійними або поліноміальними залежностями.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ

Дослідження з вивчення процесів деструкції органічної маси твердого палива, які протікають в заданому температурному інтервалі, допомагають визначити їх закономірності, специфіку та характер структурно-хімічних перетворень. Відомо, що властивості та компонентний склад продуктів термічної переробки твердих палив залежить не тільки від температури, тиску, середовища протікання реакцій, властивостей домішок, а також від розміру часток палива та характеру нагріву [168].

Вивченню кінетичних показників піролізу рослинної сировини та вугілля різних стадій метаморфізму присвячено достатньо уваги [169–177]. Автори дають результати, які базуються на аналізі з використанням класичних методів термогравіметричних досліджень.

Оскільки лабораторна установка для газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження складається з двох основних блоків: піч (деструкція вихідної сировини) та електроконвертору (конверсії складних паро- та газоподібних сполук, які утворились на попередній стадії, до простих сполук), були проведені експерименти та спостереження на кожній з цих стадій.

4.1. Вивчення кінетичних параметрів процесу газифікації

Були виконані досліді на печі з визначення матеріального балансу процесу. Дослідні зразки : Ш, Ш+КФ, БВ2 та БВ2+КФ.

Проведено досліді з визначення ступеню переходу органічної маси наважки в паро- та газоподібні продукти в залежності від терміну перебування її в печі при $t=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ або $t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Суть методу полягає в наступному. З кожної полідисперсної системи та індивідуального зразку було заготовлено 27 порцій матеріалу по $20 \pm 0,1$ г. Кожна порція потрапляла в піч на певний період, після закінчення якого порцію виймали, охолоджували та

зважували залишок з точністю $\pm 0,001$ г. Таким чином визначали ступінь переходу α , % органічної частини наважки в газо- та пароподібні сполуки рис. 4.1–4.8.

Витрата повітря для Ш та Ш+КФ: $\blacklozenge$ - $0,0005 \text{ м}^3/\text{хв}$; $\blacksquare$ - $0,001 \text{ м}^3/\text{хв}$; $\blacktriangle$ - $0,002 \text{ м}^3/\text{хв}$; для БВ2 та БВ2+КФ: $\blacklozenge$ - $0,002 \text{ м}^3/\text{хв}$; $\blacksquare$ - $0,003 \text{ м}^3/\text{хв}$; $\blacktriangle$ - $0,004 \text{ м}^3/\text{хв}$.

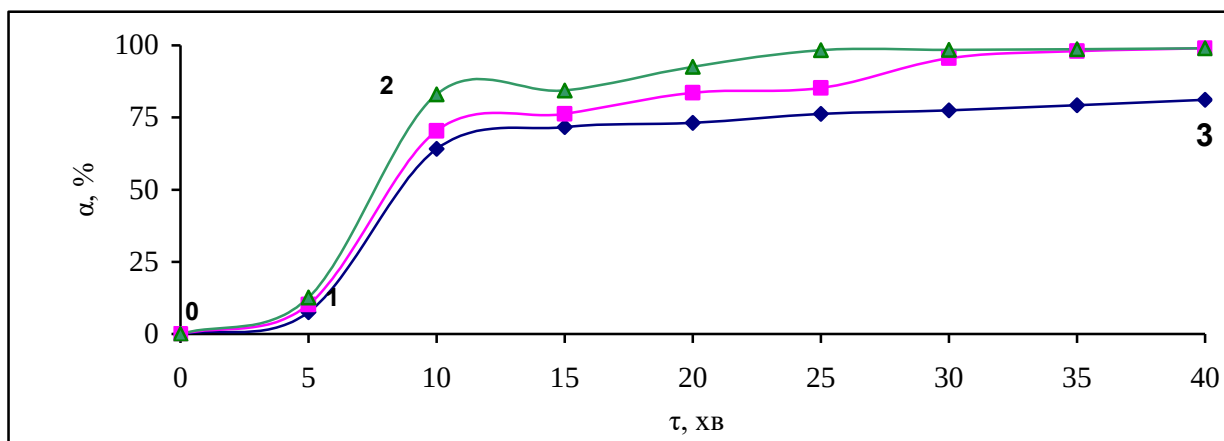


Рисунок 4.1 – Графічна залежність ступеню переходу органічної маси наважки Ш в паро- та газоподібні продукти від терміну перебування її в печі при $t=400$ °C

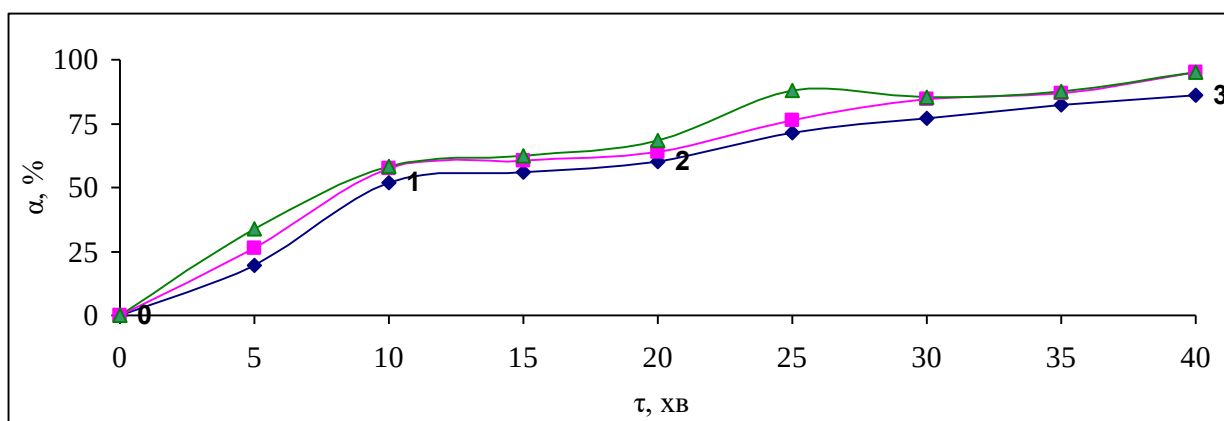


Рисунок 4.2 – Графічна залежність ступеню переходу органічної маси наважки Ш+КФ в паро- та газоподібні продукти від терміну перебування її в печі при $t=400$ °C

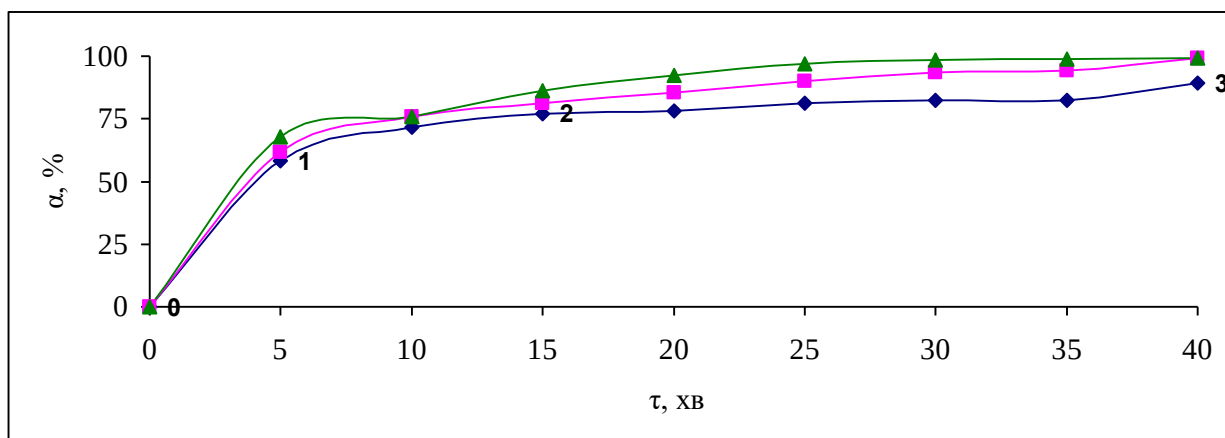


Рисунок 4.3 – Графічна залежність ступеню переходу органічної маси наважки Ш в паро- та газоподібні продукти від терміну перебування її в печі при $t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

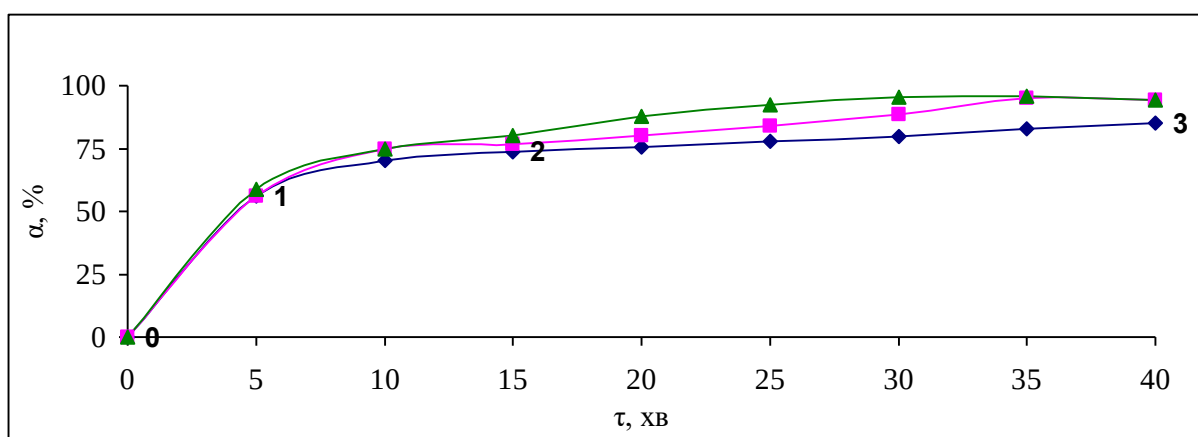


Рисунок 4.4 – Графічна залежність ступеню переходу органічної маси наважки Ш+КФ в паро- та газоподібні продукти від терміну перебування її в печі при $t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

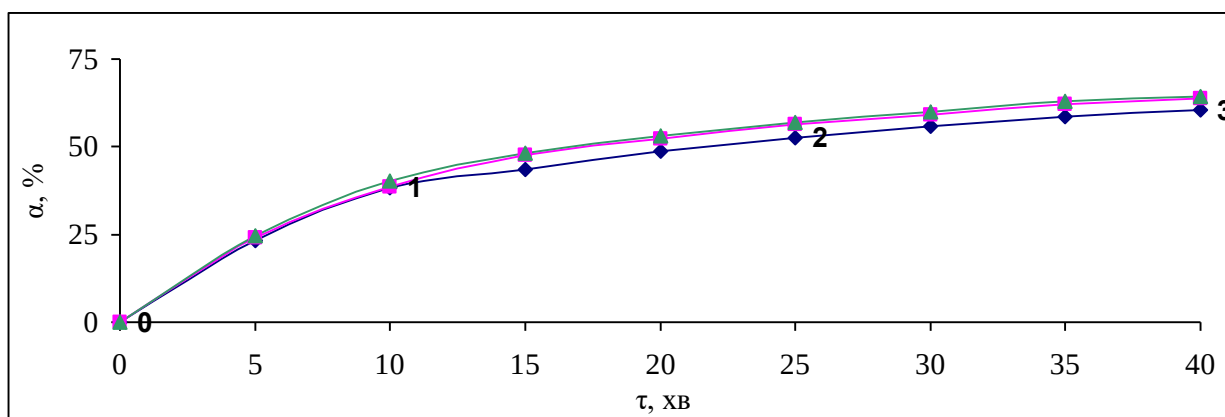


Рисунок 4.5 – Графічна залежність ступеню переходу органічної маси наважки БВ2 в паро- та газоподібні продукти від терміну перебування її в печі при $t=400\text{ }^{\circ}\text{C}$

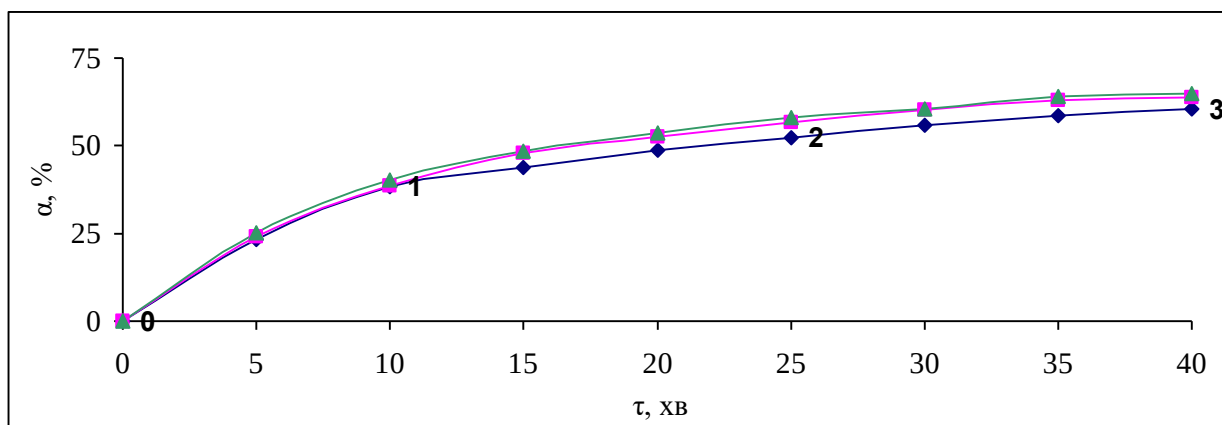


Рисунок 4.6 – Графічна залежність ступеню переходу органічної маси наважки БВ2+КФ в паро- та газоподібні продукти від терміну перебування її в печі при $t=400\text{ }^{\circ}\text{C}$

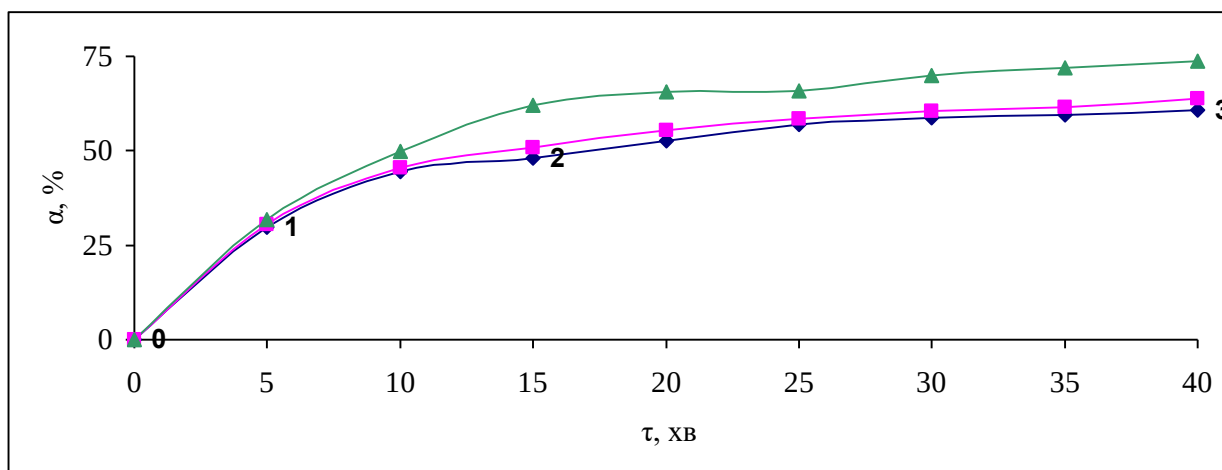


Рисунок 4.7 – Графічна залежність ступеню переходу органічної маси наважки БВ2 в паро- та газоподібні продукти від терміну перебування її в печі при $t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

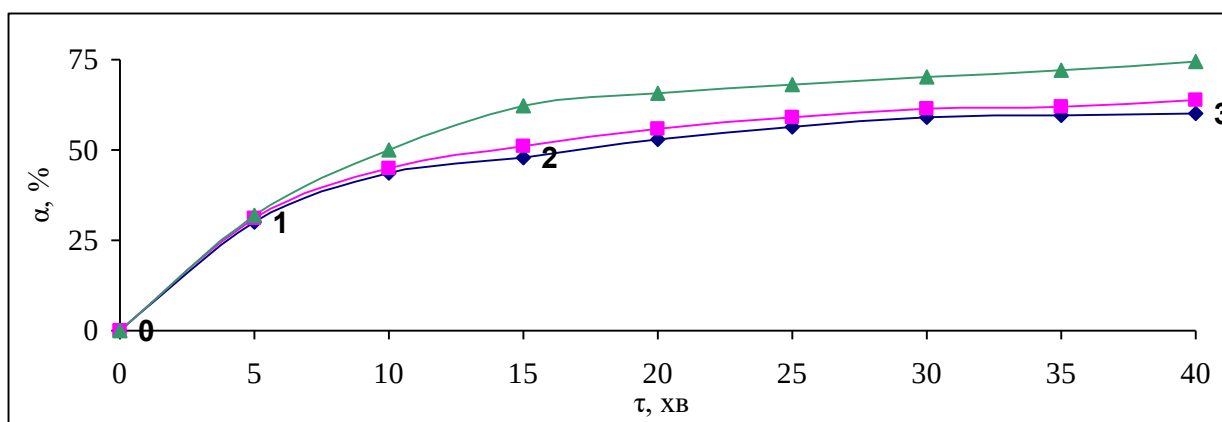


Рисунок 4.8 – Графічна залежність ступеню переходу органічної маси наважки БВ2+КФ в паро- та газоподібні продукти від терміну перебування її в печі при $t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Наведені графічні залежності мають 3 основні стадії. Перехід від однієї до другої стадії позначено на графіку точками: 0 – початок конверсії; 1 – перехід від початкової до інтенсивної стадії; 2 – перехід від стадії інтенсивної конверсії до стадії спадної швидкості; 3 – точка завершення дослідження. Важливо зазначити, що точка 3 не характеризує завершення процесу газифікації, а вказує лише на кінець досліджу.

При розрахунках кінетичних параметрів процесу конверсії Ш+КФ та Ш, БВ+КФ та БВ враховували той факт, що хімічна кінетика визначає швидкості реакції та параметри, від яких ці швидкості залежать [178, 179]. При кінетичних дослідженнях прямим або непрямым способом визначають зміну концентрації речовини в часі.

Визначення ступеню перетворення сировини в паро- та газоподібні сполуки за час τ визначали по зміні ступеню конверсії в залежності від витрати окиснювача та по формулам розраховували час повного перетворення для кожної стадії конверсії:

$$\tau_n = \frac{\tau}{\alpha(\tau)} \quad (4.1)$$

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - 3 \cdot (1 - \alpha(\tau))^{2/3} + 2 \cdot (1 - \alpha(\tau))} \quad (4.2)$$

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - (1 - \alpha(\tau))^{1/3}} \quad (4.3)$$

де τ_n – час повного проходження процесу конверсії, хв.; τ – час протікання процесу конверсії, хв.; α – кількість матеріалу, який прореагував з повітрям, в даному випадку даний показник характеризує масу матеріалу, яка перейшла в паро- та газоподібні сполуки, виражену у відносних одиницях.

Рівняння (4.1), (4.2) та (4.3) характеризують гетерогенний процес конверсії в режимах зовнішньої дифузії, внутрішньої дифузії та в кінетичному режим відповідно.

В таблиці 4.1 наведені дані, які розраховані на базі вищезазначених (4.1), (4.2) та (4.3) рівнянь для Ш 3–5 мм при 400 °С для інтервалу 0–1.

Таблиця 4.1

Розрахункові значення τ_n для 0–1 інтервалу

V, м ³ /хв	α , одиниць	τ_n , хв		
		зовнішня дифузія	внутрішня дифузія	кінетичний режим
0,0005	0,075	66,67	2576,81	194,91
0,001	0,102	49,02	1375,42	141,94
0,002	0,126	39,68	890,92	113,90

На рис. 4.9 наведено графічну залежність $1-\alpha = f(\tau/\tau_n)$, яка характеризує зовнішню дифузію при зміні витрати повітря даних процесів та побудовано відповідну математичну залежність (4.4).

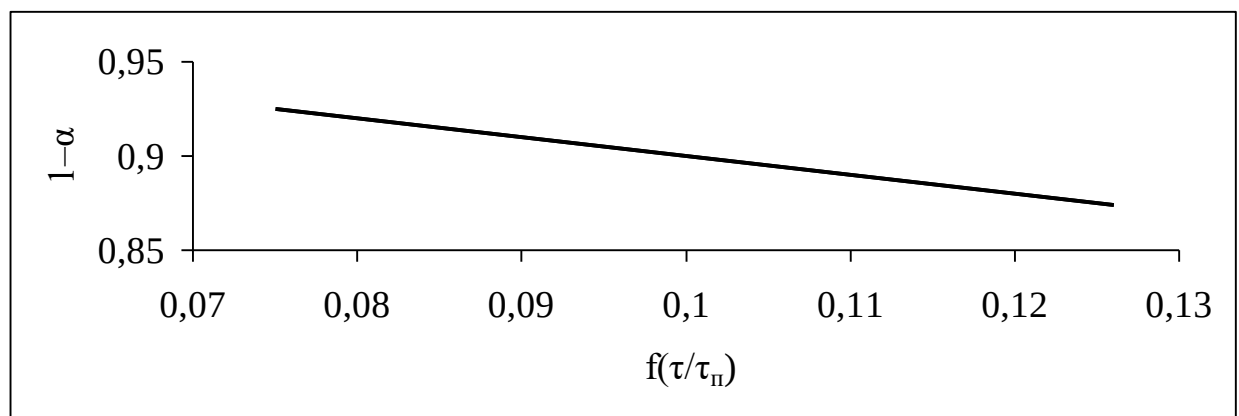


Рисунок 4.9 – Графічна залежність $1-\alpha = f(\tau/\tau_n)$, яка характеризує зовнішню дифузію при зміні витрати повітря з 0,0005 до 0,002 м³/хв на відрізьку 0–1

$$1-\alpha = -f(\tau/\tau_n)+1 \quad (4.4)$$

Так само було визначено значення τ_n для умов зовнішньої дифузії, внутрішньої дифузії та в кінетичному режим для всіх індивідуальних зразків та полідисперсних систем. На базі цих розрахунків були побудовані графічні залежності $1-\alpha = f(\tau/\tau_n)$, які характеризують зовнішню дифузію при зміні витрати повітря для даних процесів та отримані відповідні математичні залежності, що представлено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Математичні залежності $1-\alpha$ від τ/τ_n зовнішньої дифузії при зміні витрати повітря на відрізок 0–1 та їх статистична оцінка

Наважка, тем-ра, °C	№	Вид рівняння	Статистична оцінка	
			r	R ²
Ш 400 °C	(4.4)	$1-\alpha = -f(\tau/\tau_n) + 1$	1	1
Ш+КФ 400 °C	(4.5)	$1-\alpha = -f(\tau/\tau_n) \cdot 0,9997 + 0,9999$	1	1
Ш 500 °C	(4.6)	$1-\alpha = -f(\tau/\tau_n) \cdot 0,9953 + 0,9974$	1	1
Ш+КФ 500 °C	(4.7)	$1-\alpha = -f(\tau/\tau_n) \cdot 1,0146 + 1,0082$	0,9997	0,9994
БВ2 400 °C	(4.8)	$1-\alpha = -f(\tau/\tau_n) \cdot 0,9735 + 0,9894$	1	1
БВ2+КФ 400 °C	(4.9)	$1-\alpha = -f(\tau/\tau_n) \cdot 0,9981 + 0,9992$	1	1
БВ2 500 °C	(4.10)	$1-\alpha = -f(\tau/\tau_n) \cdot 0,98 + 0,994$	0,9999	0,9999
БВ2+КФ 500 °C	(4.11)	$1-\alpha = -f(\tau/\tau_n) \cdot 0,9465 + 0,9837$	0,9995	0,9991

З отриманих математичних рівнянь видно, що залежність $1-\alpha = f(\tau/\tau_n)$, яка характеризує зовнішню дифузію при зміні витрати повітря з 0,0005 до 0,002 м³/хв для Ш та Ш+КФ та з 0,002 до 0,004 м³/хв для БВ2 та БВ2+КФ на відрізку 0–1 має лінійний характер.

Константа швидкості процесу конверсії для інтервалу часу 0–1 розраховувалась, як для реакції першого порядку:

$$K_{0-1} = \frac{2,3}{\tau} \lg \left(\frac{c_0}{c_1} \right) \quad (4.12)$$

де τ – час конверсії, хв; c_0 – вихідна концентрація матеріалу; c_1 – концентрація матеріалу в точці 1.

Константа швидкості процесу конверсії для інтервалу часу 1–2 розраховувалась, як для реакції другого порядку:

$$K_{1-2} = \frac{c_2}{\tau \cdot c_0 \cdot (c_0 - c_2)} \quad (4.13)$$

де τ – час конверсії, хв; c_0 – вихідна концентрація матеріалу; c_2 – концентрація матеріалу в точці 2.

На базі рівнянь (4.12) та (4.13) розраховано значення констант швидкостей процесу k_{0-1} та k_{1-2} конверсії шкаралупи волоського горіха при 400 °С та на рис. 4.10 і 4.11 наведено графічні залежності константи від витрати повітря і отримано математичні залежності (4.14) та (4.15), які представлено в таблиці 4.3.

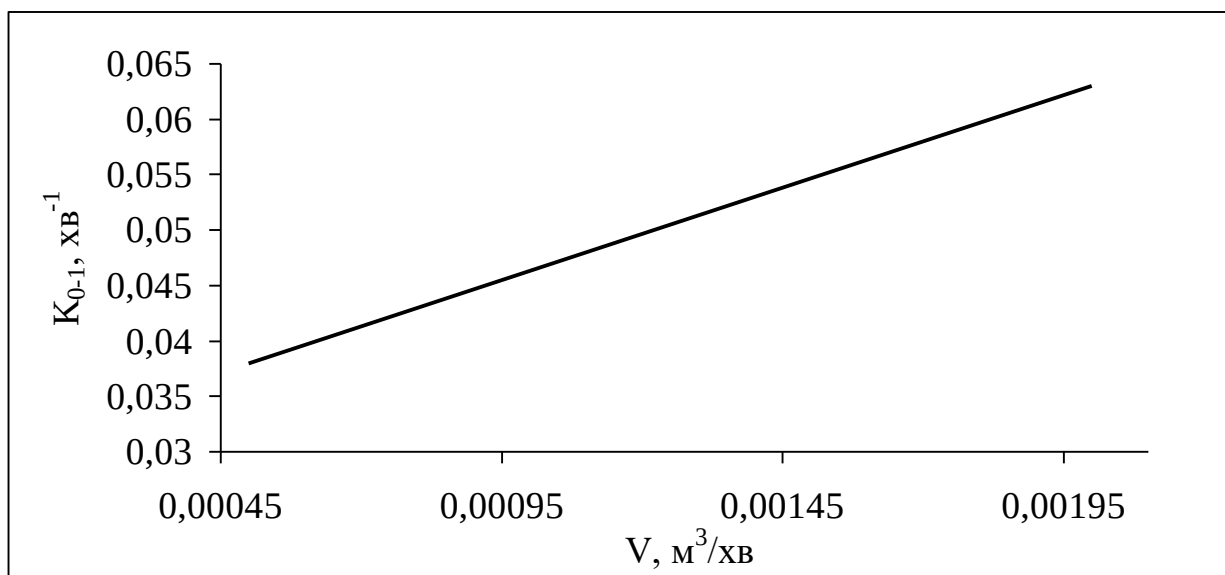


Рисунок 4.10 – Графічна залежність константи швидкості конверсії III при 400 °C від витрати повітря на відрізку 0–1

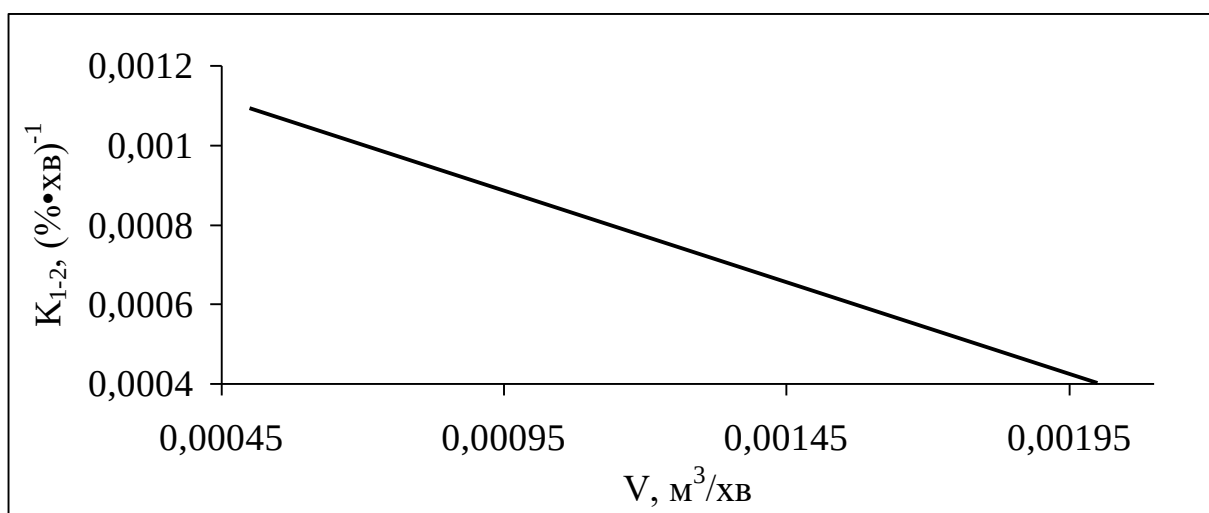


Рисунок 4.11 – Графічна залежність константи швидкості конверсії III при 400 °C від витрати повітря на відрізку 1–2

Так само було розраховано значення констант швидкостей процесу k_{0-1} та k_{1-2} конверсії для індивідуальних зразків та полідисперсних систем. На базі цих розрахунків були побудовані графічні залежності констант k_{0-1} та k_{1-2} від зміни витрати повітря даних процесів та отримані відповідні математичні залежності, які представлено в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Математичні залежності констант k_{0-1} та k_{1-2} від зміни витрати повітря та їх статистична оцінка

Умови газ- ції, тем-ра, °C	№	Вид рівняння	Статистична оцінка	
			r	R ²
Ш 400 °C	(4.14)	$k_{0-1} = 16,686 \cdot V + 0,0296$	0,9761	0,9529
	(4.15)	$k_{1-2} = -0,4614 \cdot V + 0,0013$	0,9982	0,9965
Ш+КФ 400 °C	(4.16)	$k_{0-1} = 19,4 \cdot V + 0,1665$	0,8275	0,6847
	(4.17)	$k_{1-2} = -0,12 \cdot V + 0,0003$	1	1
Ш 500 °C	(4.18)	$k_{0-1} = 78 \cdot V + 0,3626$	0,9999	0,9999
	(4.19)	$k_{1-2} = -0,09 \cdot V + 0,0003$	0,9820	0,9643
Ш+КФ 500 °C	(4.20)	$k_{0-1} = 21,143 \cdot V + 0,363$	0,9627	0,9269
	(4.21)	$k_{1-2} = -0,07 \cdot V + 0,0004$	0,9707	0,9423
БВ2 400 °C	(4.22)	$k_{0-1} = 3,7 \cdot V + 0,1026$	0,9316	0,8679
	(4.23)	$k_{1-2} = -0,05 \cdot V + 0,0007$	0,866	0,75
БВ2+КФ 400 °C	(4.24)	$k_{0-1} = 3,95 \cdot V + 0,1019$	0,9231	0,8521
	(4.25)	$k_{1-2} = -0,065 \cdot V + 0,0007$	0,9549	0,9119
БВ2 500 °C	(4.26)	$k_{0-1} = 7 \cdot V + 0,1473$	0,9867	0,9735
	(4.27)	$k_{1-2} = -0,23 \cdot V + 0,0016$	0,9611	0,9238
БВ2+КФ 500 °C	(4.28)	$k_{0-1} = 6 \cdot V + 0,1527$	1	1
	(4.29)	$k_{1-2} = -0,25 \cdot V + 0,0016$	0,9692	0,9394

Залежність швидкості реакції від температури можна виразити за допомогою рівняння Арреніуса, яке в дифференціальній формі має вигляд:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R \cdot T^2} \quad (4.30)$$

В інтегральній формі воно має вигляд:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3 \cdot R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \quad (4.31)$$

$$\lg k = -\frac{E_a}{2,3 \cdot R \cdot T} + const \quad (4.32)$$

$$k = k_o \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (4.33)$$

де k_1 та k_2 – константи швидкості при температурах T_1 та T_2 (температури в К); R – універсальна газова стала, яка дорівнює 8,314 Дж/(моль·К); E_a – енергія активації (експериментальна енергія активації), Дж/моль.

З наведених вище рівнянь знаходимо експериментальну енергію активації для шкаралупи волоського горіха з витратою повітря 0,0005 м³/хв при 400 та 500 °С (тобто 673 та 773 К відповідно) на інтервалі 0–1:

$$E_a = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1} \quad (4.34)$$

$$E_a = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 773 \cdot 673}{773 - 673} \cdot \lg \frac{0,402}{0,0358} = 240904,75 \text{ Дж / моль} \quad (4.35)$$

Було розраховано значення експериментальних енергій активації для досліджуваних матеріалів на відрізках 0–1 та 1–2 при температурі 400 – 500 °С та на їх підставі побудовано графічні залежності від витрати повітря, які представлені на рис. 4.12–4.19.

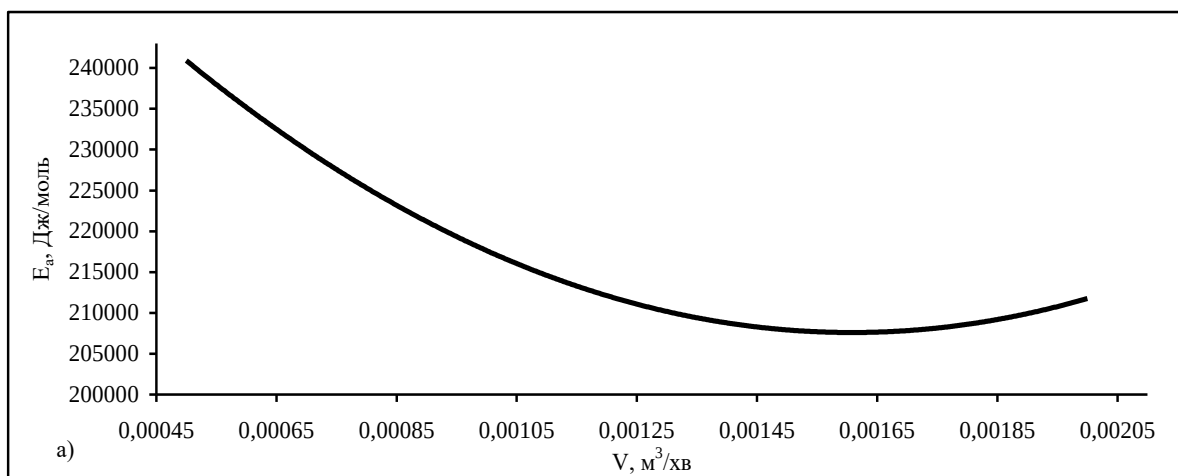


Рисунок 4.12 – Графічна залежність експериментальної енергії активації від витрати повітря на відрізку 0–1 при 400 – 500 °С для III

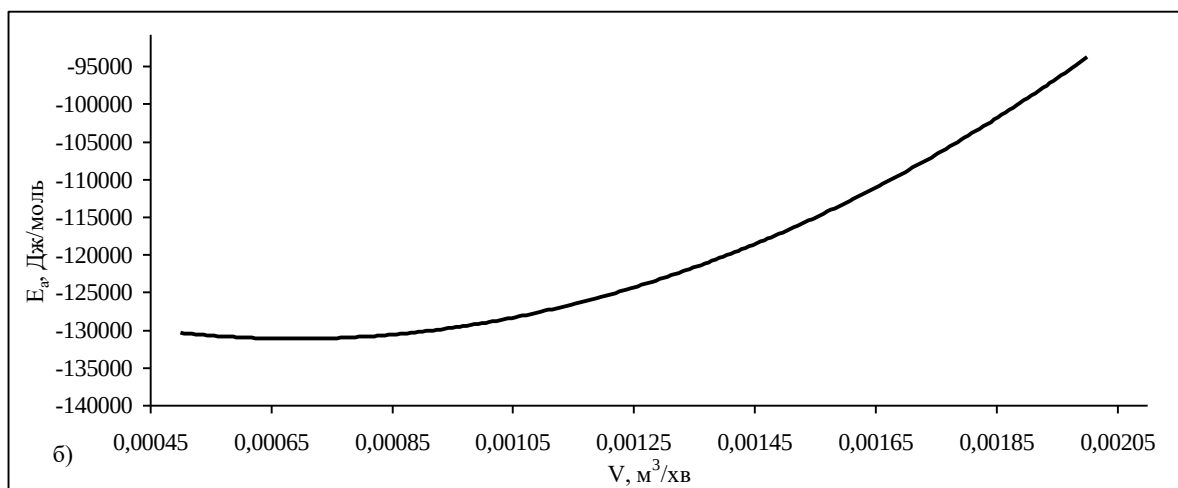


Рисунок 4.13 – Графічна залежність експериментальної енергії активації від витрати повітря на відрізку 1–2 при 400 – 500 °С для III

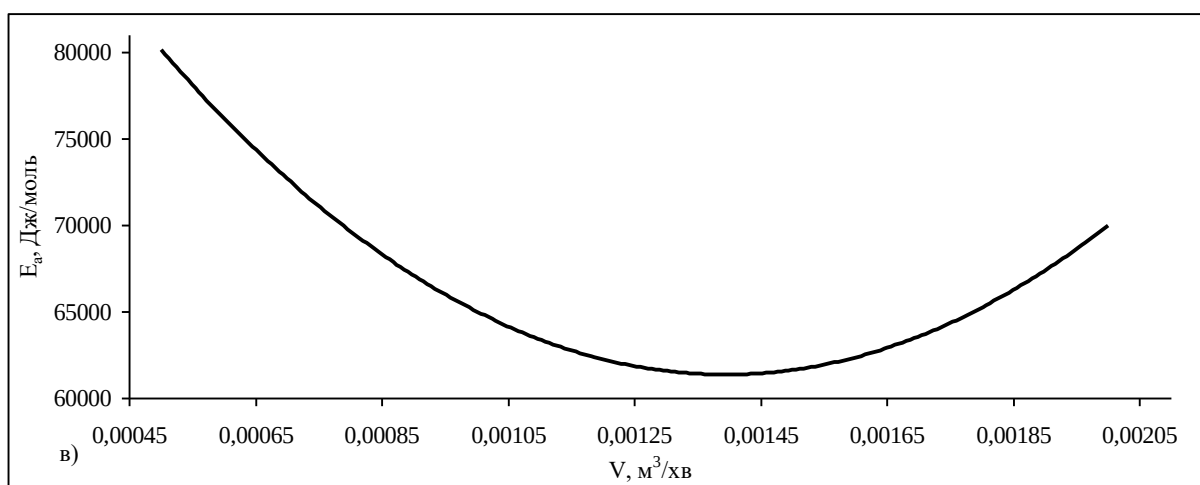


Рисунок 4.14 – Графічна залежність експериментальної енергії активації від витрати повітря на відрізку 0–1 при 400 – 500 °С для III+КФ

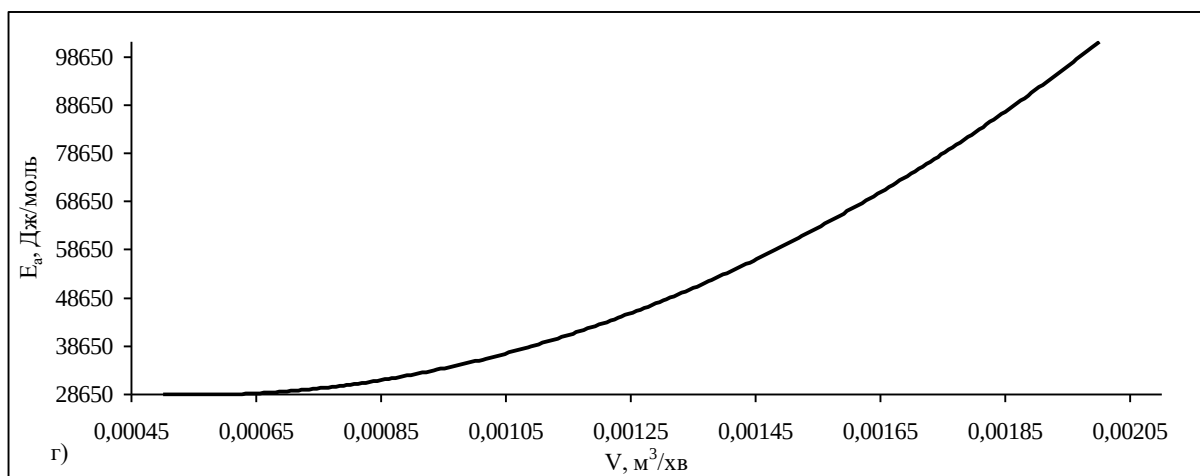


Рисунок 4.15 – Графічна залежність експериментальної енергії активації від витрати повітря на відрізку 1–2 при 400 – 500 °С для Ш+КФ

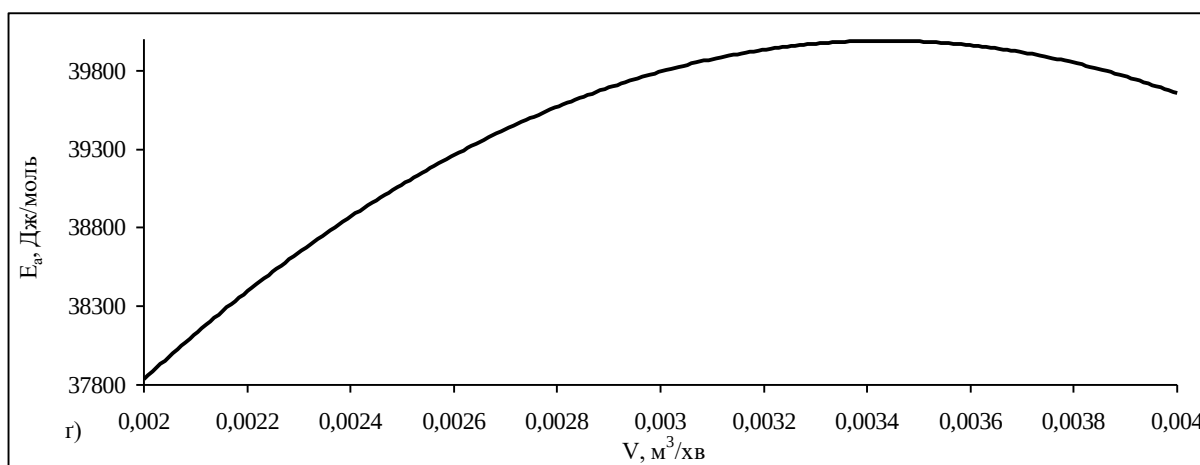


Рисунок 4.16 – Графічна залежність експериментальної енергії активації від витрати повітря на відрізку 0–1 при 400 – 500 °С для БВ2

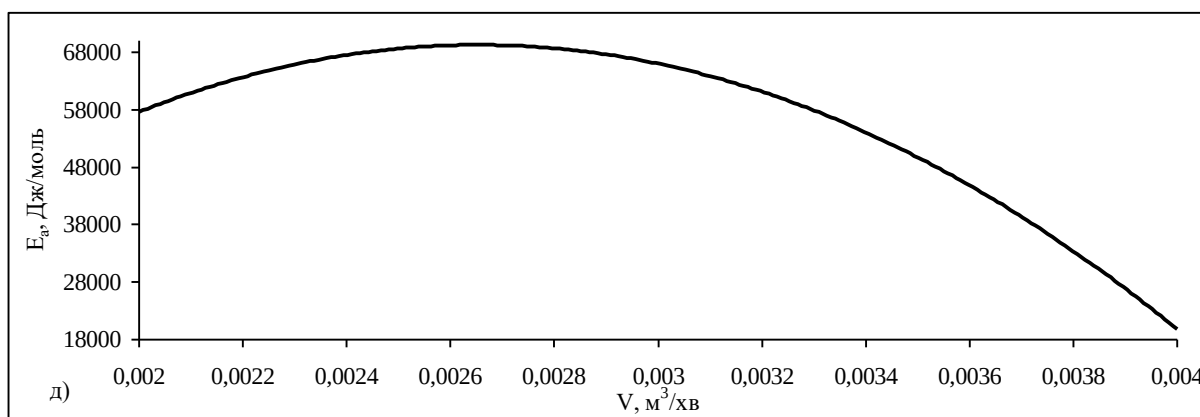


Рисунок 4.17 – Графічна залежність експериментальної енергії активації від витрати повітря на відрізку 1–2 при 400 – 500 °С для БВ2

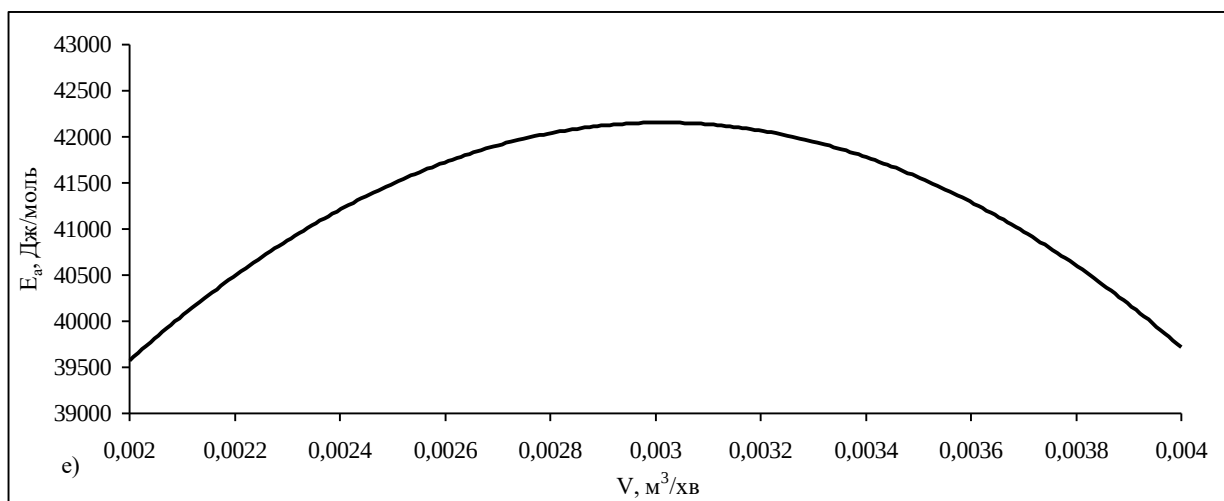


Рисунок 4.18 – Графічна залежність експериментальної енергії активації від витрати повітря на відрізку 0–1 при 400 – 500 °С для БВ2+КФ

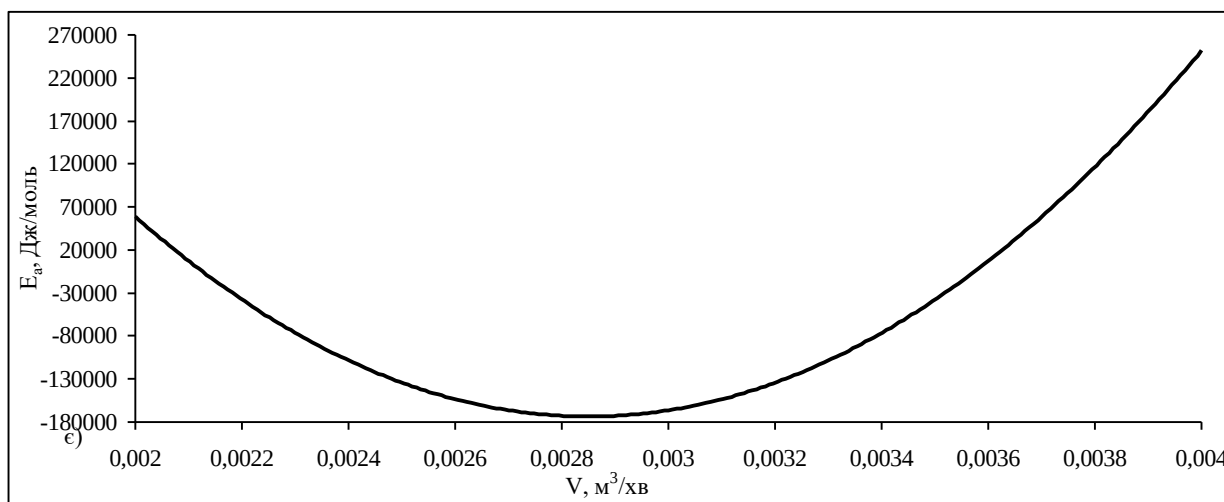


Рисунок 4.19 – Графічна залежність експериментальної енергії активації від витрати повітря на відрізку 1–2 при 400 – 500 °С для БВ2+КФ

Слід зазначити, що на експериментальну E_a впливає не тільки витрата повітря, а також і наявність КФ в порівнянні з вихідним наповнювачем.

Наприклад, при газифікації Ш з графіків видно, що на першій стадії необхідно лише витратити енергію, але вже на другій стадії отримуємо майже половину витраченої енергії, в той час як за таких же умов при газифікації Ш+КФ постійно треба витрачати енергію на здійснення процесу,

хоча при витраті повітря 0,0005 та 0,001 м³/хв на другій стадії необхідно витратити вдвічі менше енергії, ніж на першій стадії.

При газифікації БВ2 постійно треба додавати зусиль для проведення газифікації, однак на другій стадії при витраті повітря 0,002 та 0,003 м³/хв необхідно вдвічі більше енергії, ніж на першій стадії, однак при витраті 0,004 м³/хв необхідно вдвічі менше енергії, ніж на першій стадії.

При газифікації БВ2+КФ спостерігається постійне поглинання енергії, однак на другій стадії при витраті повітря 0,003 м³/хв, на відміну від інших значень витрат, спостерігається виділення енергії в достатньо великій кількості.

4.2. Дослідження матеріального балансу процесу газифікації

Дослідження матеріального балансу при газифікації попередньо підготовлених дослідних зразків проводили на лабораторному устаткуванні, яке складає перший ступінь двоступеневої лабораторної установки для газифікації полідисперсних систем ккам'яновугільного походження (рис.2.3). Схема установки наведена на рис. 4.20.

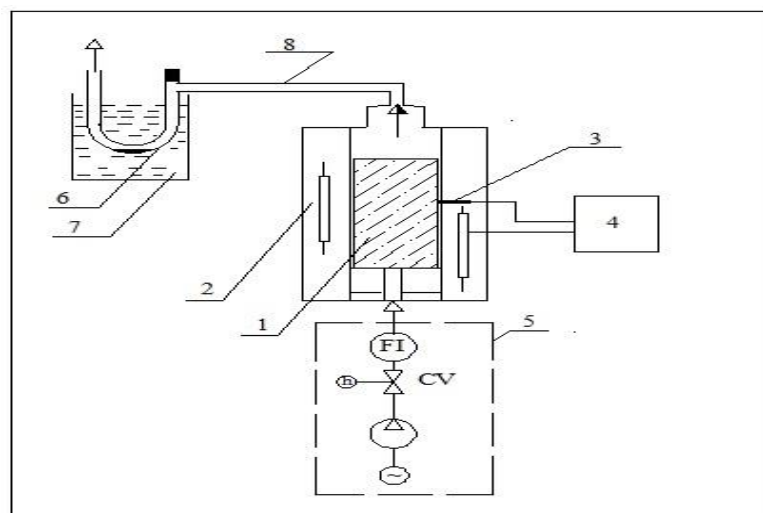


Рисунок 4.20 – Схема установки для відбору сконденсованих продуктів

1 – перфорований стакан; 2 – піч; 3 – термопара ТХК; 4 – блок управління печі; 5 – блок подачі окиснювача; 6 – приймач для конденсації продуктів; 7 – ємність з водою з льодом для охолодження приймача; 8 – з'єднувач печі та колби-приймача; FI – витратомір.

Підготовлений матеріал завантажується в перфорований стакан 1, який знизу ставили в піч 2, нагріту до температури 400–500 °С. Фіксування і контроль температури печі підтримується через блок управління 4. Туди ж компресором 5 подається окиснювач (повітря). Отримана суміш парогазових продуктів прямує по з'єднувачем 8 до приймача 6, що охолоджується в ємності 7 з водою та льодом. Сконденсовані продукти залишались в приймачі, а газоподібні випускали в атмосферу. По закінченні досліду продукти конденсації зважували разом з приймачем. Масу отриманих продуктів визначали по різниці мас приймача після та до експерименту [180].

Проведення експерименту: в розігріту піч ставлять наважку дослідного зразку масою $20 \pm 0,0001$ г та витримувалась 40 хв. Під час газифікації всіх зразків температура печі була фіксованою та становила 400 або 500 °С. Витрата повітря (V) складала для Ш та Ш+КФ – 0,0005; 0,001 або 0,002 м³/хв.; для БВ2 та БВ2+КФ – 0,002; 0,003 або 0,004 м³/хв. По закінченні досліду охолоджений залишок та сконденсовані продукти виймали та зважували з точністю $\pm 0,0001$ г. Результати визначення матеріального балансу наведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5

Матеріальний баланс

№	Наважка	Темпера- тура печі, °С	Витрата повітря V , м ³ /хв	Вихід, %			
				Твердий залишок А		Сконден- совані продукти В	Газопо- дібні продукти С
				Вихід, %	Зольність, %		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Ш+КФ	400	0,0005	18,21	13,5	22,13	59,66
2			0,001	7,52	32,7	14,51	77,97
3			0,002	3,8	64,7	12,68	83,52

Продовження таблиці 4.5

1	2	3	4	5	6	7	8
4	III	400	0,0005	21,49	10,7	14,18	64,33
5			0,001	3,44	66,9	11,36	85,2
6			0,002	2,41	94,4	6,47	91,12
7	III+КФ	500	0,0005	16,9	14,6	10,91	72,19
8			0,001	3,15	78,1	8,86	87,99
9			0,002	2,61	94,3	5,76	91,63
10	III	500	0,0005	15,3	15,0	10,2	74,50
11			0,001	2,8	82,1	9,8	87,4
12			0,002	2,40	95,8	5,52	92,08
13	БВ2+КФ	500	0,002	40,80	88,8	2,64	56,56
14			0,003	39,42	91,9	3,85	56,73
15			0,004	37,12	97,6	5,49	57,39
16	БВ2	500	0,002	45,52	87,4	2,71	51,84
17			0,003	43,42	91,7	3,78	52,80
18			0,004	40,89	97,3	5,37	53,74
19	БВ2+КФ	400	0,002	41,20	87,9	2,34	56,46
20			0,003	39,97	90,6	3,39	56,64
21			0,004	38,51	94,0	4,48	57,01
22	БВ2	400	0,002	45,85	86,8	2,50	51,65
23			0,003	44,12	90,2	3,41	52,47
24			0,004	42,21	94,3	5,13	52,66

Сконденсовані пароподібні продукти, які були отримані при переробці, являють собою суміш багатьох сполук. Оскільки під час кожного дослідження отримували відносно невелику кількість конденсованих продуктів (від 0,4 до 4,1 г), то збирали об'єднані проби для кожного виду сировини, компонентний склад яких було визначено методом хроматомаспектрометрії. Кількісний вміст компонентів оцінювався абсолютною нормалізацією за площиною.

При визначенні компонентного складу сконденсованих продуктів, отриманих після переробки БВ2, було ідентифіковано 52 сполуки (тут і далі – основні), після переробки БВ2+КФ було ідентифіковано 54 сполуки, після переробки Ш було ідентифіковано 75 сполук та після переробки Ш+КФ було ідентифіковано 76 сполук. В таблиці 4.6 представлено перелік основних визначених сполук на прикладі досліджень, які наведено в роботах [181–183].

Таблиця 4.6

Компонентний склад основних сконденсованих продуктів

Сполуки	Кількість, %			
	Ш	Ш+КФ	БВ2	БВ2+КФ
феноли	24,5	26,43	4,44	8,14
нафталін	-	0,45	2,90	3,4
бутильований гідроксітолуол	2,14	7,89	7,96	11,28
фенатрен	2,44	1,17	2,65	2,63
крезоли	9,45	3,02	2,83	-
флуорен	1,16	6,5	0,98	4,27
пірен	1,68	2,51	2,27	4,15
гептадекан	1,09	1,13	1,84	2,04
1-гептакозанол	0,24	0,22	8,16	7,14
дотріоконтан	0,35	-	2,55	3,47
інші	59,95	50,68	63,42	49,33

На підставі отриманих даних з таблиці 4.5 було побудовано графічні залежності (рис. 4.21–4.24) виходу твердого залишку, сконденсованих та газоподібних продуктів від витрати повітря V при температурах 400 °С (---) та 500 °С (—) для Ш+КФ (рис. 4.21); Ш (рис. 4.22); БВ2+КФ (рис. 4.23) та БВ2 (рис. 4.24).

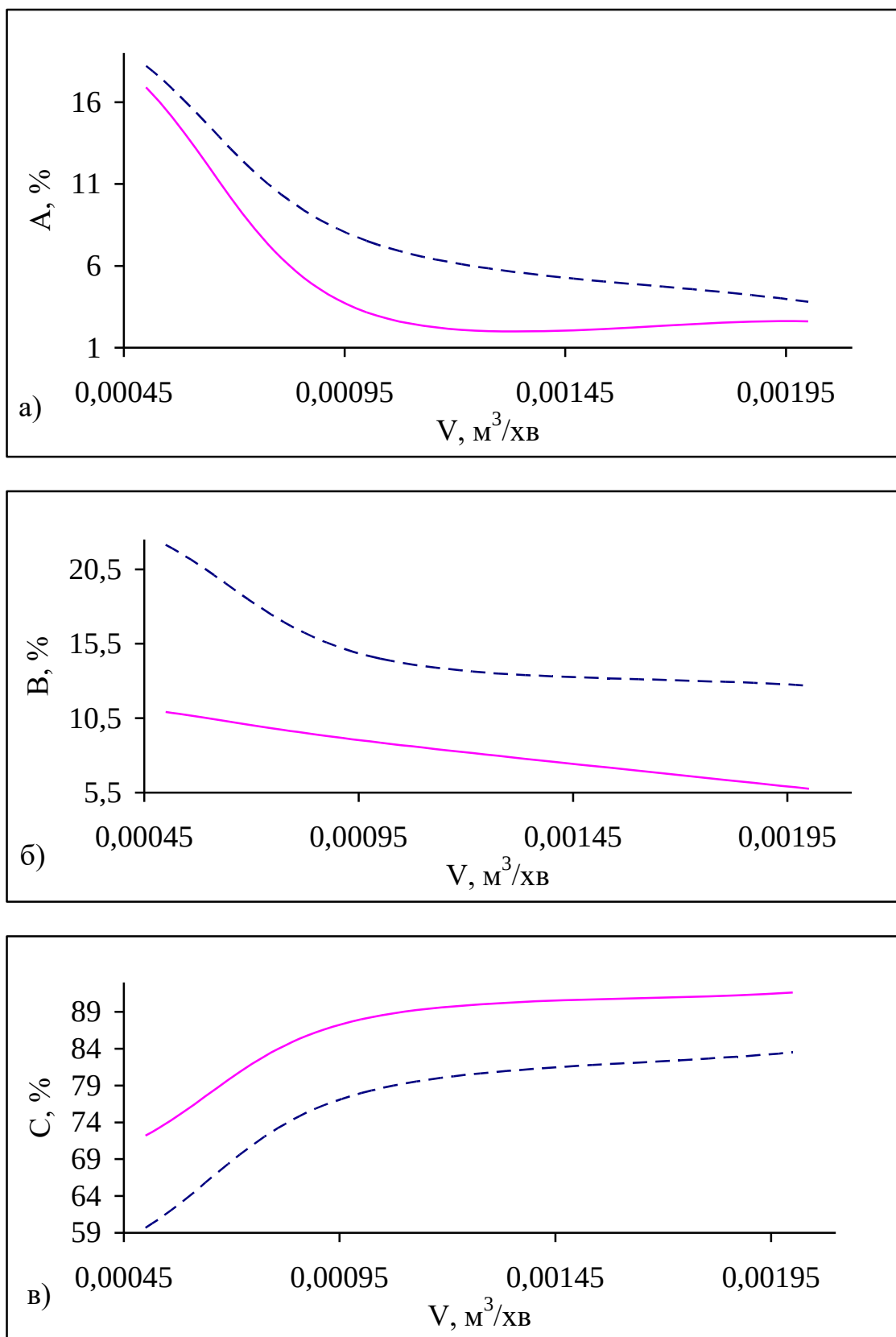


Рисунок 4.21 – Графічна залежність виходу: а) твердого залишку, б) сконденсованих та в) газоподібних продуктів від витрати повітря V при газифікації Ш+КФ

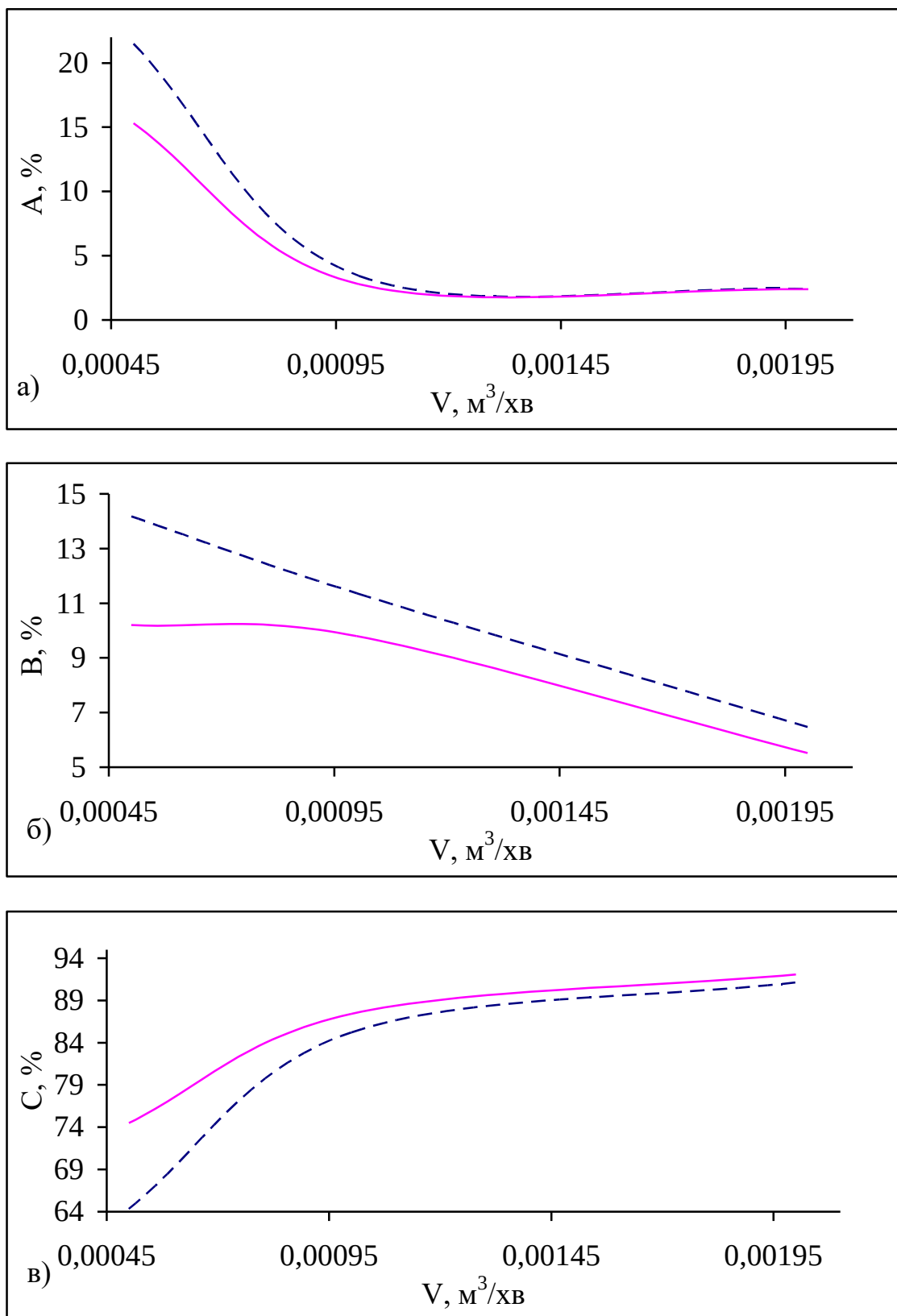


Рисунок 4.22 – Графічна залежність виходу: а) твердого залишку, б) сконденсованих та в) газоподібних продуктів від витрати повітря V при газифікації Ш

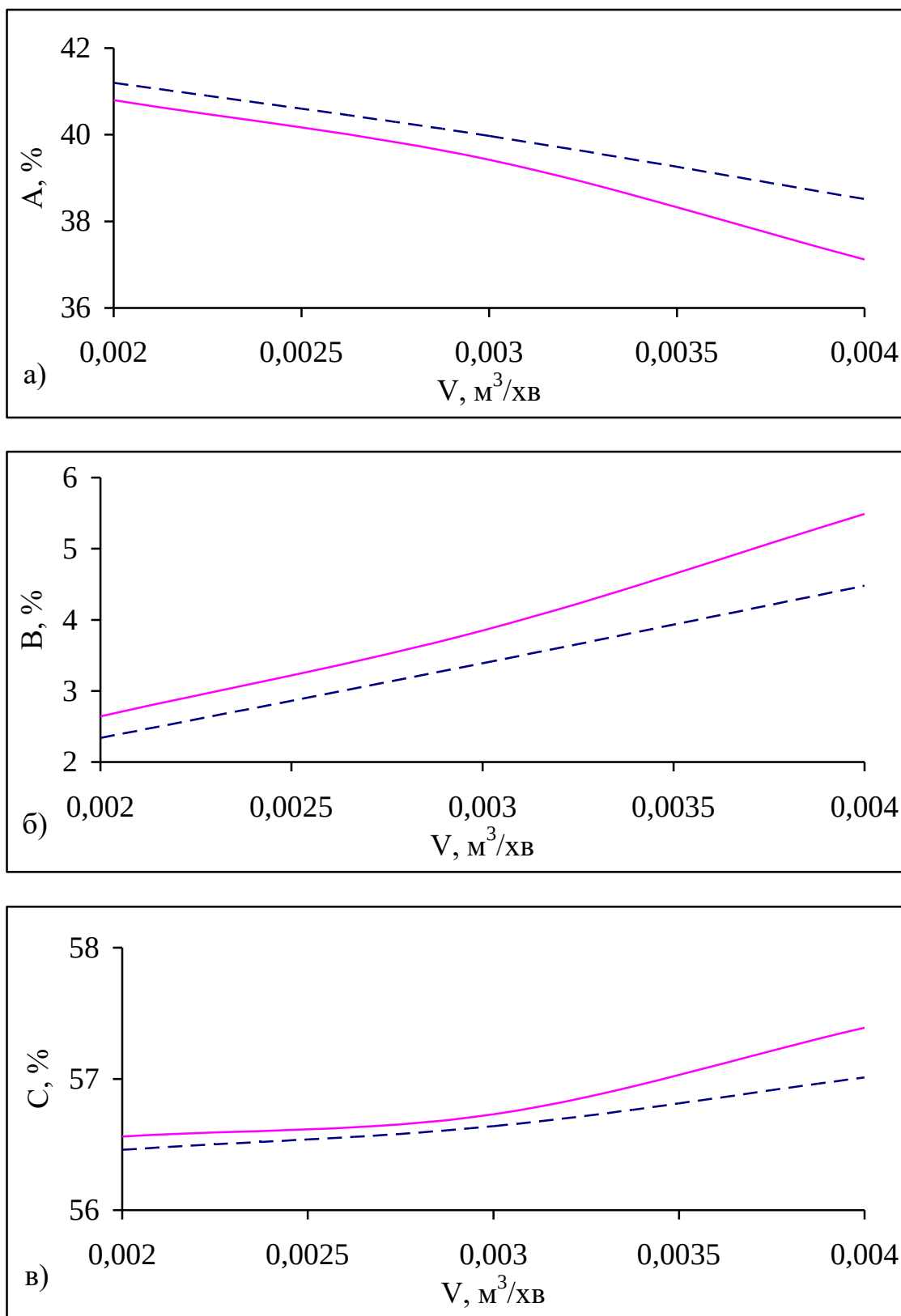


Рисунок 4.23 – Графічна залежність виходу: а) твердого залишку, б) сконденсованих та в) газоподібних продуктів від витрати повітря V при газифікації БВ2+КФ

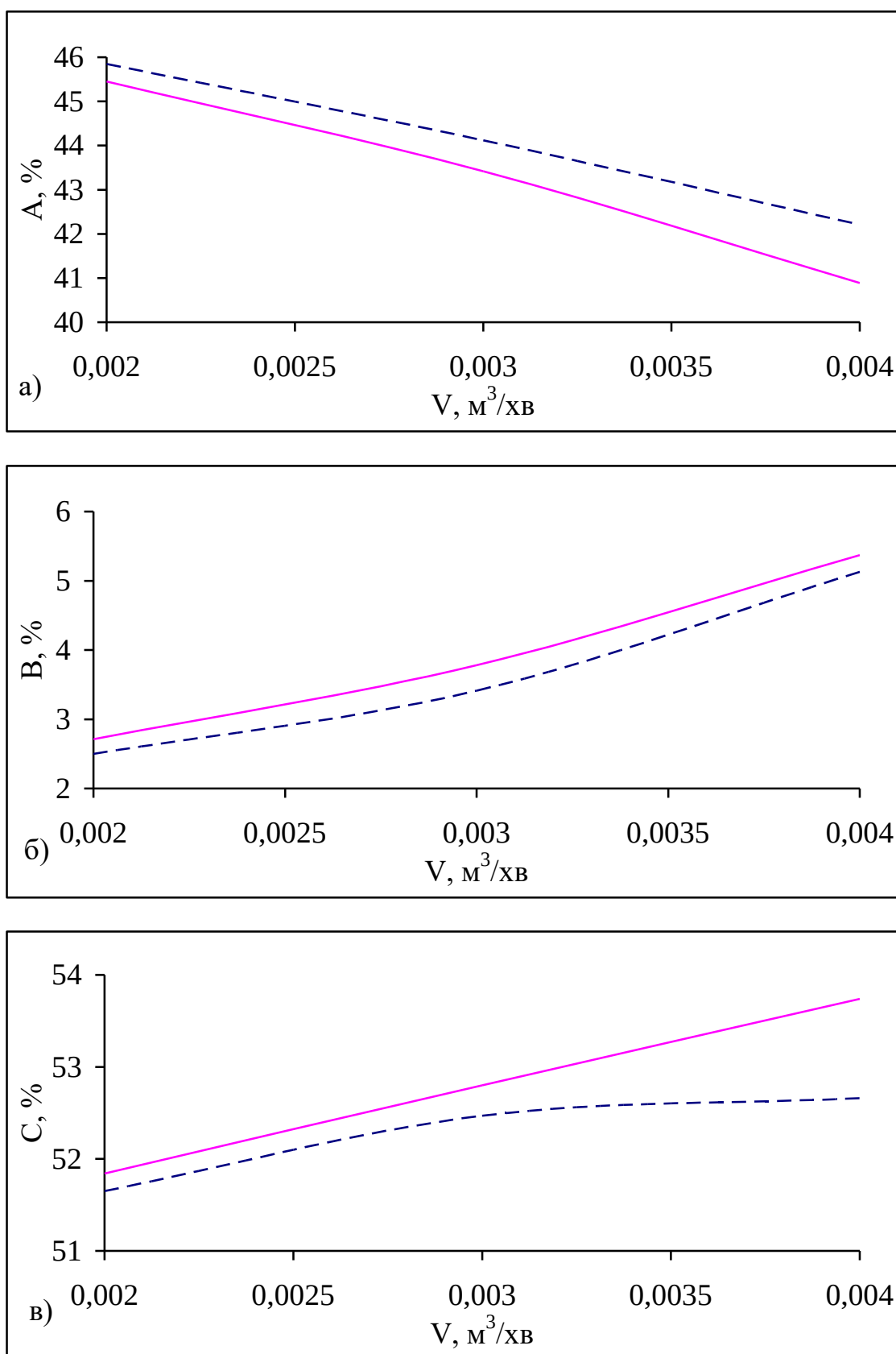


Рисунок 4.24 – Графічна залежність виходу: а) твердого залишку, б) сконденсованих та в) газоподібних продуктів від витрати повітря V при газифікації БВ2

З даних приведених графічних залежностей (рис. 4.21–4.24) видно, що на утворення конденсованих продуктів (смоли та смолоподібних сполук) впливають температура печі, витрата повітря та природа вихідної сировини. Отже, при газифікації Ш та Ш+КФ утворення смоли та смолоподібних сполук більше, ніж при газифікації БВ2 та БВ2+КФ. Чим більше витрата повітря та чим вище температура печі при газифікації Ш та Ш+КФ, тим менше вихід сконденсованих продуктів. Чим більше витрата повітря та чим вище температура печі при газифікації БВ2 та БВ2+КФ, тим більше вихід сконденсованих продуктів. На нашу думку, це пов'язано зі структурою вихідної сировини та температурами початку первинних та вторинних процесів її деструкції (піролізу).

Аналізуючи дані (табл. 4.5.), зокрема, зольність твердих залишків, можна стверджувати, що їх можна використовувати у якості сировини для будівельних матеріалів. Залишки від газифікації Ш та Ш+КФ, що отримані при витраті повітря $0,0005 \text{ м}^3/\text{хв}$, можна використовувати як сировину для подальшої активації або як добрива для покращення ґрунтів.

4.3. Визначення впливу умов газифікації на склад газу

Наступний етап досліджень з газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження проводили за допомогою двоступеневої лабораторної установки, блок-схема, якої представлена на рис. 2.3.

В печі відбувається піроліз і часткова газифікація органічної маси наповнювача (шкаралупи або бурого вугілля) і кам'яновугільних фусів. Парогазовий потік, який утворюється при цьому, надходить в активну зону електроконвертора, в якому відбувається конверсія вуглеводнів на розпеченому коксі в присутності водяної пари і діоксиду вуглецю. Сітчаста діафрагма сприяє рівномірному розподілу парогазового потоку при проходженні його крізь вуглецеву насадку. В процесі газифікації відбуваються реакції(4.36–4.47), які мають узагальнений вид:



Отриманий газ відбирається спеціальним пробовідбірником, після чого аналізується на газовому хроматографі «Кристал–2000».

Результати хроматографічного аналізу складу газу отриманого при газифікації полідисперсних систем наведені в таблиці 4.7 (Ш + Ф) та в таблиці 4.8 (БВ1 + Ф).

Таблиця 4.7

Результати хроматографічного аналізу складу газу отриманого при газифікації Ш + КФ

№	Температура печі $t_{п}$, С°	Температура електро- конвертора t_e , С°	Витрата повітря $м^3/хв$	№ паралельно- го дослідю	Вміст, % об.							
					H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	400	800	0,0005	1	19,6862	2,54614	38,412	1,44563	22,0809	2,052	6,72392	0,419
				2	19,5405	2,2103	37,8176	1,43046	22,5954	2,11455	6,71967	0,367
			0,002	1	22,1314	1,52037	40,4588	1,48312	24,1801	2,4865	9,05469	0,418
				2	21,598	1,50844	40,4887	1,40569	24,9724	2,5086	9,11869	0,413
2	400	1000	0,0005	1	25,4635	1,74646	38,9763	1,03534	32,527	2,05534	6,37601	0,41
				2	26,8292	1,7458	38,9657	1,03764	32,1017	2,07819	6,65653	0,413
			0,002	1	18,4706	1,64073	40,6418	1,17209	23,4456	2,09382	6,68974	0,38
				2	18,4288	1,60149	40,2084	1,13745	24,44	2,09438	6,70621	0,37
3	400	800	0,001	1	22,8716	3,74432	38,5443	1,78106	23,205	3,41001	9,9788	0,7777
				2	23,5061	3,89771	40,9875	1,75716	23,122	3,42051	9,0353	0,776
				3	22,4444	3,97058	41,5067	1,77274	23,1296	3,38035	9,96487	0,7534
		1000		1	23,3107	1,70699	38,183	1,54622	26,2526	3,13389	9,007	0,6615
				2	23,9829	1,75268	38,9879	1,60481	26,6429	3,16073	8,647	0,676
				3	23,6067	1,72624	37,1016	1,646	25,7172	3,10642	8,257	0,6841
4	500	800	0,0005	1	19,0206	2,80096	38,1338	1,54572	20,9083	2,6565	6,78548	0,37
				2	19,9852	2,71758	38,5399	1,50639	20,8689	2,66224	7,02375	0,37
		1000		1	24,8973	1,34564	38,27497	1,10871	24,3106	1,75065	5,2575	0,307
				2	24,96507	1,31713	38,85776	1,17038	24,3604	1,74575	5,04024	0,32

Продовження таблиці 4.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5	500	800	0,001	1	24,979	3,06153	40,3623	1,33675	22,2274	3,15778	8,83315	0,5163
				2	21,8447	3,0091	40,0921	1,32275	22,181	3,026	8,71515	0,5547
				3	21,9887	3,0586	40,1204	1,2991	22,5038	3,1902	8,48122	0,563
		1000		1	31,6367	1,49888	40,0867	1,21249	31,6578	3,01622	7,50681	0,5057
				2	32,548	1,43169	39,9552	1,23717	32,4083	3,01143	7,42884	0,5064
				3	31,5426	1,48432	40,2467	1,25209	31,7041	3,0294	7,55047	0,5118
6	500	800	0,002	1	19,4214	2,92542	40,2841	1,54021	20,3194	2,44759	7,45275	0,4699
				2	19,3099	2,92785	40,8094	1,5353	20,2451	2,48835	7,12841	0,4562
				3	19,5361	2,83552	40,2951	1,515645	20,6543	2,43173	7,137	0,4132
		1000		1	25,3324	1,67207	40,5698	1,10525	25,0622	2,08751	5,55633	0,3432
				2	25,1078	1,65953	40,4433	1,12793	26,3396	2,03119	5,56855	0,338
				3	25,4567	1,52827	40,6296	1,0497	25,3326	2,0276	5,78837	0,3405

Результати хроматографічного аналізу складу газу отриманого при газифікації БВ1 + КФ

№	Температура печі $t_{\text{п}}$, C°	Температура електро- конвертора $t_{\text{с}}$, C°	Витрата повітря $\text{м}^3/\text{хв}$	№ паралельно- го дослідю	Вміст, % об.							
					H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
1	500	800	0,002	1	10,78473	3,50406	51,7792	0,19624	18,7532	1,61216	6,20677	0,199
				2	10,5736	3,94479	51,6751	0,1967	19,7465	1,62351	6,20139	0,184
				3	10,4525	4,04283	51,7316	0,1928	18,6981	1,63536	6,18066	0,197
		1000		1	14,76	1,97987	54,4966	0,287893	24,4103	1,50248	5,03273	0,159
				2	14,196	2,07238	54,9758	0,284791	25,6484	1,46256	4,97695	0,137
				3	14,7992	2,06091	54,9203	0,278932	24,3764	1,44482	5,17085	0,162
2	500	800	0,003	1	11,30778	3,46946	52,3202	0,37662	13,455	1,70696	5,38158	0,277
				2	11,18849	2,86396	52,5078	0,368415	13,5105	1,72781	5,49956	0,3
		1000		1	13,35862	2,02192	53,6343	0,580215	21,0776	1,12004	5,59179	0,37
				2	13,3729	2,11005	53,9648	0,546422	21,1143	1,14178	5,73782	0,36
3	500	800	0,004	1	13,2926	1,96527	55,6581	0,3826	21,6337	1,68912	6,61129	0,379
				2	13,2077	1,92628	55,1724	0,430008	21,8031	1,64404	6,66404	0,367
				3	13,9219	1,94386	55,3277	0,566348	22,3585	1,58564	6,73614	0,393
		1000		1	14,0181	1,3358	57,374	0,509	22,5071	1,38689	6,82898	0,327
				2	14,9937	1,21453	57,5402	0,515443	23,5837	1,51574	6,61536	0,324
				3	14,1811	1,36837	57,6594	0,51255	23,3543	1,48046	6,83019	0,393

Під час відбору проби утвореного газоподібного продукту сконденсованих рідких продуктів не виявлено [184].

В таблицях 4.7 та 4.8 можна побачити, що кількісний вміст будь-якого компоненту коливається в залежності від умов проведення дослідів, оскільки на його утворення впливає три фактори: температура піролізної печі, температура електроконвертора та витрата повітря, що було підставою для побудови множинної лінійної регресії [185], загальний вигляд якої:

$$Y_{\text{розн.}} = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + \dots + b_n \cdot x_n \quad (4.48)$$

де $Y_{\text{розн.}}$ – результативний показник (функція відгуку);

$x_1, x_2 \dots x_n$ – фактори, які впливають на $Y_{\text{розн.}}$;

$b_0, b_1, b_2 \dots b_n$ – невідомі коефіцієнти, які можна визначити використовуючи спеціальну функцію в комп'ютерній програмі Excel або безпосередньо розрахувати за допомогою методу найменших квадратів.

Таким чином, з отриманих даних за допомогою (4.48) по кожному компоненту було побудовано множинну лінійну регресію для визначення розрахункового значення або прогнозування виходу окремого компоненту за допомогою розроблених рівнянь при заданих умовах, які представлені в табл. 4.9 для Ш+КФ та БВ1+КФ.

Таблиця 4.9

Математична залежність утворення компонентів при газифікації
Ш+КФ та БВ1+КФ та їх статистична оцінка

ПДС	№	Вид рівняння	Статистична оцінка		
			r	R ²	σ
1	2	3	4	5	6
Ш+ КФ	(4.49)	$O_2 = 8,142042 - 157,535 \cdot V - 0,00016 \cdot t_{\text{п}} - 0,00629 \cdot t_{\text{е}}$	0,807	0,622	0,821
	(4.50)	$N_2 = 38,03371 + 1181,635 \cdot V + 0,003526 \cdot t_{\text{п}} - 0,00157 \cdot t_{\text{е}}$	0,654	0,481	1,117
	(4.51)	$H_2 = -3,50213 - 1572,36 \cdot V + 0,021153 \cdot t_{\text{п}} + 0,021238 \cdot t_{\text{е}}$	0,674	0,454	3,799

Продовження таблиці 4.9

1	2	3	4	5	6
	(4.52)	$\text{CH}_4 = 3,299867 - 16,5925 \cdot V - 0,00141 \cdot t_{\text{п}} - 0,00141 \cdot t_{\text{е}}$	0,705	0,497	0,228
	(4.53)	$\text{CO} = 5,957965 - 1240,08 \cdot V - 0,0074 \cdot t_{\text{п}} + 0,026371 \cdot t_{\text{е}}$	0,755	0,570	3,737
	(4.54)	$\text{CO}_2 = 4,651382 - 125,972 \cdot V - 0,00089 \cdot t_{\text{п}} - 0,00167 \cdot t_{\text{е}}$	0,363	0,132	0,533
	(4.55)	$\text{C}_2\text{H}_4 = 18,49132 + 89,79153 \cdot V - 0,01123 \cdot t_{\text{п}} - 0,00671 \cdot t_{\text{е}}$	0,644	0,415	1,377
	(4.56)	$\text{C}_2\text{H}_6 = 1,247607 - 31,8803 \cdot V - 0,00103 \cdot t_{\text{п}} - 0,00029 \cdot t_{\text{е}}$	0,457	0,209	0,141
БВ1+ КФ	(4.57)	$\text{O}_2 = 9,668586 - 654,228 \cdot V - 0,00594 \cdot t_{\text{е}}$	0,929	0,862	0,913
	(4.58)	$\text{N}_2 = 39,28656 + 1596,1 \cdot V + 0,011496 \cdot t_{\text{е}}$	0,906	0,820	2,051
	(4.59)	$\text{H}_2 = 0,35735 + 670,7558 \cdot V + 0,011844 \cdot t_{\text{е}}$	0,847	0,717	1,609
	(4.60)	$\text{CH}_4 = -0,43369 + 123,2161 \cdot V + 0,000503447 \cdot t_{\text{е}}$	0,882	0,777	0,138
	(4.61)	$\text{CO} = -0,21379 + 300,6267 \cdot V + 0,022571 \cdot t_{\text{е}}$	0,665	0,442	3,530
	(4.62)	$\text{CO}_2 = 2,732742 + 1,75 \cdot V - 0,00136 \cdot t_{\text{е}}$	0,775	0,600	0,182
	(4.63)	$\text{C}_2\text{H}_4 = 5,904396 + 543,0542 \cdot V - 0,00169 \cdot t_{\text{е}}$	0,768	0,591	0,671
	(4.64)	$\text{C}_2\text{H}_6 = 0,032338 + 95,3 \cdot V - 3,9 \cdot 10^{-5} \cdot t_{\text{е}}$	0,906	0,820	0,094

З наведених в табл. 4.9 математичних залежностей по кожному компоненту газу, отриманого при переробці БВ1+КФ видно, що їх вміст залежить від температури електроконвертора та витрати повітря, на відміну від газу, отриманого при переробці Ш+КФ, котрий залежить ще й від температури печі. Це пов'язано з тим, що в даних дослідженнях, як було зазначено вище, при газифікації Ш+КФ температура печі становила 400 або 500 °С; при газифікації БВ1+КФ температура печі становила тільки 500 °С, тобто не змінювалась.

З отриманих математичних залежностей видно, що при газифікації Ш+КФ на утворення цільових компонентів генераторного газу, таких як СО

та H_2 , позитивно впливає збільшення температури електроконвертора, в той час як на такі компоненти як CH_4 , C_2H_4 та C_2H_6 даний фактор впливає негативно. При збільшенні температури печі вміст H_2 також зростає, однак вміст CO зменшується. Даний факт необхідно враховувати для задоволення вимог споживача до готової продукції. Зростання витрати повітря негативно впливає на утворення горючих компонентів, крім C_2H_4 .

При газифікації БВ1+КФ збільшення температури електроконвертора також впливає позитивно не тільки на утворення CO та H_2 , а також на вихід CH_4 , але не C_2H_4 та C_2H_6 . Зростання витрати повітря позитивно впливає на утворення горючих компонентів

В обох випадках відбувається закономірне зростання N_2 при зростанні витрати повітря.

За допомогою рівнянь (4.49)–(4.56) для Ш+КФ та (4.57)–(4.64) для БВ1+КФ було розраховано теоретичний вихід кожного компоненту при умовах реального досліду. Побудовано графічні відповідності фактичного та розрахункового значень (рис. 4.25 а-є) для газу, отриманого при газифікації Ш+КФ та для газу, отриманого при газифікації БВ1+КФ (рис. 4.26 а-є). Координатні осі для кожного компоненту: абсциси – фактичний вміст компоненту; ординати – розрахунковий вміст компоненту [186, 187].

З рис. 4.25 а-є та рис. 4.26 а-є видно, що залежності мають лінійний характер. Значення коефіцієнтів кореляції та детермінації, які наведені в табл.4.9, свідчать про достовірність досліджень.

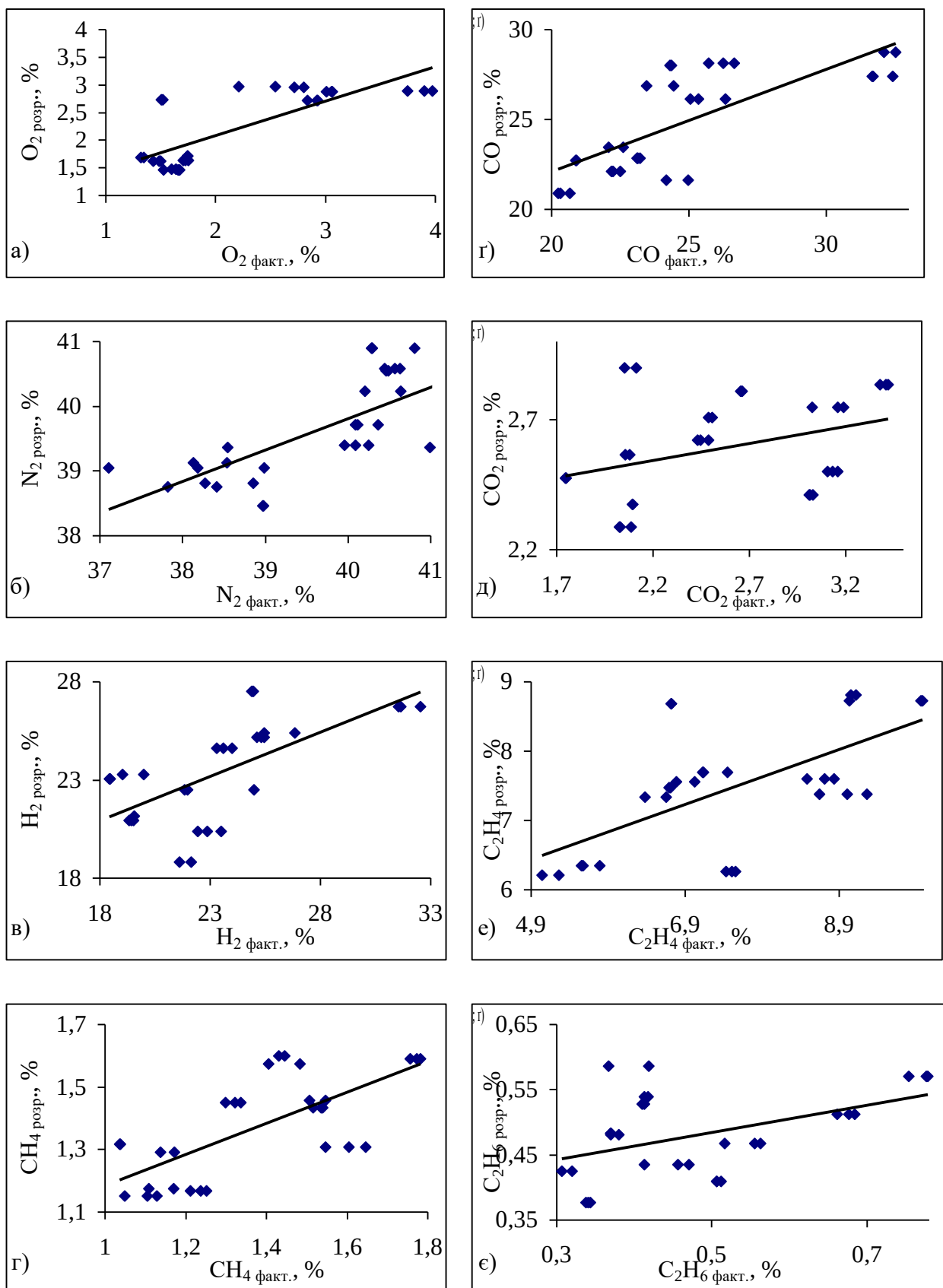


Рисунок 4.25 а–е – Відповідність між фактичними та розрахунковими значеннями компоненту при однакових умовах газифікації Ш+КФ

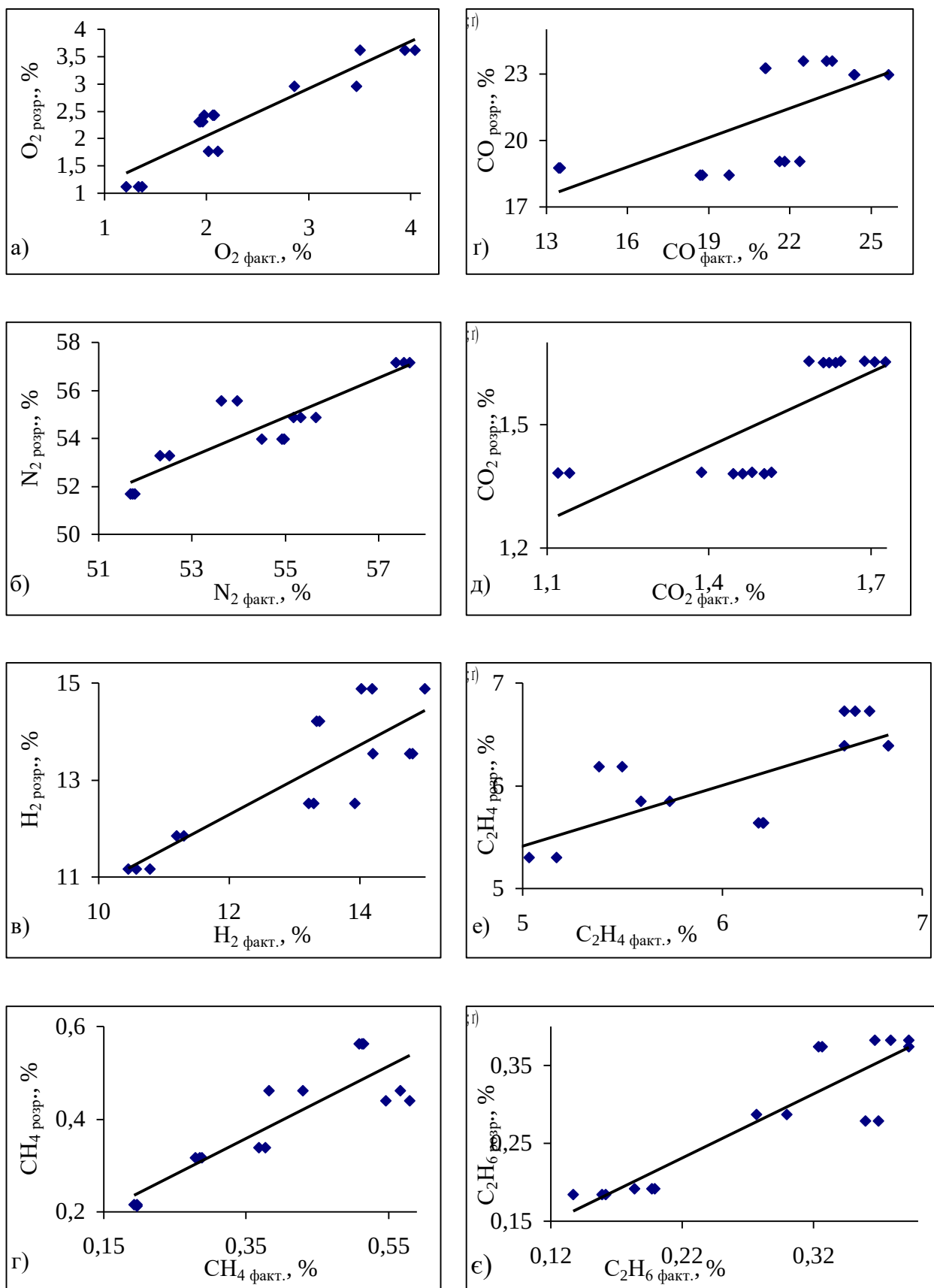


Рисунок 4.26 а–г – Відповідність між фактичними та розрахунковими значеннями компоненту при однакових умовах газифікації БВ1+КФ

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Встановлено, що процес газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження в інтервалі температур від 400 до 500 °С та витраті окиснювача (повітря) від 0,0005 до 0,004 м³/хв має 3 стадії, які відрізняються значеннями константи швидкості.

2. Розроблені математичні та графічні залежності впливу витрати повітря від 0,0005 до 0,004 м³/хв та температури 400 до 500 °С на значення констант швидкості та енергії активації, виходу твердого залишку, сконденсованих та газоподібних продуктів при газифікації полідисперсних систем.

3. Встановлено компонентний склад основних сконденсованих продуктів газифікації полідисперсних систем.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ПРИНЦИПОВОЇ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ГАЗИФІКАЦІЇ ПОЛІДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ РОБОТИ

Чимало робіт присвячено обґрунтуванню техніко-економічної ефективності впровадження нових екологічно чистих технологій газифікації та термолізу вугілля [188–193], а також матеріалів рослинного походження [194]. Дані роботи показують, як можна забезпечити енергетичну незалежність країни та суттєво скоротити споживання природного газу за рахунок заміни його альтернативними енергоносіями [195–197].

Для визначення економічної ефективності газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження було виконано наступне:

- 1) розробка принципової технологічної схеми газифікації;
- 2) розрахунок газогенераторних процесів по Lurgi;
- 3) порівняння отриманих даних;
- 4) економічна оцінка роботи.

5.1. Принципова технологічна схема газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження

На рис. 5.1. наведено принципову технологічну схему газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження, розроблену за результатами виконаних нами досліджень за умови використання сировини, показники якості якої відповідають показникам якості наведених в табл. 2.1 та 2.2.

В ємність 1 $V = 1 \text{ м}^3$ завантажують кам'яновугільні фуси (КФ). Ємність має рамокову мішалку, сорочку обігріву, радарний рівнемір. Для обігріву використовують пару або високотемпературний органічний теплоносіє (ВОТ). За допомогою регулятора підтримують температуру $t = 60\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$. Підігріті КФ подають на об'ємно-ваговий дозатор 2, далі вони поступають в

змішувач 3 з перемішуючим приладом скребкового типу S. Обігрів змішувача відбувається за рахунок електроенергії та підтримується сталим за допомогою регулятора.

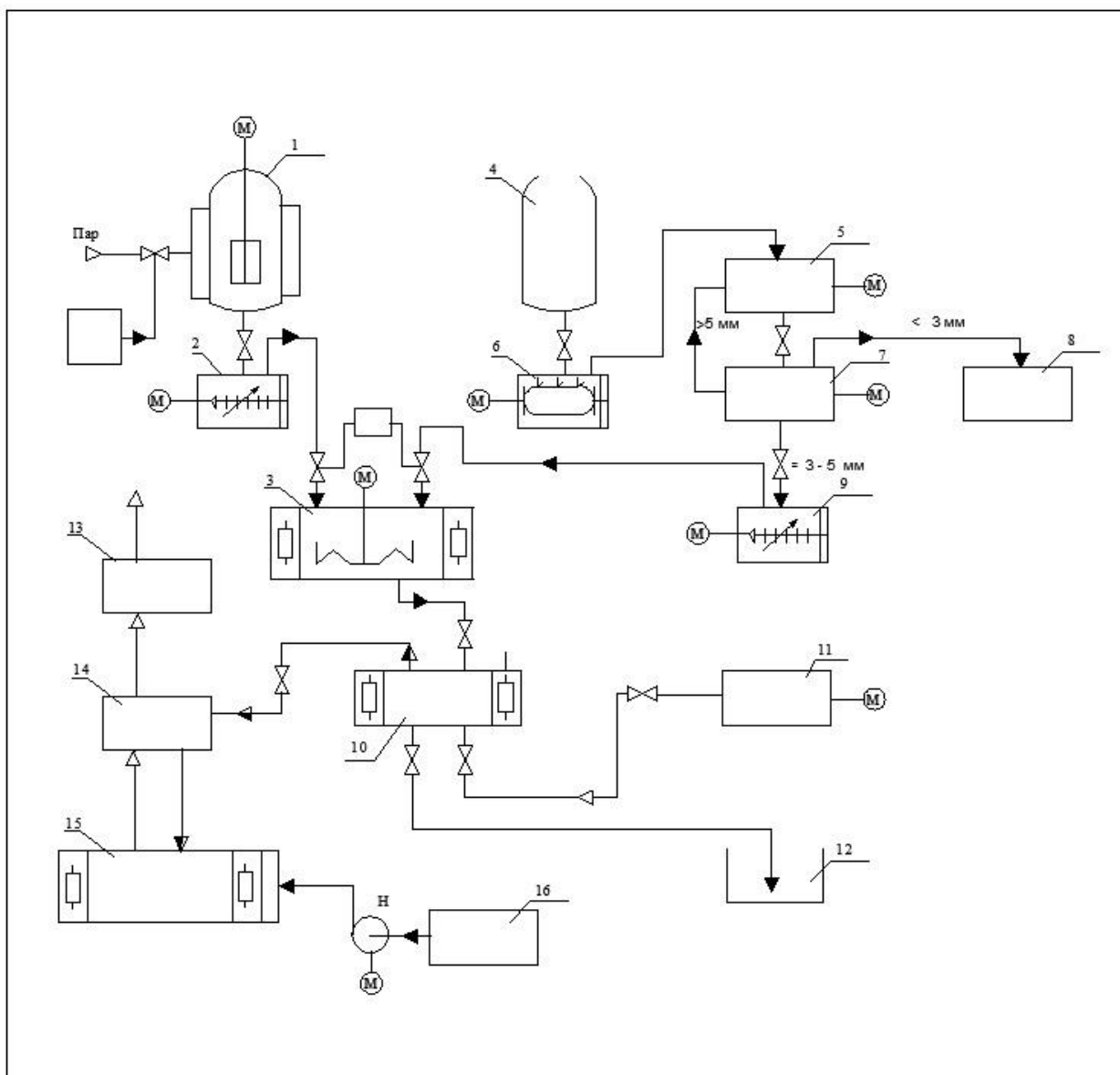


Рисунок 5.1 – Принципова технологічна схема газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження

1 – ємність з кам'яновугільними фусами; 2 – шнековий дозатор; 3 – змішувач; 4 – бункер з сировиною для твердого наповнювача; 5 – щокова дробарка; 6 – конвеєрний дозатор; 7 – вібраційні сита; 8 – бункер для сировини крупністю менше 3 мм; 9 – об'ємний дозатор; 10 – піч; 11 – компресор; 12 – збірник золи; 13 – газгольдер; 14 – блок рекуперації; 15 – електроконвертор; 16 – ємність з водою; Н1 – циркуляційний насос

В бункер 4 $V = 9 \text{ м}^3$ завантажують сировину для твердого наповнювача рівень котрої контролюють вібраційним датчиком. Далі сировина з бункера поступає на конвеєрний дозатор 6. З дозатору сировина поступає в шокову або валкову (в залежності від типу наповнювача) дробарку 5, після дроблення сировина поступає на вібраційні сита 7.

Підготовлений твердий наповнювач крупністю 3–5 мм поступає на об'ємно-ваговий дозатор 9 ротаційного типу, сировина крупністю понад 5 мм повертається в дробарку, сировину крупністю менше 3 мм відсіюють в бункер 8 для інших технологічних процесів. Наповнювач з дозатору надходить до змішувача 3 через регулятор, який забезпечує стале масове співвідношення КФ та твердого наповнювача в пропорції 1:9, тобто 10 % КФ та 90 % наповнювача.

Процес змішування при $t = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається впродовж 10 хв. Отримана полідисперсна система надходить до печі 10 та витримується впродовж 40 хв. Обігрів печі відбувається за рахунок електроенергії, надходження якої контролюється регулятором з відповідним підтримуванням температурного режиму в діапазоні 400–500 $^{\circ}\text{C}$. В піролізну печ за допомогою компресора 11 подається окиснювач – повітря. Витрата повітря регулюється та підтримується в діапазоні 0,0005–0,004 $\text{м}^3/\text{хв}$.

Утворені в результаті зола потрапляє до збірника 12, а паро- та газоподібні продукти (легкі та важкі вуглеводні, смоли тощо) подаються через блок рекуперації 14, для запобігання конденсації смолоподібних продуктів, в електроконвертор 15, який є циліндричною вертикальною піччю. Стінки електроконвертора виконані з корунду, закритого металевим кожухом. Зону нагріву створюють пари графітових електродів. Кожен електрод має водяне охолодження. В середині електроконвертора по висоті на сітчастій діафрагмі завантажена вуглецева насадка з кам'яновугільного коксу. Електронагрів здійснюється при подачі електричного струму до графітових електродів. Під час експерименту вуглецева насадка (кам'яновугільний кокс) знаходилась в розпеченому стані. Температурний режим контролюється та

підтримується в межах 1000–1100 °С. Блок водяного охолодження електроконвертора складається з ємності $16 V = 1 \text{ м}^3$, циркуляційного насосу Н1. Рівень води в ємності контролюється поплавковим рівнеміром, тиск – манометром. Витрата оборотної води визначається продуктивністю насосу Н1 та температура її підтримується в діапазоні $t = 20\text{--}25 \text{ °С}$.

Отримані газоподібні продукти (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 та C_2H_6) через блок рекуперації 14, де їх тепло використовується для підігріву парогазової суміші після печі, надходять до газгольдеру 13. Тиск в якому контролюється. Охолоджений газ спрямовують споживачеві.

5.2. Розрахунок газогенераторних процесів по Lurgi

За рахунок стрімкого розвитку обчислювальної техніки розрахунки різних технологічних процесів здійснюють за допомогою комп'ютерів та розроблених програм, які моделюють стан реакторів, параметри реакційного середовища, зміну властивостей сировини тощо. Проте сучасні обчислювальні програми лише покращують вже існуючі методи. При розрахунках газогенераторних процесів головним чином використовують методи: проф. В. Є. Грум-Гржимайло; проф. М. М. Доброхотова; проф. А. Б. Чернишова та ін. [198, 199]. При розрахунках процесів газифікації в залежності від досліджуваної сировини рекомендують користатися першим методом для кам'яного вугілля та металургійного коксу, другим для кам'яного та бурого вугілля, третім для торфу та низькосортного палива. Найбільше розповсюдження отримав метод проф. М. М. Доброхотова при якому умовно приймається, що процес газифікації є сумою процесів сухої перегонки (напівкоксування) в верхній частині шару та власне газифікації (в нижній частині шару), та генераторний газ являє собою суміш продуктів, отриманих в зоні газифікації та зоні сухої переробки [200].

Метод проф. М. М. Доброхотова достатньо часто використовується розробниками для розрахунку процесів газифікації [201].

Розрахунок матеріального балансу проведено на прикладі шаровій газифікації за технологією Lurgi. В якості сировини прийнято Ш+КФ, характеристика якої представлена в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

Характеристика Ш+КФ

ПДС	Технічний аналіз, %			Елементний склад, % мас			
	W_t^a	A^d	S_t^d	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	O_d^{daf}
Ш+КФ	7,8	2,4	0,13	55,2	5,7	0,29	36,28

Після проведення підготовчих розрахунків на 100 кг завантаженого палива в газогенератор (з урахуванням втрат) було визначено кількість та склад палива, яке піддається хімічним та термічним процесам в газогенераторі (табл. 5.5).

Таблиця 5.5

Кількість та склад палива, яке бере участь у газогенераторних процесах

Назва елементу, який є складовою частиною палива	Кількість вихідного палива, що завантажилось в газогенератор, кг	Фактична кількість вихідного палива, що піддається процесам в газогенераторі, кг	Молярна маса елементу	Кількість молей елементу, яка перейде в газ
1	2	3	4	5
C	50,89	49,79	12	4,149
H	5,26	5,15	2	2,575
S	0,12	0,11	32	0,0034
N	0,27	0,26	28	0,0093
O	33,45	32,73	32	1,023
A	2,21	2,16	-	-
W	7,8	7,8	18	0,433
Всього	100	98	-	-

Внаслідок проведення розрахунків газів сухої перегонки та газифікації було визначено кількість та склад газу, який можна отримати з ПДС Ш+КФ при витраті повітря $2 \text{ м}^3/\text{кг}$ та температури $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (1273 K) (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Продукти після газифікації Ш+КФ

Компоненти газу	Склад газу, % об	
	вологий	сухий
CO_2	12,23	13,53
CO	14,20	15,71
CH_4	3,01	3,33
C_mH_n	0,40	0,44
H_2	5,47	6,05
H_2S	0,02	0,02
N_2	54,98	60,86
NH_3	0,03	0,04
H_2O	9,65	-
Вологий газ	100	-
Сухий газ	-	100

Об'єм газу утвореного газу становить $287,379 \text{ м}^3/100 \text{ кг}$ сировини.

5.3. Порівняння компонентного складу газів та їх теплоти згоряння, отриманих підчас газифікації

Для визначення ефективності пропонованого способу газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження по відношенню до газифікації їх способом шарової газифікації за технологією Lurgi в таблиці 5.7 для Ш+КФ та таблиці 5.8 для БВ1+КФ наведено порівняння вмісту основних компонентів генераторного газу CO , H_2 , CH_4 , C_mH_n , CO_2 , які отримані дослідним (компоненти в газі після електроконвертора) та

розрахунковим шляхом при однакових умовах, а саме витраті повітря та температурі в реакційній зоні 1000 °С (1273 К) [202].

Таблиця 5.7

Порівняння вмісту основних компонентів генераторного газу,
отриманого при газифікації Ш+КФ

Компо- ненти газу	Витрата повітря					
	0,0005 м ³ /хв		0,001 м ³ /хв		0,002 м ³ /хв	
	Склад газу, % об		Склад газу, % об		Склад газу, % об	
	Lurgi	Дослід	Lurgi	Дослід	Lurgi	Дослід
СО	38,31	24,33	33,92	31,92	15,71	25,58
Н ₂	20,73	24,93	16,16	31,91	6,05	25,30
СН ₄	4,71	1,14	4,30	1,23	3,33	1,10
С _м Н _п	0,63	5,45	0,58	7,99	0,44	5,89
СО ₂	3,09	1,74	4,63	3,01	13,53	2,03
Q, МДж/кг	9,84	10,35	8,50	13,77	4,38	10,72
Кількість газу м ³ зі 100 кг сировини	188,8		208,5		287,4	

Таблиця 5.8

Порівняння вмісту основних компонентів генераторного газу,
отриманого при газифікації БВ1+КФ

Компо- ненти газу	Витрата доданого повітря					
	0,002 м ³ /хв		0,003 м ³ /хв		0,004 м ³ /хв	
	Склад газу, % об		Склад газу, % об		Склад газу, % об	
	Lurgi	Дослід	Lurgi	Дослід	Lurgi	Дослід
СО	26,56	24,81	12,66	21,10	2,69	23,15
Н ₂	10,18	14,58	5,64	13,36	3,90	14,40
СН ₄	2,59	0,28	2,09	0,56	1,73	0,51
С _м Н _п	0,34	5,21	0,28	6,02	0,23	7,11
СО ₂	5,05	1,47	12,74	1,13	18,37	1,46
Q, МДж/кг	6,12	8,66	3,49	8,62	1,79	9,67
Кількість газу м ³ зі 100 кг сировини	299,3		379,5		466,8	

На рисунках 5.2 для Ш+КФ та рис.5.3 для БВ1+КФ наведені графічні залежності на основі отриманих даних (- - - розрахунок; — дослід).

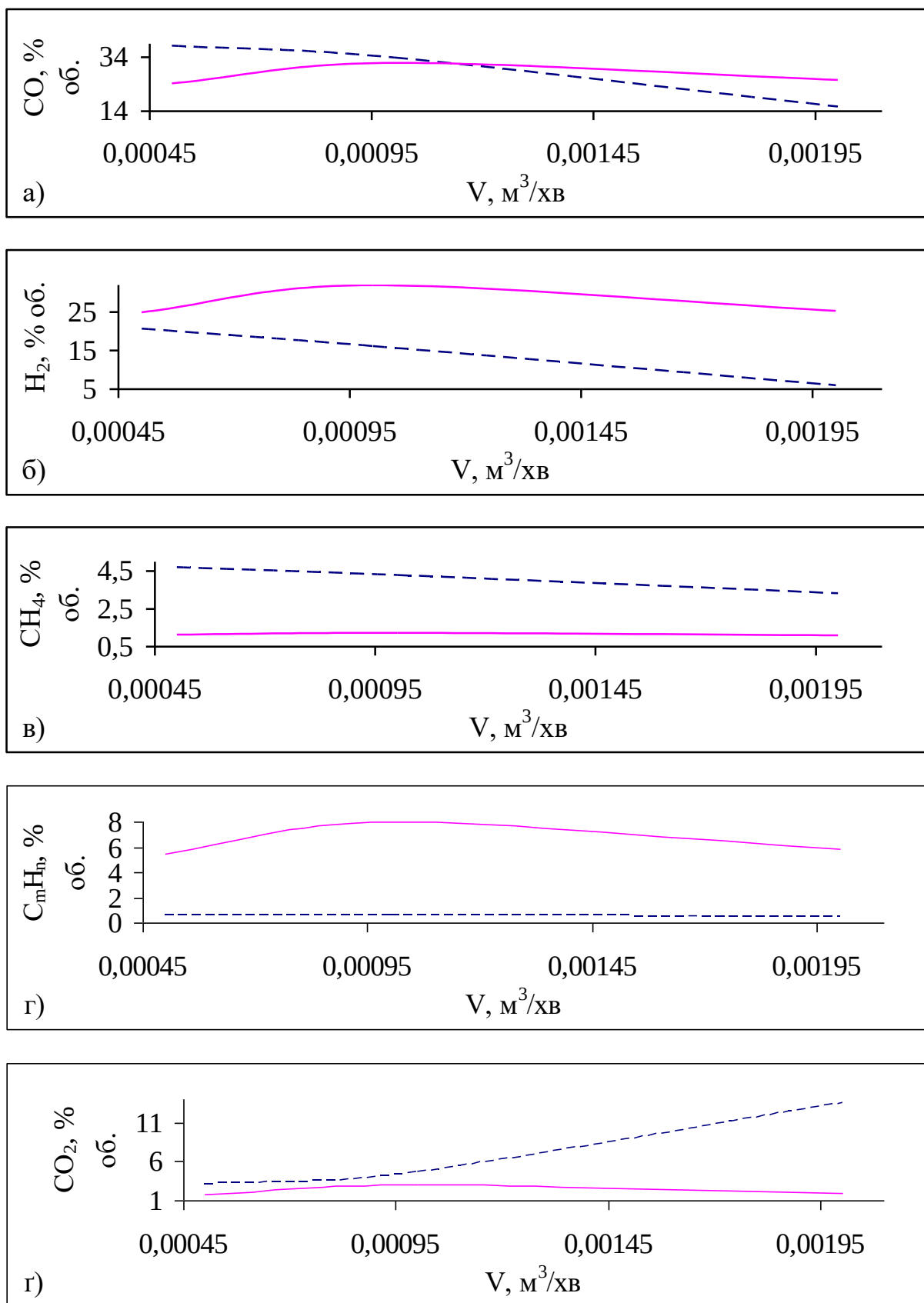


Рисунок 5.2 – Порівняння розрахункового та фактичного виходу: а) CO ; б) H_2 ; в) CH_4 ; г) C_mH_n ; д) CO_2 , від витрати повітря при газифікації Ш+КФ

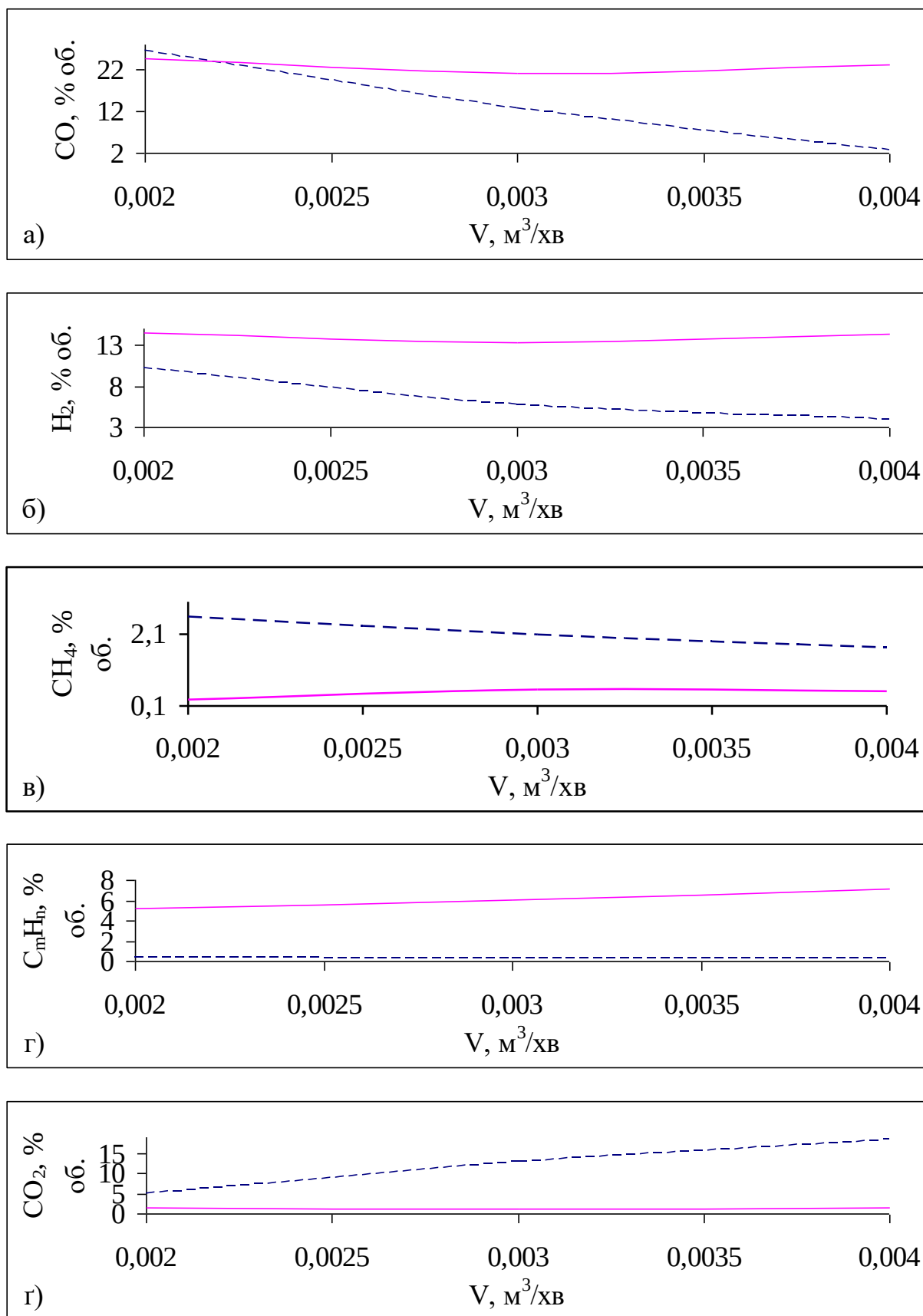


Рисунок 5.3 – Порівняння розрахункового та фактичного виходу: а) CO; б) H₂; в) CH₄; г) C_mH_n; г) CO₂, від витрати повітря при газифікації БВ1+КФ

З наведених графічних залежностей видно, що має місце значне підвищення вмісту в газі водню та оксиду вуглецю (II) при одночасному різкому скороченні вмісту метану і двооксиду вуглецю в отриманому газі. На наш погляд, це відбувається в наслідок вторинного піролізу на розпеченій коксовій насадці. Інтенсивність конверсії на другій стадії може бути викликана каталітичною активністю коксу, мінеральна частина якого містить значну кількість каталітично активних сполук S- та d-елементів (Fe, Na, K, Ca, Mg) [203].

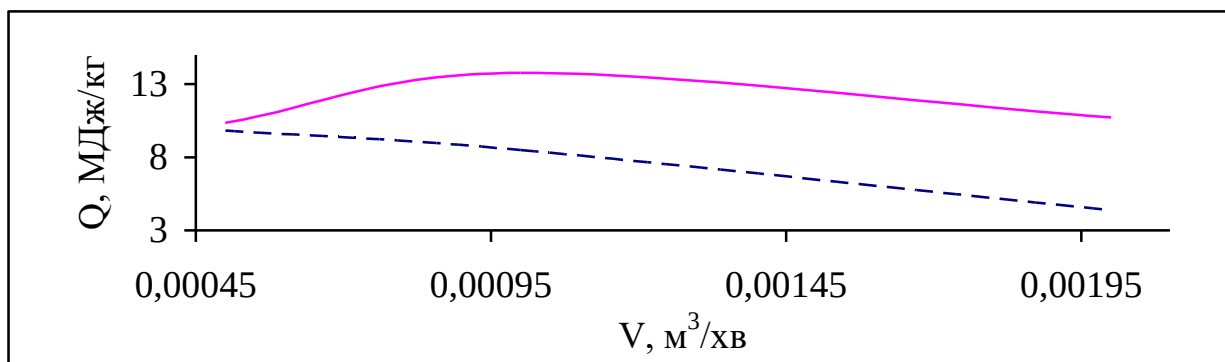


Рисунок 5.4 – Порівняння теплоти згоряння Q розрахункового (---) та фактичного (—) газів при газифікації Ш+КФ

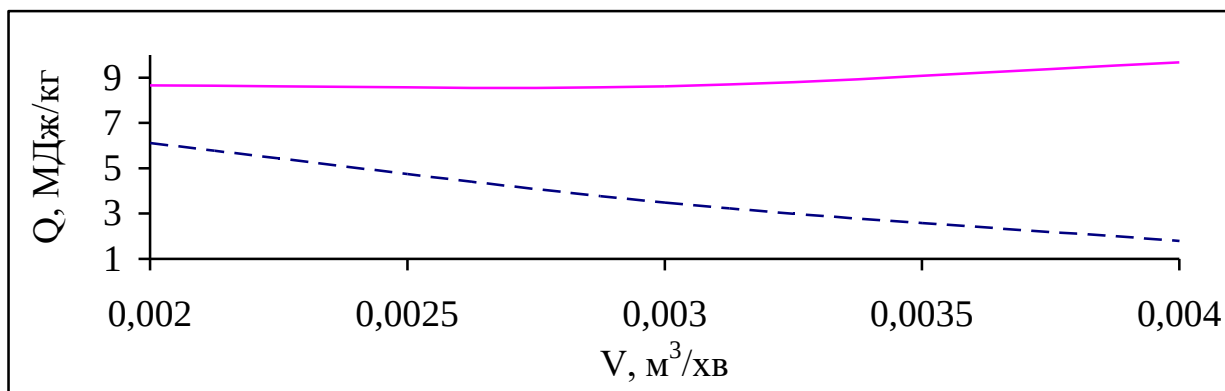


Рисунок 5.5 – Порівняння теплоти згоряння Q розрахункового (---) та фактичного (—) газів при газифікації БВ1+КФ

Аналізуючи наведені в табл. 5.7 та 5.8 дані та графічні залежності, які представлено на рис. 5.4 та 5.5, можна зробити висновок, що при

використанні пропонованого способу газифікації кам'яновугільних фусів можна отримати газ, теплота згоряння якого в 1,62 рази вища за газ від газифікації Ш+КФ класичним способом та в 2,47 рази вища за газ від газифікації БВ1+КФ класичним способом. Подальшими напрямками застосування газу можуть бути: енергетичне (для економії природного газу при його частковому або повному заміщенні), хімічне (у якості сировини для отримання синтез-газу).

Згідно прикладу складу газів (природний, коксовий, доменний) наведеному у роботі [197], на рис. 5.6 наведена гістограма порівняння компонентного складу цих газів з газами, які отримані та розраховані у дисертаційній роботі (табл. 5.7–5.8).

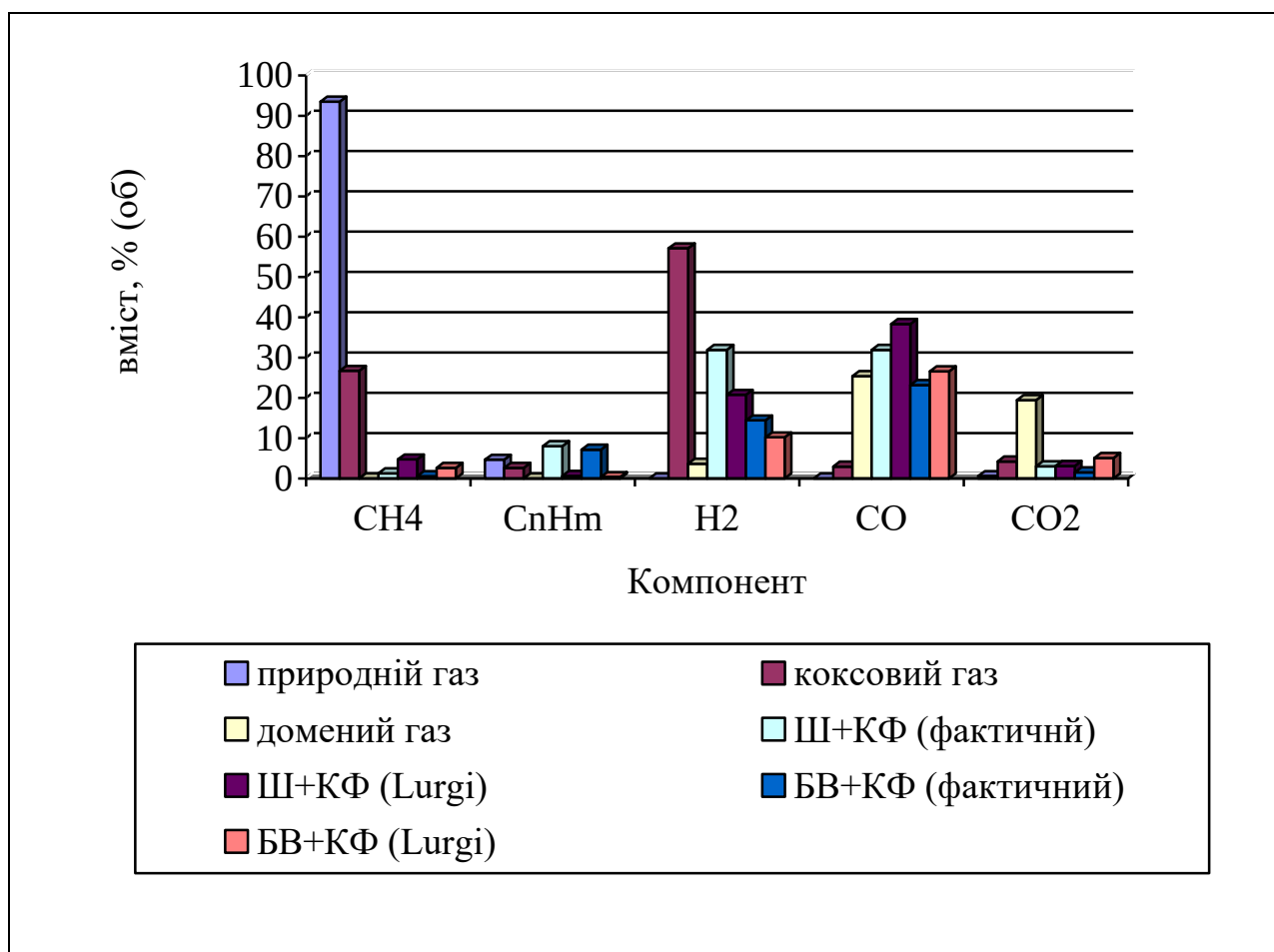


Рисунок 5.6 – Компонентний склад природнього, доменного, коксового, а також газів, отриманих підчас газифікації Ш+КФ (витрата повітря 0,001 м³/хв) та БВ1+КФ (витрата повітря 0,003 м³/хв)

5.4 Економічна оцінка роботи

Економічну доцільність способу газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження розраховували співставленням кількості газів та його теплоти згоряння, які отримані пропонованим способом та методом Lurgi.

Собівартість вихідної сировини складає (грн./т): КФ – 3600; БВ – 1200 та Ш – 2000 [204–206]. Відповідно, собівартість готових сумішей становить (грн./т): Ш+КФ – 2160,00 та БВ+КФ – 1440,00.

При газифікації 1000 т Ш+КФ можна отримати 2085000 м³ штучного газу (табл.5.7). Собівартість (с_{Ш+КФ}) 1 м³ цього газу буде складати (5.1):

$$c_{Ш+КФ} = \frac{2160000 \text{ грн}}{2085000 \text{ м}^3} = 0,97 \text{ грн/м}^3 \quad (5.1)$$

При використанні технології Lurgi його теплота згоряння становитиме 8,50 МДж/м³, а при використання пропонованого способу 13,77 МДж/м³ (табл. 5.7). Тобто коефіцієнт перерахунку дорівнюватиме (5.2):

$$K = \frac{13,77}{8,50} = 1,62 \quad (5.2)$$

отже, щоб отримати 13,77 МДж необхідно витратити 0,97 грн у разі використання пропонованої установки газифікації та 1,57 грн у разі використання технології Lurgi.

При газифікації 1000 т БВ+КФ можна отримати 3795000 м³ штучного газу (табл.5.8). Собівартість (с_{БВ+КФ}) 1 м³ цього газу буде складати (5.3):

$$c_{БВ+КФ} = \frac{1440000 \text{ грн}}{3795000 \text{ м}^3} = 2,64 \text{ грн/м}^3 \quad (5.3)$$

При використанні технології Lurgi його теплота згоряння становитиме 3,49 МДж/м³, а при використанні пропонованого способу 8,62 МДж/м³. Тобто коефіцієнт перерахунку дорівнюватиме (5.4):

$$K = \frac{8,62}{3,49} = 2,47 \quad (5.4)$$

отже, щоб отримати 8,62 МДж необхідно витратити 2,64 грн у разі використання пропонованої установки газифікації та 6,52 грн у разі використання технології Lurgi.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Розроблено принципову технологічну схеми газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження, яка може бути рекомендована до впровадження.

2. Проведено розрахунок матеріального балансу на прикладі шарової газифікації за технологією Lurgi. В якості сировини було прийнято Ш+КФ та БВ1+КФ. Проведено порівняння вмісту основних компонентів генераторного газу (CO , H_2 , CH_4 , C_mH_n , CO_2), отриманого дослідним (компоненти в газі після електроконвертора) та розрахунковим шляхом (на прикладі технології Lurgi) та встановлено значне підвищення вмісту в газі водню та оксиду вуглецю (II) при одночасному різкому скороченні вмісту CH_4 і двооксиду вуглецю.

3. Установлено, що при використанні пропонованого способу газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження можна отримати газ, теплота згоряння якого в 1,62 рази вища за газ від газифікації Ш+КФ класичним способом та у 2,47 рази вища за газ від газифікації БВ1+КФ класичним способом.

4. Подальшими напрямками застосування газу можуть бути: енергетичне (для економії природного газу при його частковому або повному заміщенні), хімічне (у якості сировини для отримання синтез-газу).

5. Встановлена економічна доцільність впровадження пропонованого способу газифікації у порівнянні з відомою технологією Lurgi.

ВИСНОВКИ

1. В дисертаційній роботі вирішено важливе науково-практичне завдання, яке характеризується науковою новизною і має практичне значення, а саме – розроблено технологію отримання штучних горючих газів шляхом газифікації побічних коксохімічних продуктів.

2. Вперше досліджено вплив складу полідисперсних систем на їх поведінку при підготовці до газифікації: час висипання, кут природного укосу та насипну густину при випусканні з бункеру, а також залипання при змішуванні.

3. Розроблені математичні та графічні залежності впливу витрати повітря від 0,0005 до 0,004 м³/хв та температури 400 до 500 °С на значення констант швидкості та енергії активації, виходу твердого залишку, сконденсованих та газоподібних продуктів при газифікації полідисперсних систем.

4. Розроблено принципову технологічну схеми газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження, яка може бути рекомендована до впровадження. Основними елементами технологічної схеми є масозмішувач, піч та електроконвертор.

5. Встановлено, що з точки зору витрати електроенергії, оптимальний розмір вуглецевої насадки для електроконвертору становить 10–13 мм та визначено, що витрата вуглецевої насадки (коксу) в процесі газифікації становить 0,014 % від загальної маси наважки, або 0,575 % від маси конвертованої сировини.

6. Встановлено, що при використанні пропонованого способу газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження можна отримати газ, теплота згоряння якого в 1,62–2,47 рази вища за теплоту згоряння газу, отриманого від газифікації за методом Lurgi.

7. Основні теоретичні положення та експериментальні дані дисертації використовуються в навчальному процесі на кафедрах «Хімічної технології переробки нафти і газу» Національного університету «Львівська

політехніка», «Металургійного палива та вогнетривів» Національної металургійної академії України та «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Тивари Х.П. Получение побочных продуктов коксования. Обзор / Х.П. Тивари, Р. Шарма, К. Кумар, П. Мишра, А. Роу, С.К. Халдар // Кокс и химия. – 2014. – № 12. – С. 29–37.
2. Степанов Ю.В. Образование и размывка фусов в хранилищах каменноугольной смолы / Ю.В. Степанов, С.А. Корчаков, Н.А. Беркутова, В.В. Звонарев, М.Н. Сизов, Ю.В. Яговитин, А.С. Зотов, А.А. Обухов // Кокс и химия. – 1999. – № 4. – С. 29–31.
3. Кузнецова Л.С. К решению проблемы ликвидации накопителей жидких химических отходов коксохимических предприятий / Л.С. Кузнецова, Н.И. Авилова, Ю.Б. Должанская, М.И. Близнюкова, Т.П. Григорьева, М.Я. Кудря // Кокс и химия. – 2002. – № 4. – С. 39–44.
4. Швед В.С. Опыт применения декантирующей центрифуги для очистки каменноугольной смолы от фусов / В.С. Швед, Е.М. Цуран, И.В. Сафина, В.А. Чимаров, Ю.А. Чирва // Кокс и химия. – 2004. – № 4. – С. 29–30.
5. Грабко В.В. Пропарка и мойка железнодорожных цистерн от каменноугольной смолы и бензольных углеводородов / В.В. Грабко, И.И. Присняк, Л.Ф. Сырова // Кокс и химия. – 2004. – № 7. – С. 40–43.
6. Якушева Е.А. Об образовании и качестве фусов каменноугольной смолы / Е.А. Якушева, Ю.В. Степанов // Кокс и химия. – 2013. – № 4. – С. 49–53.
7. Ковалев Е.Т. Утилизация отходов коксохимического производства. 1. Утилизация отходов процессов охлаждения коксового газа и извлечения из него аммиака / Е.Т. Ковалев, Л.С. Кузнецова, А.В. Миргородская, Е.Г. Бахолдина // Углекислотный журнал. – 2001. – № 5–6. – С. 51–54.
8. Тивари Х.П. Сравнительное исследование выхода побочных продуктов коксования на установке Дженкнера / Х.П. Тивари,

П.К. Банерджи, Р. Шарма, С.К. Халдар, П.Ч. Джоши // Кокс и химия. – 2014. – № 5. – С. 10–16.

9. Рачков В.Р. Образование и переработка химических отходов на коксохимическом производстве ОАО «ЕВРАЗ НТМК» / В.Р. Рачков, Е.А. Якушева // Кокс и химия. – 2015. – № 6. – С. 40–42.

10. Куркин В.В. О качестве каменноугольной смолы и технологии ее подготовки к переработке / В.В. Куркин, В.Н. Пинчугов, В.В. Кожевин // Кокс и химия. – 2001. – № 11. – С. 21–24.

11. Нагорний Ю.С. Властивості кам'яновугільних фусів / Ю.С. Нагорний, О.Ю. Сокол, С.Ю. Нагорна // Хімічні технології. Біотехнології. Екологія – 2011. – № 2 (48) – С. 243–246.

12. Лазорин С.Н. Каменноугольная смола. Получение и переработка / С.Н. Лазорин, Е.А. Скрипник – М.: Metallurgy, 1985. – 118 с.

13. Борисенко А.Л. Исследование состава и физико-химических свойств нетехнологических отходов коксохимического производства / А.Л. Борисенко, Н.И.Авилова, М.И. Близнюкова, Т.Я. Малахов // Углекислотный журнал. – 2009. – № 3–4. – С. 101–104.

14. Романюк И.В. Обращение с отходами на ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс» / И.В. Романюк, Л.Д. Бакун, А.Л. Борисенко, А.С. Малыш // Углекислотный журнал. – 2012. – № 3–4. – С. 35–43.

15. Ковалев Е.Т. Охрана окружающей среды в коксохимической промышленности Европы и США в 21 веке (обзор материалов 4-го Европейского конгресса по коксовому и металлургическому производству, 19-22 июня, 2000 г., Париж) / Е.Т. Ковалев, В.И. Рудыка, В.П. Малина, А.Г. Старовойт // Углекислотный журнал. – 2001. – № 1–2. – С. 63–65.

16. Павлович Л.Б. Снижение давления на окружающую среду на базе расчетов экологического риска / Л.Б. Павлович, А.А. Осокина, Д.В. Суржиков, В.Г. Лупенко // Кокс и химия. – 2016. – № 9. – С. 40–48.

17. Журавлева Н.В. Полициклические ароматические углеводороды в отходах коксохимического производства/ Н.В.Журавлева // Кокс и химия. – 2007. – № 6. – С. 35–38.
18. Лазорин С.Н. Обезвреживание отходов коксохимических заводов / С.Н. Лазорин, Г.И. Папков, В.И. Литвиненко – М.: Металлургия, 1977. – 238 с.
19. Kazak L. A. Centrifuge Treatment of Coal Tar / L. A. Kazak, V. Z. Kaidalov, L.F. Syrova, O.S. Miroshnichenko, A.S. Minakov // Coke and Chemistry – 2009 – Vol. 52 – No. 7 – P. 307–309.
20. Якушева Е.А. Метод определения α_1 -фракции в высокотемпературных пеках, фусах и осадках / Е.А.Якушева // Кокс и химия. – 2007. – № 1. – С. 34–35.
21. Державний класифікатор відходів ДК 005–96 <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/va018609-08#Text>
22. Справочник коксохимика. В 6–ти томах. Том 5. Коксохимическое производство. Проектирование, сооружение и ввод в эксплуатацию. экологическая и промышленная безопасность / Под общ. ред. А. М. Кравченко, Л. Н. Борисова. – Харьков: ФЛП Данилко Н. С., 2016. – 552 с. – Русск.яз.
23. Дорошенко Т.Ф. Охрана окружающей среды и рациональное использование отходов и побочных продуктов коксохимического производства / Т.Ф. Дорошенко, Ю.Г. Скрыпник // Кокс и химия. – 1997. – № 12. – С. 29–33.
24. Федюшко М.П. Стан промислових відходів міста Маріуполь та їх утилізація / М.П.Федюшко //Вісник аграрної науки Причорномор'я. – 2015. – Вип. 2. Том 1. Ч.2. – С. 187–195.
25. Борисенко А.Л. Создание безотходного коксохимического производства, стандартизация и нормирование в сфере обращения с отходами / А.Л.Борисенко // Углекимический журнал. – 2010. – № 3–4. – С. 111–115.

26. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования/ Под общ.ред. д-ра техн. наук Е. Т. Ковалева .– Харьков: Издательский Дом «ИНЭК», 2009. – 432 с. – Русск.яз.

27. 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, Ю.Б. Должанская, Ю.В. Телешев // Кокс и химия. – 2000. – № 6. – С. 35–43.

28. Салтанов А.В. Утилизация углеродсодержащих отходов в процессе высокотемпературного пиролиза каменного угля: спекающие и обмасливающие присадки / А.В. Салтанов, Л.Б. Павлович, Б.Ф. Пьянов, А.В. Калинина, Г.Р. Гайниева // Кокс и химия. – 2002. – № 4. – С.17–25.

29. Грабко В.В. К вопросу о совершенствовании охраны окружающей среды в химических цехах коксохимических заводов Украины / В.В. Грабко // Углекислотный журнал. – 2007. – № 6. – С. 64–68.

30. Czesław Olczak. Gospodarka odpadami w koksowni. Progi i bariery odzysku odpadów w procesie technologicznym koksowni / Czesław Olczak, Piotr Langer, Grzegorz Ligus // Chemik. – 10/2014. – Т. 68 – Р. 905–907.

31. Борисенко А.Л. Экологические проблемы коксохимических предприятий и пути их решения / А.Л.Борисенко // Углекислотный журнал. – 2005. – № 3–4. – С. 55–59.

32. Борисенко А.Л. Комплексные решения экологических проблем на ОАО «Запорожжкокс» / А.Л. Борисенко, А.С. Малыш, Г.М. Ткалич, С.В. Новик // Углекислотный журнал. – 2009. – № 1–2. – С. 96–100.

33. Білець Д. Ю. Пошук нового способу утилізації коксохімічних відходів / Д. Ю. Білець / Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції, 18-19 квітня 2019 р./ укл. Мірошниченко Д. В. – Харків, НТУ «ХПІ». – 84 с. (С. 18–19).

34. Карножицький П. В. Утворення та утилізація коксохімічних відходів / П. В. Карножицький. Д. Ю. Білець / Інформаційні технології:

наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Тези доповідей XXVII міжнародної науково-технічної конференції MicroCAD – 2019, 15-17 травня 2019 р.: у 4 ч. Ч. II. / за ред. проф. Сокола Є. І. – Харків: НТУ «ХП». – 400 с. (С. 265).

35. Білець Д. Ю. Утилізація «смоляних озер» / Д. Ю. Білець, П. В. Карножицький / Сучасні хімічні технології: екологічність, інновації, ефективність: Матеріали Всеукраїнської науково—практичної конференції, 3–4 жовтня 2019 р., м. Херсон. – Херсон: книжкове вид-во ФОП Вишемирський В. С., 2019. – 100 с. (С. 74–75).

36. Салтанов А.В. Утилизация твердых отходов коксохимического производства / А.В. Салтанов, Ф.З. Хамидулин, Б.Ф. Пьянков, Г.Р. Гайниева // Кокс и химия. – 2001. – № 1. – С.28–30.

37. Сабирова Т.М. О свойствах и применении дисперсий тонкоизмельченных фусов / Т.М. Сабирова, И.Ю. Рывкин, А.Я. Еремин, Е.М. Литвин, В.И. Бабанин // Кокс и химия. – 2002. – № 8. – С. 33–37.

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

39. Трифанов В.Н. Особенности производства кокса из угольной шихты с участием органических добавок / В.Н. Трифанов, П.Г. Горшков, А.Н. Беляничев, А.Г. Помазан. Э.И. Торяник, А.А. Любов, В.М. Кузниченко, Н.И. Малько, А.В. Сытник // Кокс и химия. – 2007. – № 6. – С. 23–31.

40. Егоров В.М. Совместимость каменноугольных фусов как добавки к угольной шихте с другими органическими отходами / В.М. Егоров, А.В. Гончаров // Углекислотный журнал. – 2000. – № 3–4. – С. 11–14.

41. Гуляев В.М. Новый способ уплотнения угольных шихт как метод снижения вредных выбросов при коксовании / В.М. Гуляев, Н.И. Панченко, А.И. Трикило // Углекислотный журнал. – 2007. – № 3–4. – С. 20–24.

42. Борисенко А.Л. Использование отходов коксохимического производства в составе водно-масляных эмульсий для подачи в угольную шихту / А.Л. Борисенко, Н.И. Авилова, М.И. Близнюкова, Т.П. Смирнова // Углекислотный журнал. – 2008. – № 3–4. – С. 71–76.
43. Борисенко А.Л. Термическое обезвреживание в коксовых печах отходов коксохимических предприятий / А.Л.Борисенко // Углекислотный журнал. – 2009. – № 5–6. – С. 59–69.
44. Шендрик Т.Г. Термолиз смесей бурого угля и нефтяных отходов / Т.Г. Шендрик, В.А. Кучеренко, Т.В. Хабарова, Ю.В. Тамаркина // Углекислотный журнал. – 2005. – № 1–2. – С. 45–49.
45. Faustov O.V. Using Coking Byproducts in Paint Production: a comparison of Quality Standarts / O.V. Faustov, A.V. Shilyakov, S.N. Klyukin, A.V. Bondarenko, I.V. Glazunova, N.N. Kiyashova, Yu.B. Molodtsov // Coke and Chemistry – 2019. –Vol. 62. – No. 11. – P. 532–535.
46. Pavlovich L.B. Anti-corrosion paint and varnish coatings employing wastes from coke and coal chemicals production / L.B. Pavlovich, N.M. Alekseeva, V.P. Dolgoplov, A.A. Popov // Metallurgist –2004. –Vol. 48. – No. 5–6. – P. 272–274.
47. Середницький Я.А. Властивості композиційних кам'яновугільних покриттів трубопроводів / Я.А. Середницький // Углекислотный журнал. – 2001. – № 1–2. – С. 45–50.
48. Герман К.Е. Проблемы производства котельного топлива из коксохимического сырья / К.Е. Герман, А.Л. Борисенко // Углекислотный журнал. – 2014. – № 5–6. – С. 48–54.
49. Динельт В.М. Получение топлива и специальных видов кокса на основе окомкования отходов углей и углеродистых материалов / В.М. Динельт, В.И. Ливенец, В.М. Страхов // Кокс и химия. – 2003. – № 9. – С. 40–43.

50. Егоров В.М. Каменноугольные фусы как связующее и восстановитель при получении рудно-углеродистых брикетов / В.М. Егоров, Е.И. Малый // Углекимический журнал. – 2003. – № 1–2. – С. 47–48.

51. Ильяшов М.А. Возможности использования жидких углеродсодержащих попутных продуктов коксования в качестве связующего при брикетировании угольной шихты / М.А. Ильяшов, И.В. Золотарев, В.А. Тамко, Е.И. Збыковский, И.И. Швеи, С.А. Евтушенко, С.В. Исаев, А.А. Кулик-Форостяный, С.И. Хвостенко, Л.С. Депутат // Углекимический журнал. – 2012. – № 5–6. – С. 71–79.

52. Борисенко А.Л. Определение эффективности использования углеводородных продуктов коксохимического производства и органического синтеза в качестве связующего для брикетирования части угольной шихты или ее компонентов. Сообщение 1. Получение брикетов из угольных шихт и концентратов с использованием различных видов углеводородных добавок. Определение качества угольных брикетов и частично брикетированных шихт / А.Л. Борисенко, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна, Д.А. Кошкарлов, А.П. Горбуля, Е.Л. Соловьев // Углекимический журнал. – 2018. – № 1. – С. 10–20.

53. Борисенко А.Л. Определение эффективности использования углеводородных продуктов коксохимического производства и органического синтеза в качестве связующего для брикетирования части угольной шихты или ее компонентов. Сообщение 2. Коксование базовых и частично-брикетированных угольных шихт в лабораторной 5-кг печи конструкции ГП «УХИН» / А.Л. Борисенко, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна, Д.А. Кошкарлов, А.П. Горбуля, Е.Л. Соловьев // Углекимический журнал. – 2018. – № 3–4. – С. 30–39.

54. Богомоллов А.Р. Переработка каменноугольных фусов / А.Р. Богомоллов, П.Т. Петрик, С.Д. Тихов, А.А. Богомоллов, Ю.О. Афанасьев, И.В. Дворовенко // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2005. – № 1. – С.65–69.

55. Борисенко А.Л. Регулирование выбросов загрязняющих веществ и обращение с отходами на коксохимических заводах Украины / А.Л. Борисенко, А.С. Малыш // Углекислотный журнал. – 2015. – № 3–4. – С. 43–51.

56. Салтанов А.В. Квалифицированное использование отходов химических цехов коксохимического производства / А.В. Салтанов, Л.Б. Павлович, А.Н. Патрушев, В.П. Зоткин // Кокс и химия. – 1999. – № 4. – С. 34–39.

57. Кулькова Т.Н. Об утилизации смолусодержащих отходов коксохимического производства ОАО «Новокузнецкий металлургический комбинат» / Т.Н. Кулькова, Н.В. Яблочкин, Е.А. Карякина, В.А. Литвинова, Д.А. Горбач, А.И. Гальченко // Кокс и химия. – 2007. – № 2. – С. 39–41.

58. Рубчевский В.Н. Реконструкция дозирочного отделения углеподготовительного цеха ОАО «ЗАПОРОЖКОКС» / В.Н. Рубчевский, Ю. А. Чернышов, С.А. Овчинникова, А.В. Подлубный, Ю.В. Ермак, Ю.С. Васильев, Э.И. Торяник, А.А. Журавский, Д.В. Беликов // Углекислотный журнал. – 2009. – № 1–2. – С. 32–37.

59. Пат. 57823 С2. Спосіб введення вуглеводневмісної добавки в вугільну шихту перед коксуванням / Ситенко І. В. – Опубл. 15.07.2003, Бюл. № 7.

60. Борисенко А.Л. Использование вторичных продуктов химических цехов и масел в процессе производства доменного кокса / А.Л. Борисенко, Ф.Ф. Чешко, Э.И. Торяник, Г.М. Ткалич, С.А. Овчинникова, Ю.А. Яценко, Д.Ф. Донской // Углекислотный журнал. – 2016. – № 5–6. – С. 15–21.

61. Кафтан Ю.С. Свойства кокса и 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.

62. Борисенко А.Л. Использование отходов коксохимического производства в составе водно-масляных эмульсий для подачи в угольную

шихту / А.Л. Борисенко, Н.И. Авилова, М.И. Близнюкова, Т.П. Смирнова // Углекислотный журнал. – 2008. – № 3–4. – С. 71–76.

63. Kravchenko S.A. Diminishing the Environmental Impact of Coke Plants / S.A. Kravchenko, T.F. Trembach, M.V. Mezentseva, I.A. Radychuk // Coke and Chemistry – 2019. – Vol. 62. – No. 7. – P. 324–328.

64. Титушкин В.А. Основные токсические опасности коксохимической продукции при воздействии на организм / В.А. Титушкин, Е.С. Гурьев, Л.В. Полуян // Кокс и химия. – 2015. – № 12. – С. 38–43.

65. Борисенко А.Л. Периодичность контроля содержания полициклических ароматических углеводородов в воздухе рабочей зоны коксохимических предприятий Украины / А.Л. Борисенко // Углекислотный журнал. – 2010. – № 1–2. – С. 84–88.

66. Куркин В.В. Утилизация вредных выбросов смолоперерабатывающей установки / В.В. Куркин, В.В. Добрынин, Э.М. Зимин // Кокс и химия. – 2001. – № 11. – С. 36–38.

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

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

69. Гребенюк А.Ф. Улавливание химических продуктов коксования. Ч.1. / А.Ф. Гребенюк, В.И. Коробчанский, Г.А. Власов, С.И. Кауфман – Донецк: Восточный издательский дом, 2002 – 227 с.

70. Ковалев Е.Т. К вопросу образования и использования полимеров бензольного отделения / Е.Т. Ковалев, Л.С. Кузнецова, Т.Я. Малахова, А.Л. Борисенко, И.В. Белошапка, Н.В. Кучма // Углекислотный журнал. – 2002. – № 5–6. – С. 43–46.

71. Ковалев Е.Т. Использование отходов и побочных продуктов коксохимического производства / Е.Т. Ковалев, А.Л. Борисенко, М.И. Близнюкова // Угلهхимический журнал. – 2004. – № 5–6. – С. 55–62.
72. Ковалев Е.Т. Основные направления энергохимического использования угля / Е.Т. Ковалев // Современная наука. – 2012. – №3 (11). – С. 40–44.
73. Смола В. И. ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения.: в 2-х ч.. Ч. 1 / В. И. Смола – М.: Полиграф сервис, 2013. – 384 с.
74. Папин А. В. Получение топливных брикетов из тонкодисперсных отходов угледобычи и углепереработки / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, А.В. Неведров, Т.Г. Черкасова // ФТПРПИ. – 2015. – № 5. – С. 43–49.
75. Папин А. В. Экологические и технологические аспекты утилизации коксовой пыли в виде топливных брикетов / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, В.С. Солодов // Безопасность в техносфере. – 2013. – № 2. – С. 66–70.
76. Волынкина Е.П. Влияние состава угольных брикетов на выбросы вредных веществ при сжигании / Е.П. Волынкина, С.А. Кудашкина, В.М. Страхов // Кокс и химия. – 1998. – № 9. – С.42–44.
77. Осокина А.А. Исследование состава попутных продуктов процесса пиролитического разложения каменных углей / А.А. Осокина, Н.В. Журавлева, Р.Р. Потонкина, З.Р. Исмагилов, П.П. Лазаревский, Ю.Е. Романенко, О.Л. Ципле // Кокс и химия. – 2017. – № 12. – С. 37–45.
78. Борисенко А.Л. Отходы и побочные продукты коксохимического производства. Классификация, нормирование и направления квалифицированного использования / А.Л. Борисенко, М.И. Близнюкова, Н.М. Голик // Угلهхимический журнал. – 2017. – № 5-6. – С. 38–48.
79. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 4. Электроснабжение. Обеспечение энергетическими ресурсами . Автоматизация управления технологическими процесами. Технологический

контроль коксохимического производства/ Под общ.ред. В.И. Рудыки, Л. Н. Борисова.– Харьков: ФЛП Либуркина Л. М., 2016. – 480 с. – Русск.яз

80. Копытов В.В. Газификация конденсированных топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития / В.В. Копытов – М.: Агрорус, 2012. – 509 с.

81. Chris Higman. Gasification / Chris Higman, Maarten van der Burgt – Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier, 2010. – 391 p.

82. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 2. Производство кокса/ Под общ.ред. В. И. Рудыки, Ю Е. Зингермана.– Харьков: Издательский Дом «ИНЭК», 2014. – 728 с. – Русск.яз.

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

84. Ronald W. Gasification Processes old and New: A Basic Review of the Major Technologies / Ronald W. // Breault Energies. – 2010. –№ 3. – P. 216–240.

85. Алешина А.С. Газификация твердого топлива: учебн. пособие / А.С. Алешина, В.В. Сергеев – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 202 с.

86. Лазаренко А.Я. Теоретические аспекты газификации кокса в доменном и не доменных технологических процессах / А.Я. Лазаренко, В.Е. Кононенко, Е.Л. Сорокин, А.П. Толстой // Кокс и химия. – 2003. – № 6. – С. 14–18.

87. Шульга И.В. Газификация древесных отходов / И.В. Шульга, О.И. Зеленский, А.А. Вихляев // Кокс и химия. – 2012. – № 8. – С. 41–44.

88. Федюхин А.В. Совершенствование систем пиролиза и газификации твердого топлива для эффективной выработки тепловой и электрической энергии / А.В. Федюхин, И.А. Султангузин, Т.А. Степанов, Е.В. Волошенко, С.Ю. Курзанов, М.В. Исаев // Кокс и химия. – 2013. – № 8. – С. 38–42.

89. Булат А.Ф. Структура и взаимосвязь процессов комплексной переработки углеродсодержащих сред методом плазменной газификации / А.Ф. Булат, Л.Т. Холявченко, С.Л. Давыдов, В.И. Рудыка // Углекислотный журнал. – 2014. – № 3–4. – С. 7–14.

90. Ефимов Н.Н. Метод газификации низкорекреационного угля в восходящем струйно-вихревом потоке активированного окислителя / Н.Н. Ефимов, А.А. Белов, Д.А. Шарофост, Н.В. Федорова, А.С. Ощепков, А.В. Рыжков, В.С. Пряткина // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. Техн. Науки. – 2015. – № 2. – С. 40–44.

91. Шафорост Д.А. Математическое моделирование процесса газификации твердого топлива / Д.А. Шафорост, А.П. Савостьянов, Н.Н. Ефимов, Н.В. Федорова, С.В. Скубченко // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. Техн. Науки. – 2009. – № 1. – С. 64–68.

92. Пляцук Л.Д. Підвищення екологічної безпеки теплових електростанцій за рахунок технології газифікації вугілля / Л.Д. Пляцук, С.В. Батальцев // Екологічна безпека – 2012. – № 2 (14). – С. 90–92.

93. Корчевой Ю.П. Экологически чистые угольный энерготехнологии / Ю.П. Корчевой, А.Ю. Майстренко, А.И. Топал – Киев: Наукова думка, 2004. – 187 с.

94. Салиев А.Н. Лабораторная установка газификации углеродсодержащих материалов под давлением / А.Н. Салиев, А.Г. Левченко, Р.Е. Яковенко, Г.Б. Нарочный, Н.Д. Земляков, А.П. Савостьянов // Вестник КемГУ – 2013. – Т.3. – № 3 (55). – С. 104–108.

95. Брик Д.В. Газифікація некондиційного вугілля Львівсько-Волинського басейну / Д.В. Брик, Ю.В. Стефаник // Углекислотный журнал. – 2010. – № 1–2. – С. 20–32.

96. Сарыглар Ч. А. Основные направления переработки угля / Ч. А. Сарыглар, Р.Б. Чысыма // Фундаментальные науки – 2018. – № 18. – С. 121–127.

97. Naletov V. A. Information Approach for optimizing the Load Distribution during Steam Generation in Lignite Gasification, / V. A. Naletov, M. B. Glebov, A.Yu. Naletov // *Coke and Chemistry* – 2016. – Vol. 59. – No. 10. – P. 396–398.

98. Товажнянский Л.Л. Исследование структуры основных схем газификационных агрегатов большой единичной мощности / Л.Л. Товажнянский, Т.З. Зебешев, А.Ю. Перевертайленко, П.А. Капустенко, С.И. Бухкало, А.С. Комутова / *Інтегровані хімічні технології*. 2016. – № 4. – С. 9–16.

99. Парфенюк А.С. Крупномасштабная комплексная переработка твердых углеродистых промышленных и бытовых отходов / А.С. Парфенюк // *Кокс и химия*. – 2001. – № 5. – С. 41–43.

100. Шульга И.В. Влияние состава и свойств сырья на выход твердого продукта при термолизе малометаморфизованного угля / И.В. Шульга // *Кокс и химия*. – 2001. – № 7. – С. 6–9.

101. Шендрик Т.Г. Термолиз смесей бурого угля и нефтяных отходов / Т.Г. Шендрик, В.А. Кучеренко, Т.В. Хабарова, Ю.В. Тамаркина // *Угледохимический журнал*. – 2005. – № 1–2. – С. 45–49.

102. Leszek S. Simulation analysis of wastes gasification technologies / S. Leszek, S. Marek, G. Czerski, L. Kieltyka // *Energy and Fuels* 2016, E3S Web of Conferences Volume 14 (2017), Krakow, Poland 21–23 September 2016. – P. 519–531.

103. Sansaniwal S.K. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review / S.K. Sansaniwal, K. Pal, M.A. Rosen, S.K. Tyagi // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – V. 72. – P. 363–384.

104. Mohamed R.O. Ali. Investigating the Effect of Pyrolysis Parameters on Product Yields of Mixed Wood Sawdust in a Semi-Batch Reactor and its Characterization / Mohamed R.O. Ali, Ahmed Gaber H. Saif, Seddik S. Wahid // *Petroleum and Coal*. – 2020. – Vol. 62 (1). – P. 255–272.

105. Block C. Co-pyrogasification of Plastics and Biomass, a Review / C. Block, A. Ephraim, E. Weiss-Hortala, D. Pham Minh, A. Nzihou, C. Vandecasteele // *Waste and Biomass Valorization*. – 2019. –10 (3). – P. 483–509.
106. Донской И.Г. Математическое моделирование газификации древесины с разложением смолистых продуктов на частицах активных компонентов / И.Г. Донской // *Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ*. – 2018. – Т. 20.– № 11–12. – С. 107–117.
107. Ding L. Development of an ultra–small biomass gasification and power generation system: Part 2. Gasification characteristics of carbonized pellets/briquettes in a pilot –scale updraft fixed bed gasifier / L. Ding, K. Yoshikawa, M. Fukuhara, Y. Kowata, S. Nakamura, D. Xin, L. Muhan // *Fuel*. – 2018. – V. 220. – P. 210–219.
108. Heidenreich S. New concepts in biomass gasification / S. Heidenreich, P.U. Foscolo // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2015. – V. 46. – P. 72–95.
109. Zhang Y. Co-gasification of coal and biomass in a fixed bed reactor with separate and mixed bed configurations / Y. Zhang, Y. Zheng // *Fuel*. – 2016. – V. 183. – P. 132–138.
110. Abdoulmoumine N. A review of biomass gasification syngas cleanup / N. Abdoulmoumine, S. Adhikari, A. Kulkarni, S. Chattanathan // *Applied Energy*. – 2015. – V.155. – P. 294–307.
111. C.A.V.B. de Sales. Experimental study on biomass (eucalyptus spp.) gasification in a two–stage downdraft reactor by using mixtures of air, saturated steam and oxygen as gasifying agents / C.A.V.B. de Sales, D.M.Y. Maya, E.E.S. Lora, R.L. Jaen, A.M.M. Reyes, A.M. Gonzalez, R.V. Andrade // *Energy Conversion and Management*. – 2017. – V. 145. – P. 314–323.
112. Woolcock P.J. A review of cleaning technologies for biomass–derived syngas / P.J. Woolcock, R.C. Brown // *Biomass and Bioenergy*. – 2013. – V. 52. – P. 54–84.

113. Kaisalo N. Reforming solutions for biomass-derived gasification gas – Experimental results and concept assessment / N. Kaisalo, J. Kihlman, I. Hannula, P. Simell // *Fuel*. – 2015. – V. 147. – P. 208–220.
114. Ran J. High temperature gasification of woody biomass using regenerative gasifier / Ran J., Li C. // *Fuel Processing Technology*. – 2012. – V. 99. – P. 90–96.
115. Hurley S. Catalytic gasification of woody biomass in an air-blown fluidized-bed reactor using Canadian limonite iron ore as the bed material / S. Hurley, C. Xu, F. Preto, Y. Shao, H. Li, J. Wang, G. Tourigny // *Fuel*. – 2012. – V. 91. – P. 170–176.
116. Tuomi S. Effect of pressure on tar decomposition activity of different bed materials in biomass gasification conditions / S. Tuomi, N. Kaisalo, P. Simell, E. Kurkela // *Fuel*. – 2015. – V. 158. – P. 293–305.
117. Rudyka V.I. Diversification at Giprokoks: New Products from Carbon-Bearing Materials / V.I. Rudyka, M.A. Soloviov, A.A. Tsymbal // *Coke and Chemistry*. – 2019. – Vol. 62. – No. 7. – P. 318–321.
118. Kazak L. A. Desing Innovations in the Chemical Shop of Coke Plants / L. A. Kazak, V.A. Kofanova // *Coke and Chemistry*. – 2019. – Vol. 62. – No. 7. – P. 293–295.
119. Халатов А.А. Сжигание и газификация альтернативных топлив / А.А. Халатов, И.И. Борисов, С.Г. Кобзарь, Г.В. Коваленко, О.Е. Хлебников // *Пром. теплотехника*. – 2006. – Т. 28. – № 4. – С. 53–63.
120. Губинский М.В. Исследование процесса пролиза отходов биомассы в плотном слое / М.В. Губинский, Ю.В. Шишко, Г.Л. Шевченко, А.Ю. Усенко, С.С. Федоров, Е.В. Кремниева // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2008. – № 2. – С. 29–32.
121. Кучеренко В.О. Процес і продукти термолізу довгополум'яного вугілля з відходами коксохімічних заводів / В.О. Кучеренко, В. О. Тамко, Т.Г. Шендрік, В.М. шевкопляс // *Питання хімії та хімічної технології*. – 2017. – № 4. – С.56–63.

122. Тамаркина Ю.В. Углеродные сорбенты из смесей бурого угля с нефтяными отходами / Ю.В. Тамакрина, Т.В. Хабарова, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – С. 44–51.

123. Билец Д.Ю. Исследования по утилизации жидких органических отходов путем окислительного пиролиза / Д.Ю. Билец // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2014. – № 4. – С. 113–115.

124. Билец Д.Ю. К вопросу о повышении экологичности коксохимических производств / Д.Ю. Билец, П.В. Карножицкий, А.Л. Борисенко // Угلهхимический журнал. – 2015. – № 1–2. – С. 27–30.

125. Билец Д. Ю. Метод энергетического использования побочных продуктов коксохимических предприятий / Д.Ю. Билец, П.В. Карножицкий // Угلهхимический журнал. – 2016. – №.5–6. – С. 32–35.

126. Билец Д. Ю. Разработка способа утилизации побочных продуктов коксохимических предприятий / Д. Ю. Билец, П. В. Карножицкий / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Тези доповідей XXIV Міжнародної науково-технічної конференції, Ч. II (18–20 травня 2016 р., м. Харків) / за ред. проф. Сокола Є. І. – Харків, НТУ «ХПІ». – 343 с. (С. 293).

127. Білець Д. Ю. Утилізація органічних відходів в промислово розвинених регіонах / Д. Ю. Білець, П. В. Карножицький / Сучасні хімічні технології: екологічність, інновації, ефективність // матеріали Всеукраїнської науково—практична конференції, 5–6 жовтня 2017 р., ХНТУ м. Херсон (Україна). – Херсон: вид-во ПП Вишемирський В. С., 2017. – 110 с. (С. 88).

128. Білець Д. Ю. Отримання генераторного газу при переробці коксохімічних відходів / Д. Ю. Білець, П. В. Карножицький / Майбутній науковець – 2017: матеріали всеукр. наук.—практ. конф. 1 груд. 2017 р., м. Сєвєродонецьк / укладач В. Ю. Тарасов – Сєвєродонецьк: Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля, 2017. – 774 с. (С. 381–382).

129. Елишевич А.Т. Брикетирование полезных ископаемых: Учебн. для вузов / А.Т. Елишевич – М.: Недра, 1989 – 300 с.

130. Зенков Р.Д. Механика насыпных грузов / Р.Д. Зенков – М.: Недра, 1964 – 311 с.
131. Зимон А.Д. Аутогезия сыпучих материалов / А.Д. Зимон, Е.И. Андрианов – М.: Металлургия, 1978. – 288 с.
132. Еремин А.Я. Изменение физико-механических свойств смесей мелкозернистых и тонкодисперсных материалов со связующими на стадиях подготовки и прессования в процессе брикетирования / А.Я. Еремин, В.И. Бабанин // Кокс и химия. – 2003. – № 4. – С. 17–26.
133. Парфенюк А.С. Исследование физико-механических характеристик углешихтовых смесей с лигносульфонатом / А.С. Парфенюк, С.П. Веретельник, П.Я. Нефедов, П.И. Шашмурын // Кокс и химия. – 1989. – № 8. – С. 8–10.
134. Носков В.А. Аналитическое исследование распределения уплотнения брикета в формующих элемента валкового пресса / В.А. Носков // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2000. – № 1. – С. 95–98.
135. ДСТУ 4096–2002 Вугілля буре, кам'яне. Антрацит. Горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторних випробувань. – Київ.: ДП «Держстандарт України», 2009. – 12 с.
136. ДСТУ ISO 1928:2006 (ISO 1928:1995, IDT) Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння. – Київ.: ДП «Держспоживстандарт України», 2008. – 40 с.
137. ДСТУ 3528–97 (ISO 334–92) Паливо тверде мінеральне. Визначення вмісту загальної сірки. Метод Ешка. – Київ.: ДП «Держспоживстандарт України», 1998. – 9 с.
138. ДСТУ ISO 589:2015 (ISO 589:2008, IDT) Вугілля кам'яне. Визначення загальної вологи / <https://www.iso.org/standard/45370.html>
139. ISO 1171–97 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – М.: ФГУП Стандартиформ, 2006. – 6 с.

140. ДСТУ ISO 562:2015 (ISO 562:2010, IDT) Вугілля кам'яне та кокс. Визначення виходу летких речовин / <https://www.iso.org/standard/55943.html>
141. ГОСТ 2408.1–95 (ISO 625–96) Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 20 с.
142. ДСТУ ISO 17246:2010 (ISO 17246:2010, IDT) Вугілля. Технічний аналіз. – Київ.: ДП «Держспоживстандарт України», 2014. – 4 с.
143. ГОСТ 27313–95 (ИСО 1170–77) Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 16 с.
144. ГОСТ 28743–93 (ISO 333–83) Топливо твердое минеральное. Методы определения азота. – М.: ФГУП Стандартиформ, 2005. – 10 с.
145. ГОСТ 20287–91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания <http://csm.kiev.ua/nd/nd.php?b=2&l=11411>
146. ГОСТ 2477–65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды <http://csm.kiev.ua/nd/nd.php?z=2477&st=0&b=2>
147. ГОСТ 7847–73 Пек каменноугольный. Метод определения массовой доли веществ, нерастворимых в толуоле. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1993. – 7 с.
148. Мартынова А.Ю. Определение компонентного состава коксового газа / А.Ю. Мартынова, Д.А. Красножененко, М.А. Гордиенко // Углекислотный журнал. – 2015. – № 1–2. – С. 34 – 38.
149. Asha Srinivasan. Removal of oil by walnut shell media / A. Srinivasan, T.Viraraghavan // Bioresource Technology. – 2008. – Т. 99. – Р. 8217–8220.
150. Эюбова Н.А. Пиролиз биомассы растительного сырья орехоплодных культур *Juglans Regia* L. и *Corylus Avellana* L. в присутствии и без $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / Н.А. Эюбова, С.М. Алиев, К.Д. Султанов // Химия растительного сырья. – 2015. – № 1. – С. 197–203.

151. Слободской С.А. Электротермия в новых процессах углехимии: монография / С.А. Слободской. – Х.: Изд-во «Підручник НТУ «ХП»», 2013. – 252 с.
152. Слободской С.А. Вклад УХИНа в развитие теории и практики использования электротермии в углехимии / С.А. Слободской // Углехимический журнал. – 2000. – № 1–2. – С. 46 – 50.
153. Слободской С.А. Электротермический процесс конверсии углеводородов пролиза угля / С.А. Слободской // Кокс и химия. – 1998. – № 7. – С. 30–32.
154. Зубилин И.Г. Теоретическое и экспериментальное исследование особенностей процесса конверсии углеводородов коксового газа на раскаленном коксе / И.Г. Зубилин, В.Э. Уманский // Кокс и химия. – 1984. – № 7. – С. 18–21.
155. Зубилин И.Г. Исследование каталитической активности коксов в процессе получения восстановительных газов для металлургии / И.Г. Зубилин // Кокс и химия. – 1984. – № 7. – С. 21–23.
156. Перов В.А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых / В. А. Перов, Е. Е. Андреев, Л. Ф. Биленко. – М.: Недра, 1990. – 301 с.
157. Білець Д.Ю. Дослідження з впливу розміру вуглецевої насадки електроконвертора на витрату електроенергії / Д.Ю. Білець, П.В. Карножицький, Д.В. Мірошніченко / Технологія–2020: XXIII матеріали між нар. наук. –техн. конф., 24–25 квіт. 2020 р., м. Сєверодонецьк / [укл.: Тарасов В.Ю.] – Сєверодонецьк: [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2020. – 243 с. (С. 40).
158. Білець Д.Ю. Вплив вуглецевої насадки електроконвертора на витрату електроенергії / Д.Ю. Білець // X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. – 384 с. (С. 242–243).

159. Білець Д.Ю. Визначення оптимального розміру вуглецевої насадки електроконвертору при утилізації в'язких органічних супутніх продуктів коксохімічного виробництва / Д.Ю. Білець, П.В. Карножицький, Д.В. Мірошніченко / Вуглехімічний журнал. – 2020. – № 1. – С. 25–29.

160. Білець Д. Ю. Дослідження з визначення оптимального розміру вуглецевої насадки електроконвертору / Д. Ю. Білець, П. В. Карножицький, Д. В. Мірошніченко / Майбутній науковець – 2019: матеріали всеукр. наук.—практ. конф. з міжнар. участю 12 груд. 2019 р., м. Сєверодонецьк. Ч. I / укладач В. Ю. Тарасов – Сєверодонецьк: Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля, 2019. – 282 с. (С. 73–74).

161. Скляр М. Г. Химия твердых горючих ископаемых. Лабораторный практикум / М. Г. Скляр, Ю. Б. Тютюников – 2-е узд., перераб. и доп. – К.: Вища шк.. Головное изд-во, 1985. – 247 с.

162. Редзько В. В. Затворы для сыпучих материалов / В. В. Редзько – М.: Изд. «Машиностроение», 1964. 168 с.

163. Басов Н.И. Контроль качества полимерных материалов / Н.И. Басов, В.А. Любартович, С.А. Любартович – Под ред. В.А. Брагинского. 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1990. – 112 с.

164. Білець Д. Ю. Підготовка високов'язких органічних відходів коксохімічного виробництва до газифікації / Д. Ю. Білець, П. В. Карножицький / Майбутній науковець – 2019: матеріали всеукр. наук.—практ. конф. з міжнар. участю 12 груд. 2019 р., м. Сєверодонецьк. Ч. I / укладач В. Ю. Тарасов – Сєверодонецьк: Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля, 2019. – 282 с. (С. 80–81).

165. Білець Д. Ю. Підготовка кам'яновугільних фусів до утилізації / Д. Ю. Білець / Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2020 р. / укл. Мірошніченко Д. В. – Харків, ТОВ «Планета-Прінт». – 84 с. (С. 10–12).

166. Білець Д.Ю. Підготовка в'язких органічних матеріалів коксохімічного походження до переробки / Д.Ю. Білець, П.В. Карножицький, Д.В. Мірошніченко / Вуглехімічний журнал. – 2020. – № 4. – С. 14–22.
167. Рогинский Г.А. Дозирование сыпучих материалов / Г.А. Рогинский – М.: Химия, 1978. – 176 с.
168. Гюльмалиев А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г. С. Головин, Т.Г. Гладун – М.: издательство Московского государственного университета, 2003. – 556 с.
169. Марьяндышев П. А. Кинетическое исследование древесного топлива, углей и гидролизного лигнина / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, Е.И. Попов, В.К. Любов // Современные наукоемкие технологии, Технические науки – 2015. – № 12 – С. 249–253.
170. Марьяндышев П. А. Термогравиметрическое и кинетическое исследование торфа и гидролизного лигнина / П. А. Марьяндышев, А.А. Чернов, В.К. Любов // Международный журнал экспериментального образования – 2014. – № 12 – С. 20–27.
171. Агабеков В. Е. Модель процесса быстрого пролиза мелкодисперсных фракций растительного сырья / В.Е.Агабеков, И.В. Гайшун, М.М. Чуйко, А.И. Шнип, Д.А. Стрижаков// Доклады Национальной академии наук Беларуси, Технические науки – 2014. – Т. 58. – № 6. – С. 101–106.
172. Шевкопляс Н. В. Расчет основных кинетических параметров твердых топлив по данным дериватографического анализа / Н. В. Шевкопляс // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 2. – С. 179–183.
173. Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов / А.Д. Алексеев – Киев: Наукова думка, 2010. – 423 с.
174. Фалюшин П.Л. Термоустойчивость бурых углей Лельчицкого месторождения / П.Л. Фалюшин, В.М. Дударчик, В.М. Крайко,

Е.В. Ануфриева, Е.А. Смолячкова // Природопользование. – 2012.– № 21. – С. 305–311.

175. Bews I.M. The order, Arrhenius parameters and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon. / I.M. Bews, A.N. Hayhursts, S.M. Richardson, S.G. Taylor // Combustion Flame – 2001.– № 12. – P. 231–245.

176. Hurt R.H. Semi-global intrinsic kinetics for char combustion modeling / R.H. Hurt, J.M. Calo // Combustion Flame – 2001. – № 125. – P. 1138–1149.

177. Mikhalev I. O. Kinetics of Devolatilization in the Thermal Destruction of Lignite Particles / I. O. Mikhalev, S.R. Islamov // Coke and Chemistry. – 2009. – Vol. 52. – No. 2. – P. 51–53.

178. Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии: Учебное пособие для хим. технол. спец. вузов. – 6-е изд., перераб. и доп./ И.В Кудряшов, Г.С Каретников. – М.: высшая школа, 1991. – 527 с.

179. Стромберг А.Г. Физическая химия/ Учеб. для хим. технол. спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп./ А.Г Стромберг, Д.П. Семченко. под ред. А.Г. Стромберга – М.: высшая школа, 1998. – 496 с.

180. Bilets D. Yu. Research on black coal tarsludges gasification / D. Yu. Bilets, P. P. Karnozhytskyi / Матеріали XII Міжнародній науково-технічній конференції «АВИА-2015». – К.: НАУ, 2015. (P. 29.85–29.86).

181. Kmita A. Thermal decomposition of foundry resins: A determination of products by thermogravimetry-gas chromatography-mass spectrometry (TG-GC-MS) / A. Kmita, C. Fischer, K. Hodor, M. Holtzer, A.Roczniak // Arabian Journal of Chemistry. – 2018. – V. 11. – P. 380–387.

182. Biedermann M. Phenolic resins for can coatings: I. Phenol-based resol analysed by GC-MS, GC×GC, NPLC-GC and SEC / M. Biedermann, K. Grob // LWT – Food Science and Technology. – 2006. – V. 39. – P. 633–646.

183. Djokic M. Combined characterization using HT-GC×GC-FID and FT-ICR MS: A pyrolysis fuel oil case study / M. Djokic, H. Muller,

Nenad D. Ristic, Abdul Rahman Akhras, Steffen H. Symoens, Guy B. Marin, Kevin M. Van Geem. // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – V. 182. – P. 15–25.

184. Патент № 136361 UA МПК C10J 3/00. Спосіб отримання генераторного газу / П. В. Карножицький, Д. В. Мірошніченко, Д. Ю. Білець, О. В. Богоявленська, Г. А. Григор'єв. – Заявл. 20.03.2019; опубл. 12.08.2019.

185. Василенко О.А. Математично-статистичні методи аналізу у прикладних дослідженнях: навч. посіб. / О.А. Василенко, І. А. Сенча. – Одеса: ОНАЗ ім. О.С. Попова, 2011. – 166 с.

186. D. Yu. Bilets. Gasification of Coke-Plant Wastes / D. Yu. Bilets, D.V. Miroshnichenko, P. V. Karnozhitskiy // *Petroleum and Coal*. – 2020. – Vol. 62 (3). – P. 1121–1130.

187. Білець Д. Ю. Переробка кам'яновугільних фусів з отриманням генераторного газу / Д. Ю. Білець, П. В. Карножицький, П. П. Карножицький, І. В. Мірошніченко / Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей I Міжнародної науково-технічної конференції, 19-20 квітня 2018 р., м. Харків / Вуглехімічний журнал. – 2018. – №.2 – с.7.

188. Шульга І.В. Химико-технологическая переработка углей различных регионов Украины / И.В. Шульга, Д.В. Мирошніченко, В.И. Рудыка, А.А. Цымбал / *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2019. – № 3. – С. 7–15.

189. Шульга І.В. Экономические аспекты технологии непрерывного термоліза малометаморфизованного угля / И.В. Шульга, Е.И. Котляров, Л.Н. Дорошенко // *Углехимический журнал*. – 2002. - № 5-6. – С. 48-52.

190. Монастырева Т.Н. Техничко-економическая оценка внедрения технологий газификации углей на тепловых электростанциях / Т.Н. Монастырева // *Современная наука*. – 2011. - №3 (8). – С. 99–102.

191. Корчевой Ю.П. Новітні технології використання вугілля в енергетиці / Ю.П. Корчевой, Г.Г. Півняк // *Вісн. НАН України*. – 2006. – № 2. – С. 51–58.

192. Латышев В.П. Технология производства горючего газа из бурых углей в газогенераторе кипящего слоя / В.П. Латышев, С.В. Мельник, Н.И. Казанцева, Г.Г. Шевченко // Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51. – № 12. – С.77–79.
193. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 6. Экономика, организация и управление коксохимическим предприятием / Под ред. А. М. Приступы, канд. экон. наук Е.И. Котлярова, В.А. Корниловой. – Харьков: Издательский Дом «ИНЖЭК», 2010. – 320 с. – Русск.яз.
194. Железная Т.А. Обзор современных технологий газификации биомассы / Т.А. Железная, Г.Г. Гелетуха // Пром. Теплотехника. – Т. 28. – № 2. – С. 61–75.
195. Карп И.Н. Исследование и внедрение процессов газификации углей и биомассы с целью замещения природного газа / И.Н. Карп, Е.П. Марцевой, К.Е. Пьяных, Т.А. Антощук, К.К. Пьяных // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2014. – № 4. – С. 3–13.
196. Бондар Л.А. Використання органічних відходів з метою вироблення енергоносіїв / Л.А. Бондар, А.О. Юзюк, О.В. Леонова // Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві: науково-технічний збірник / ВНТУ. – Вінниця: ВНТУ, 2011. – № 1(10). – С. 158–163.
197. Сорока Б.С. Экономия природного газа при его замене технологическими газами для отопления средне- и высокотемпературных печей. 1. Влияние характеристик низкокалорийных газов на расход топлива в печах / Б.С. Сорока, Н.В. Воробьев, А.И. Бершадский // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2016. – № 1. – С. 11–22.
198. Шишаков Н.В. Основы производства горючих газов / Н.В. Шишаков – М.: Госэнергоиздат, 1948. – 480 с.
199. Бесков С.Д. Технохимические расчеты / С.Д. Бесков – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1966. – 520 с.
200. Зубилин И.Г. Получение синтез-газов для производства экологически чистых моторных топлив: теория и технология / И.Г. Зубилин,

В.И. Рудыка – Харьков: Издат. центр Харьков. нац. университета. 2002. – 313 с.

201. Гордиенко М.А. О выходе продуктов газификации твердого углеродсодержащего сырья / М.А. Гордиенко // Углекислотный журнал. – 2015. – № 1. – С.21–25.

202. D. Yu. Bilets. Utilizing Viscous Organic Coke-Plant Wastes / D. Yu. Bilets, P. V. Karnozhitskiy, P. P. Karnozhitskiy // Coke and Chemistry. – 2018. – Vol. 61 (4). – P. 147–151.

203. Мірошниченко Д.В. Оптимізація реакційної здатності як інтегрального показника якості коксу / Д.В. Мірошниченко // автореферат на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. Харків, 2006. – 20 с.

204. Посилання на вартість вугілля марки ДГ
<https://kramatorsk.flagma.ua/ugol-dg-dlinno-gazovy-o7761263.html>

205. Посилання на вартість вугілля шкаралупи волоського горіху
<https://zolotonosha.flagma.ua/skorlupa-greckogo-oreha-o9177895.html>

206. Посилання на вартість бурого вугілля
<https://cherkassy.flagma.ua/bury-ugol-br-1-bure-vugillya-br-1-o3994138.html>

ДОДАТОК А

УДК 662.749.2
 № держреєстрації ДР 0119U002570
 Інв. №

Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2;
 тел./факс +38(057) 707-66-00/038(057 707-66-01



ЗАТВЕРДЖУЮ
 В.о. проректора НТУ «ХПІ»
 з наукової роботи

Георгій ЛІСАЧУК

17.01.2020р

ЗВІТ
 ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

РОЗРОБЛЕННЯ НАУКОВО-ТЕХНІЧНИХ ОСНОВ ЗБЕРІГАННЯ І
 ПІДГОТОВКИ ОКИСНЕНОГО ВУГІЛЛЯ ДО КОКСУВАННЯ

I етап

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ ВУГІЛЛЯ РІЗНОГО СТУПЕНЯ
 МЕТАМОРФІЗМУ НА ЯКІСТЬ ДОМЕННОГО КОКСУ В ЛАБОРАТОРНИХ ТА
 ДОСЛІДНО-ПРОМІСЛОВИХ УМОВАХ.



Відомості дієсна по 2 рр.к.
 Голова комісії: _____
 Голова експертної групи: _____
 9 " 08 2010 Заковоротний О.Ю.

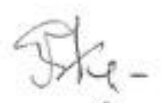
Науковий керівник НДР
 д-р техн. наук, проф.

Денис МІРОШНИЧЕНКО

2019

Рукопис закінчено 23 грудня 2019 р.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, гол. наук. співроб., д-р техн. наук, професор		Д.В. Мірошніченко (вступ, розділи 1, 2, 3, висновки)
Відповідальний виконавець: пров. наук. співроб., канд. техн. наук, доцент		П.В. Карножицький (розділи 2, 3)
Виконавці: пров. наук. співроб., д-р. хім. наук, доцент		В.Ю. Крамаренко (розділ 1.7)
пров. наук. співроб., д-р. хім. наук, професор		О.В. Циганков (розділ 2.2)
пров. наук. співроб., канд. техн. наук, доцент		І.В. Шульга (розділи 2.3, 3)
старш. наук. співроб., канд. техн. наук		О.В. Богоявленська (розділи 1.2, 3.3)
наук. співроб., канд. техн. наук		В.М. Шумейко (розділи 1.1, 2.1)
наук. співроб.		Д.Ю. Білець (розділ 1.3)
інж I кат.		І.А. Лисенко (розділи 2.4, 3.1)
інж I кат.		М.Ю. Васюк (розділ 3.3)
інж I кат.		О.О. Терещенко (розділ 3.3)

ДОДАТОК Б

ПРОТОКОЛ № 13

засідання Вченої ради ДП «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ
ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)»

м. Харків

« 25 » вересня 2020 р.

Присутні: члени Вченої ради – д.т.н., проф. Ковальов Є.Т., к.т.н., с.н.с. Борисенко О.Л., д.т.н., с.н.с. Чешко Ф.Ф., к.т.н. Банніков Л.П., к.т.н. Десна Н.А., к.т.н. Журавський А.О., к.т.н., ст. досл. Зеленський О.І., к.т.н. Карчакова В.В., д.т.н., проф. Касімов О.М., к.т.н., с.н.с. Кузніченко В.М., к.т.н. Мартинова А.Ю., д.т.н., проф. Мірошніченко Д.В., к.т.н. Фідчунов Л.М., к.т.н., доц. Шульга І.В.

Порядок денний

Попередній розгляд дисертаційної роботи Білець Дар'ї Юрїївни на тему: «Газифікація полідисперсних систем кам'яновугільного походження» за спеціальністю 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» (161 «Хімічні технології та інженерія»)

СЛУХАЛИ: Доповідь старшого викладача (здобувача) кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Білець Дар'ї Юрїївни щодо основних положень її дисертаційної роботи «Газифікація полідисперсних систем кам'яновугільного походження».

Після викладення основних результатів дисертаційної роботи здобувачу задали питання члени Вченої ради: д.т.н., проф. Ковальов Є.Т., к.т.н., с.н.с. Борисенко О.Л., к.т.н. Журавський А.О., к.т.н., с.н.с. Кузніченко В.М., к.т.н., доц. Шульга І.В.

На всі запитання були отримані обґрунтовані та вичерпні відповіді.

В обговоренні взяли участь члени Вченої ради: д.т.н., проф. Ковальов Є.Т., д.т.н., с.н.с. Чешко Ф.Ф., к.т.н., доц. Шульга І.В., д.т.н., проф. Мірошніченко Д.В..

УХВАЛИЛИ: прийняти наступний висновок щодо дисертаційної роботи Білець Д.Ю.

Актуальність теми: З огляду на те, що горючі гази є найзручнішим для використання різновида палива, найдоцільніше отримувати саме їх за переробки побічних продуктів. Найбільший ступінь перетворення органічної маси сировини в горючі гази досягається за використанням технології газифікації. Проте в Україні щороку утворюється значна кількість побічних продуктів (зокрема й технологічних процесів переробки

вугілля), котрі за хімічним складом є перспективною сировиною для газифікації, але внаслідок свого фізичного стану (неплавкість, неподрібнюваність, висока адгезія, тощо) не можуть бути піддані кваліфікованій переробці з суто технологічної точки зору внаслідок налипання на робочі поверхні, неможливості транспортування технологічним трактом тощо). Здебільшого подібні матеріали відносяться до досить стійких дисперсних систем. Яскравим прикладом подібних систем є так звані кам'яновугільні фуси, котрі Д.Ю. Білець цілком слушно обрала як модельну сировину для своїх досліджень. Пошук нового, ефективного та безпечного для довкілля способу переробки подібних побічних продуктів є актуальним питанням, вирішення котрого сприятиме розширенню виробництва енергоресурсів. Отже тема дисертаційної роботи Білець Д.Ю. є актуальною.

Таким чином, актуальність теми дослідження, науковий рівень та практичне значення дисертаційної роботи Білець Д.Ю. «Газифікація полідисперсних систем кам'яновугільного походження» відповідають вимогам Міністерства освіти і науки України до дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії). Тема дисертації відповідає спеціальності 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» (161 «Хімічні технології та інженерія»).

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, виконаною на достатньо високому рівні, вона містить нові теоретичні узагальнення та практичні рекомендації до вирішення актуальної проблеми створення науково-теоретичних основ інноваційних технологічних рішень переробки полідисперсних систем кам'яновугільного походження, зокрема обґрунтовано автором змінити природу дисперсної системи (дисперсна тверда фаза в дисперсійному в'язкоплинному середовищі) шляхом її додавання до твердого носія з отриманням принципово іншої дисперсної системи та експериментально доведена можливість і ефективність такої заміни, нові уявлення щодо кінетики газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження тощо.

Обсяг друкованих праць та їх кількість відповідають вимогам щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії). Основні матеріали дисертації викладені у 21 наукових працях, серед яких: 7 статей у фахових журналах, зокрема 2 статті – у наукових періодичних виданнях іноземних держав, що входить до міжнародної наукометричної бази Scopus, 1 патент на корисну модель та 13 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Враховуючи актуальність, наявні ознаки наукової новизни та практичне значення виконаної роботи, Вчена рада ДП «УХІН» рекомендує представити дисертаційну роботу відповідно до діючої редакції «Порядку присудження наукових ступенів» на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю

05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» (161 «Хімічні технології та інженерія») для подальшого захисту у спеціалізованій вченій раді за умови врахування зауважень, що були висловлені при обговоренні.

Директор ДП «УХІН»,
голова Вченої ради, д.т.н., проф.

Вчений секретар Вченої ради
д.т.н., с.н.с.



Ковальов Є.Т.

Чешко Ф.Ф.

ДОДАТОК В

 **МЕТІНВЕСТ**
 ЧАСТНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
 «АВДЕЕВСКИЙ
 КОКСОХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД»
 (ЧАО «АКХЗ»)
 ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

27.08.2020 АКТ № 2
 г.Авдеевка

АКТ

використання результатів дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) Білець Дар'ї Юріївни «Газифікація полідисперсних систем кам'яновугільного походження» зі спеціальності 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» (161 «Хімічні технології та інженерія»)

Щорічно на коксохімічних підприємствах поряд цільовими продуктами утворюються тисячі тон побічних продуктів, таких як кам'яновугільні фуси, кисла смолка сульфатного відділення, смоли та оливи БХУ, полімери бензольного відділення тощо. З огляду на те, що горючі гази є найзручнішим для використання різновидом палива, найдоцільніше отримувати саме їх за переробки коксохімічних побічних продуктів. Відомо, що деякі побічні продукти, як кам'яновугільні фуси, є складною гетерогенною системою, специфічні властивості якої зумовлені високим (до 50 %) вмістом твердої дисперсної фази в рідкому дисперсійному середовищі. Зокрема, для фусів характерна висока в'язкість, що робить неможливим використання для їх переробки традиційних технологій газифікації твердого або рідкого палива.

Пошук нового, ефективного та безпечного для довкілля способу переробки подібних побічних продуктів є актуальним питанням.

Білець Д.Ю. у дисертаційній роботі в результаті виконання лабораторних досліджень розробила науково-обґрунтовані рекомендації щодо отримання штучних газів при газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження.

Результати дисертаційної роботи Білець Д.Ю. можуть бути використані у ПрАТ «Авдіївський коксохімічний завод».

Начальник технического отдела



А.М.АЙДИНЯН

ДОДАТОК Г



Перший проректор Національної
металургійної академії України

д.т.н., проф. І.В. Іващенко

«21» 09 2020 р.

ВИТЯГ

з протоколу № 1 від 21.09.2020 р.

розширеного семінару кафедри металургійного палива та вогнетривів
Національної металургійної академії України

ПРИСУТНІ: д.т.н., проф. Старовойт А.Г., д.т.н., проф. Малий Є.І.,
д.т.н., доц. Сорокін Є.Л., к.т.н. доц. Чемеринський М.С., к.т.н., доц.
Старовойт М.А., к.т.н., доц. Голуб І.В., к.т.н., доц. Пісчанська В.В., д.т.н.,
проф. Мірошніченко Д.В., д.т.н. с.н.с. Чешко Ф.Ф., к.т.н., доц. Григоров А.Б.

Порядок денний

Попередній розгляд дисертаційної роботи Білець Дар'ї Юріївни на
тему: «Газифікація полідисперсних систем кам'яновугільного походження»
за спеціальністю 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-
мастильних матеріалів» (161 «Хімічні технології та інженерія»).

СЛУХАЛИ: Доповідь старшого викладача (здобувача) кафедри
«Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного
технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Білець Дар'ї
Юріївни щодо основних положень її дисертаційної роботи «Газифікація
полідисперсних систем кам'яновугільного походження». Науковий керівник
– доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технологій переробки
нафти, газу та твердого палива НТУ «ХПІ» Мірошніченко Д.В.

Після викладення основних результатів дисертаційної роботи
здобувачу задали питання: д.т.н., проф. Старовойт А.Г., д.т.н., проф. Малий
Є.І., д.т.н., доц. Сорокін Є.Л., к.т.н. доц. Чемеринський М.С., к.т.н., доц.
Старовойт М.А., к.т.н., доц. Голуб І.В., к.т.н., доц. Пісчанська В.В.

На всі запитання були отримані обґрунтовані та вичерпні відповіді.

В обговоренні взяли участь: д.т.н., проф. Старовойт А.Г., д.т.н., проф.
Малий Є.І., д.т.н., доц. Сорокін Є.Л., к.т.н. доц. Чемеринський М.С., к.т.н.,
доц. Старовойт М.А., к.т.н., доц. Голуб І.В., к.т.н., доц. Пісчанська В.В.

УХВАЛИЛИ: прийняти наступний висновок щодо дисертаційної
роботи Білець Д.Ю.

Дисертаційна робота Білець Д.Ю. є закінченою науково-дослідною
роботою, яка вирішує важливе науково-практичне завдання: розробка
технології отримання штучних горючих газів шляхом газифікації побічних
коксхімічних продуктів властивості котрих наразі унеможливають їх

переробку. Робота містить нові теоретичні узагальнення та практичні рекомендації до вирішення актуальної проблеми створення науково-теоретичних основ інноваційних технологічних рішень переробки полідисперсних систем кам'яновугільного походження, зокрема обґрунтовано автором змінити природу дисперсної системи шляхом її додавання до твердого носія з отриманням принципово іншої дисперсної системи та експериментально доведена можливість і ефективність такої заміни, нові уявлення щодо кінетики газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження тощо.

Обсяг друкованих праць та їх кількість відповідають вимогам щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії). Основні матеріали дисертації викладені у 21 наукових працях, серед яких: 7 статей у фахових журналах, зокрема 2 статті – у наукових періодичних виданнях іноземних держав, що входить до міжнародної наукометричної бази Scopus, 1 патент на корисну модель та 13 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Враховуючи актуальність, теоретичну та практичну цінність роботи, наявність наукової новизни та значущість результатів досліджень, колектив кафедри рекомендує представити дисертаційну роботу відповідно до діючої редакції «Порядку присудження наукових ступенів» на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» (161 «Хімічні технології та інженерія») для подальшого захисту у спеціалізованій вченій раді з урахуванням зауважень, що були висловлені.

Завідувач кафедри
металургійного палива
та вогнетривів
д.т.н., проф.



Анатолій СТАРОВОЙТ

Доцент кафедри
металургійного палива
та вогнетривів
к.т.н., доц.



Михайло ЧЕМЕРИНСЬКИЙ

ДОДАТОК І

ЗАТВЕРДЖУЮ



пропонується науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»
доц. Давидчак О.Р.
04» 09 2020 р.

АКТ

про впровадження результатів дисертаційної роботи Білець Дар'ї Юріївни «Газифікація полідисперсних систем кам'яновугільного походження», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії)

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., завідувача кафедрою хімічної технології переробки нафти та газу д.х.н., проф. Братичака М.М., доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу к.т.н., доц. Гунька В.М., склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Білець Дар'ї Юріївни на тему «Газифікація полідисперсних систем кам'яновугільного походження», що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» (161 – хімічні технології та інженерія»), а саме: встановлення впливу умов газифікації полідисперсних систем на якісний та кількісний склад газу, розроблення нових уявлень щодо кінетики газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження використовуються та впроваджені в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти та газу для студентів спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів») в теоретичних заняттях з дисципліни «Сучасні технології переробки горючих копалин. Частина 1», відповідно до робочої програми – тема 14 «Газифікація вугілля: класифікація, підземна газифікація, автотермічні процеси, алотермічні процеси, багатоступінчасті способи». Загальний обсяг дисципліни – 210 год., у т.ч. лекційні заняття – 45 год.

Використання результатів дисертаційної роботи Білецької Д.Ю. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Члени комісії

Атаманюк В.М.

Братичак М.М.

Гунька В.М.

ДОДАТОК Д



ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник навчального відділу

В.Б. Пульпінський

» 09 2020 р.

АКТ

щодо використання результатів дисертаційної роботи Білець Дар'ї Юріївни «Газифікація полідисперсних систем кам'яновугільного походження», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) зі спеціальності 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно–мастильних матеріалів» (161 «Хімічні технології та інженерія»)

Результати досліджень, у тому числі теоретичні розробки та методичні розрахунки Білець Д.Ю. в галузі отримання штучних газів при газифікації полідисперсних систем кам'яновугільного походження та вивчення впливу сировинних та технологічних факторів на вихід таких компонентів, як: H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 та C_2H_6 використовуються викладачами кафедри металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України у підготовці фахівців за напрямом 161 – хімічні технології та інженерія, а саме в лекційному курсі дисциплін «Альтернативні види палива», «Виробництво багатоароматичних з'єднань» та «Газифікація та гідрогенізація твердих горючих копалин».

Завідувач кафедри металургійного
палива та вогнетривів, д.т.н., проф.

А.Г. Старовойт

ДОДАТОК Е



ЗАТВЕРДЖУЮ
 Проректор Національного технічного університету
 «Харківський політехнічний інститут»
 Руслан МІГУЩЕНКО
 « 03 » 09 2020 р.

АКТ

щодо впровадження результатів дисертаційної роботи
 Білець Дар'ї Юріївни «Газифікація полідисперсних систем
 кам'яновугільного походження», поданої на здобуття наукового
 ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії)
 зі спеціальності 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і паливно-
 мастильних матеріалів» (161 «Хімічні технології та інженерія»)

Дисертаційну роботу Білець Д.Ю. присвячено вирішенню важливого науково-технічного завдання, а саме – розробці технології отримання штучних горючих газів шляхом газифікації побічних коксохімічних продуктів властивості котрих (висока в'язкість, адгезія тощо) наразі унеможлиблюють кваліфіковану переробку.

Низка теоретичних і практичних матеріалів дисертації Білець Д.Ю. використовується в учбовому процесі кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», а саме:

- кількісний вплив кам'яновугільних фусів на фізико-хімічні показники полідисперсних систем;
- практичні рекомендації щодо оптимального складу полідисперсних систем в умовах газифікації.

Директор навчально-наукового
 інституту хімічних технологій та
 інженерії НТУ «ХПІ»,
 д.т.н., проф.

Ігор РИЩЕНКО

Професор кафедри «Технології
 переробки нафти, газу та твердого
 палива» НТУ «ХПІ»,
 к.т.н., доц.

Валерій НАЗАРОВ

ДОДАТОК Є



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. КАРАЗІНА
ЕКОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

61022, м. Харків, пл. Свободи, 6, тел. / факс: (057) 707-56-36

03.12.2014 № *4301/543*
на № _____

**ДОВІДКА
про апробацію**

В Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна 14 листопада 2014 року відбувся вебінар на тему «Можливості співробітництва в галузі альтернативної енергетики між Україною та Великобританією». Захід було проведено в рамках проектів «Альтернативна енергетика: освіта та наука» та «Оцінка впливу на навколишнє середовище добутку та використання нестрадиційних вуглеводнів», які фінансуються Британською Радою. Організаторами заходу були екологічний факультет, хімічний факультет та факультет геології, географії, рекреації і туризму Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

У вебінарі прийняли участь партнери проекту та спеціалісти в галузі альтернативної енергетики провідних університетів та дослідних організацій м. Харкова, компанії Shell та Національного контактного пункту програми HORIZON 2020 (напрямок «Енергетика»). Загальна кількість учасників становила 37 осіб. З більш детальною інформацією можна ознайомитись за електронною адресою <http://www-ecology.univer.kharkov.ua/uk/news/1/281>.

На вебінарі заслухано доповідь доцента к.т.н. П. В. Карножицького та аспірантки Д. Ю. Білець представників Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» кафедри технології палива та вуглецевих матеріалів за темою «Utilization of viscous organic waste by two-stage gasification».

Декан екологічного факультету



доц. Г.В. Тітенко