

УДК 552.57:661.183

*В.О. Кучеренко, В.О. Тамко, Т.Г. Шендрік, В.М. Шевкопляс***ПРОЦЕС І ПРОДУКТИ ТЕРМОЛІЗУ ДОВГОПОЛУМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ З
ВІДХОДАМИ КОКСОХІМІЧНИХ ЗАВОДІВ****Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ**

Встановлено закономірності термолізу (673–1073 К) сумішей довгополум'яного вугілля зі смолою та коксохімічними відходами: фусами, кислотою смолкою, полімерами бензолного відділення, кубовим залишком тощо. За критерій суміщення компонентів вперше використано спротив вдавлюванню (СВ) суміші (модифіковано метод Бринелля (ДСТУ ISO 6506-1:2007)). Параметр СВ суміші максимальний при вмісті будь якого з відходів ~15%. Вихід карбоніатів при термолізі зі зростанням СВ лінійно знижується в ряду «вугілля>кисла смолка>фуси>смола>полімери>кубовий залишок». Для інтервалу термолізу 673–773 К виявлено позитивну неаддитивність виходу карбоніату з сумішей. Оцінено вплив досліджених домішок на механічну міцність і сорбційну активність карбоніатів. Експериментально продемонстровано реальні можливості одержання міцних прекурсорів вуглецевих сорбентів за рахунок одночасної утилізації низки відходів коксохімії і профіцитного вугілля.

Ключові слова: вугілля, відходи коксохімії, карбонізати, неаддитивність, механічна міцність, адсорбція.

Вступ

Термоліз вичерпаного вугілля сумісно з рідкими органічними відходами є одним з підходів до їхньої успішної утилізації з одержанням низки технічних продуктів підвищеної споживчої вартості [1]. Основна ідея сумісної конверсії полягає в тому, щоб хімічно зв'язати реакційно здатні компоненти відходу з просторовим каркасом вугілля за рахунок реакцій перехресної конденсації і одержати твердий звуглецьований продукт – карбоніат з новими властивостями, який може бути використаний самостійно або як попередник вуглецевих сорбентів [2]. Промисловим аналогом такого процесу є шарове коксування шихт. Згаданий підхід було застосовано для сумісного перероблення вугілля з відходами виробництва капролактаму [1], нафтовими [3,7] й полімерними відходами [4], біомасою тощо [6].

В процесі сумісного піролізу вугілля й відходу часто проявляється синергізм [3,5,6], наприклад, при нагріванні (873–973 К) суміші «вугілля (70%) – нафтовідход (30%)» виявлено неаддитивне зростання виходу карбоніату [6,7]. Аналіз опублікованих даних свідчить також про значний вплив рідких відходів (РВ) на склад і властивості інших продуктів термолізу вугілля. Використання РВ орієнтовано насамперед на підвищення виходу рідких продуктів, яке, як правило, реєструється в області основного термічного розкладу вугілля (зазвичай в інтервалі температур 573–773 К) та при високих швидкостях нагрівання. При варіюванні умов термолізу іноді спостерігається й інший ефект – підсилення конденсаційних процесів, що ведуть до підвищення виходу карбоніатів. На співвідношення процесів «деструкція – конденсація» також впливає природа вугілля і відходу. Результатом, як правило, можуть бути знижені димоутворення й зольність, підвищені теплота згоряння та механічна міцність. Це показано, наприклад, для сумішей бурого вугілля й коксохімічної смоли [8].

Таким чином, головна складність одержання карбоніатів з сумішей вугілля й рідких відходів викликана конкурентним перебігом термодеструкції вугілля, яка приводить до утворення летких сполук, що залишають зону реакції і не приймають участі у конденсаційних реакціях. Аналогічним чином поводяться леткі компоненти відходу. З цієї причини основною задачею є пошук умов домінування реакцій конденсації. Крім того, набір реакцій кожного типу відпадків при термолізі є дуже індивідуальним, що вимагає спеціального експериментального досліджен-

ня його поведінки при нагріванні в присутності вугілля.

Ця робота присвячена встановленню закономірностей утворення й вивченню деяких властивостей карбоніатів (як попередників сорбентів) при термохімічному перетворенні сумішей низькометаморфізованого вугілля марки Д й коксохімічних відпадків: фусів (Ф), кислій смолки (КС), полімерів (П) бензолного відділення, кубового залишку (КЗ), а також напівпродукту КХЗ – кам'яновугільної смоли. Прийнята принципова схема сумісного перероблення, що використана раніше для сумішей бурого вугілля з нафтовідходами [9]. Вона включає дві основні стадії: (1) суміщення вугілля й відходу, (2) термоліз сумішей з одержанням карбонізованого продукту.

Матеріали та методи досліджень

Для виконання роботи обрано профіцитне вугілля марки Д (фракція 0,5–2,0 мм) з характеристиками: волога аналітична W^a 11,1%; зольність A^d 1,8%; вихід летких речовин (V) на суху беззольну масу (daf) V^{daf} 43,8%; елементний склад органічної маси (% daf): С 80,0; Н 5,3; S 1,0; N 1,9; O 11,8.

Використано такі відпадки й напівпродукти коксохімічного заводу (КХЗ) (ПрАТ «Макіївкокс»).

1. Фуси механічного освітлювача – суміш термолізованих часток вугілля й кам'яновугільної смоли з характеристиками, що надані в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика відпадків і напівпродуктів КХЗ

Параметр	Фуси	Кисла смолка	Полімери	Смола	Кубовий залишок
Щільність, кг/м ³	1,25	1,27	1,12	1,15	0,96
Зольність, %	6,4	0,2	0,1	0,1	5,2
[H ₂ O], %	10,0	23,7	1,6	2,2	–
C ^{daf} , %	88,6	75,9	86,6	91,4	–
H ^{daf} , %	5,5	4,9	5,3	5,5	–
S ^{daf} , %	1,5	4,7	4,1	0,9	4,9
O ^{daf} +N ^{daf} , %	4,4	14,5	4,0	2,2	–

2. Кисла смолка сульфатного відділення, яка утворюється в сатураторах після відстоювання маточного розчину. Вміст розчинних в толуолі речовин 60±10%, кислотність рН 1–2. В органічній масі концентруються: нафталін (4–12%), поліарени, фенол, крезолі, S-вмісні (сульфоїкислоти, тіофен, тіонафтен) й N- вмісні (піридили, хіноліни, карбазол) сполуки.

3. Полімери бензолного відділення –

суміш ароматичних сполук, багатоатомних фенолів й інден-кумаронових смол, що утворюються при регенерації поглинальної олії.

4. Кубовий залишок цеху ректифікації сирого бензолу – суміш мінеральних компонентів (гідроксиду, сульфату й сульфонатів натрію) та продуктів полімеризації ненасичених сполук з аренами, S- та N- вмісними сполуками. Щільність $0,96 \text{ г/см}^3$, зольність 5,2%, сірчистість $4,5 \pm 0,5\%$, вміст нафталіну $6,5 \pm 0,5\%$.

5. Кам'яновугільна смола – суміш органічних речовин, що складається з заміщених аренів, тіонафтену, фенолу, крезолів, ксиленолів, похідних піридину й хіноліну [9]. Цей коксохімічний напівпродукт сам по собі є сировинним джерелом карбонізованих продуктів, і в роботі використаний для порівняння з відпадками (табл. 1).

Відомо, що для гетерогенних процесів суттєве значення має схильність (або несхильність) до суміщення обраних компонентів системи. Змішування – процес, що знижує композиційну неоднорідність – є найважливішою стадією при переробці різних за природою матеріалів. Механічні, фізичні й хімічні властивості суміші сильно залежать від композиційного складу й «гомогенності» сировини [10].

Експериментальні суміші готували вручну ретельним перемішуванням при нагріві (363–368 К) сухого вугілля (0,200 кг) й відходу (варіювали в межах 0,010–0,080 кг) до утворення візуально однорідної маси (0,5–2,0 год). Суміші визначено як Д(Х), де Х – умовне позначення відходу або смоли, наприклад, Д(КС) означає суміш вугілля марки Д з кислотою смолкою.

Термоліз сировини виконували в реакторі з нерухомим шаром (НШ-реактор) за методикою, що описана в роботі [8]. Вихідне вугілля або його суміш з відходом (0,005 кг) розташовували в НШ-реакторі, нагрівали зі швидкістю $10,0 \pm 0,5$ град/хв до заданої температури (варіюється в інтервалі 673–1073 К), витримували при цій температурі 1 годину й охолоджували. Парогазову суміш відводили з НШ-реактору через систему холодильників; рідкі смолоподібні продукти збирали в колбу–приймач, газові продукти – у газометр. Виходи газів (Y_G , %) , смолоподібних продуктів (Y_C , %) і карбонізатів Y_K , %) розраховували на суху масу зразка. Похибка визначення $Y_G \pm 0,5\%$; $Y_C \pm 0,5\%$; $Y_K \pm 0,7\%$. Додатково термоліз тих самих сумішей (0,080 кг) проводили в автоклаві ємністю $0,1 \text{ м}^3$ при швидкості нагріву 10 ± 1 град/хв до заданої температури з ізотермічного витримування 1 год. Механічну

міцність синтезованих карбонізатів визначали за державним стандартом ГОСТ 16188-70 (Сорбенти. Метод определения механической прочности при истирании). Сорбційні характеристики карбонізатів визначали за стандартними методиками [2].

Результати та обговорення

Задля створення однорідних сумішей «вугілля–відпадок» використовували перемішування при нагріві. На цій стадії мали визначити характеристичні параметри суміші. Критерієм суміщення вугілля й відпадків обрано величину «відгуку» суміші на вдавлювання індентору (indentation hardness), що також названа «спротивом вдавлюванню» (СВ) (аналог РН – penetration hardness) [11]. Ця величина характеризує властивість матеріалу здійснювати спротив руйнуванню через внутрішні напруги, що виникають під впливом зовнішніх сил. Нами постульовано таке: чим сильніша взаємодія відпадку й часток вугілля в суміші, тим вище спротив вдавлюванню. Для кількісного оцінювання СВ нами розроблено наступну методику, що є аналогом методу Бринелля [12,13].

Вугілля або суміш розташовували у скляному циліндрі ($\varnothing 80$, висота 0,05 м), вирівнювали поверхню зразка по бортику циліндра, клали на неї індентор – сталеву кульку, витримували 30 с, потім кульку прибирали та міряли діаметр відбитка. Величину СВ (кПа) розраховували як відношення накладеної сили до площі поверхні відбитка $СВ = 98 \times P/S$, де Р – вага індентора (г); S – площа поверхні відбитка (см^2); 98 – коефіцієнт перерахунку $1 \text{ г/см}^2 = 98 \text{ Па}$. Послідовно використовували чотири індентори із збільшеними діаметрами й вагою: 2,8 см (94 г), 2,95 см (112 г), 3,1 см (129 г), 3,6 см (198 г). Здійснювали чотири виміри та розраховували середнє значення СВ для кожної суміші; похибка вимірів не перевищувала $0,5 \text{ г/см}^2$.

На рис. 1 наведено залежності спротиву вдавлюванню від складу суміші. Вони мають екстремальний характер з максимумами при вмісті відпадку в інтервалі 10–25%. Щодо підвищення спротиву вдавлюванню найбільш впливовим (СВ у 3,8 рази вище у порівнянні з вугіллям) виявився кубовий залишок при його вмісті в суміші 15%. Близьку, але трохи меншу ефективність (підвищення СВ у 3,3 рази) виявили полімери бензолного відділення при вмісті 10–15%. Смола й фуси підвищують параметр СВ у 2 рази. Найменш ефективний в процесі суміщення з вугіллям відпадок – кисла смола (зростання СВ в 1,5 рази), що обумовлено, вірогідно,

великим вмістом у ній вологи й кислотних компонентів (табл. 1).

Для подальших експериментів обрано однаковий для всіх сумішей вміст відпадку – 15%. Ця величина є «компромісною», оскільки співпадає або є близькою (в межах похибок вимірів) до максимумів величин СВ та дозволяє порівнювати відносну ефективність різних типів відпадків.

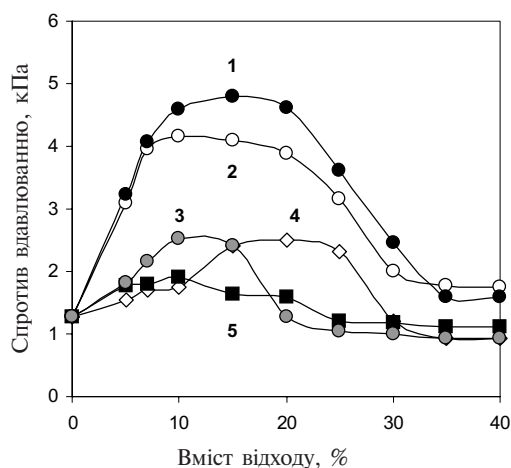


Рис. 1. Залежності спротиву вдавлюванню від вмісту відпадку в суміші з вугіллям Д: (1) – Д(КЗ), (2) – Д(П), (3) – Д(С), (4) – Д(Ф), (5) – Д(КС)

Дослідження впливу температури на карбонізацію сумішей виконано в інтервалі 673–1073 К. Цей температурний діапазон охоплює область основного термічного розкладу вугілля, коли очікується найбільш інтенсивна взаємодія органічної вугільної речовини і компонентів відпадку. Верхня межа (1073 К) обумовлена метою одержання в подальшому активованого вугілля методами лужної (або парової) активації карбонатів, яка здійснюється при близькій температурі (1073–1123 К) [8,9].

Вихід карбонітату при термолізі вихідного вугілля зі зростанням температури знижується (табл. 2), а значення Y_K для автоклавного процесу суттєво вищі у порівнянні з тими ж величинами для НШ-реактора. Основна причина цього – полегшення взаємодії за рахунок поліпшення умов контакту реагуючих сполук в замкненому об'ємі автоклава.

В табл. 3 наведено виходи продуктів різного агрегатного стану при термолізі вугілля Д та його сумішей з відпадками КХЗ і кам'яновугільною смолою в НШ-реакторі. Вихід пірогене-

тичної вологи варіюється в діапазоні 11,8–13,4% ($12,6 \pm 0,8\%$) та мало залежить (в межах похибок вимірювань) від температури (в інтервалі 673–1073 К) і складу суміші. Вихід газів при 723 К із сумішей майже однаковий ($5,5 \pm 0,5\%$) та трохи нижчий від виходу газів з вугілля (табл. 3). Виходи карбонітату і смоли суттєво залежать від природи відпадка й варіюються в широких межах ($Y_K=50,6-64,5\%$; $Y_C=16,1-31,4\%$).

Таблиця 2

Вихід карбонітату (%) при нагріванні вугілля в автоклаві та НШ-реакторі

Тип реактора	Температура, К							
	673	725	773	823	873	923	973	1073
Автоклав	84,5	78,9	75,7	74,4	73,6	70,1	68,9	69,6
НШ-реактор	66,2	64,5	62,3	60,8	59,2	58,2	57,5	56,9

Таблиця 3

Виходи продуктів термолізу вугілля і сумішей з відпадками та смолою в НШ-реакторі

Температура термолізу, К	Зразок	Вихід продуктів, %		
		Карбонітат	Смола термолізу	Газ
723	Д	64,5	16,1	6,8
	Д(Ф)	61,8	19,7	5,9
	Д(КС)	62,6	19,3	5,5
	Д(П)	57,1	24,8	5,5
	Д(КЗ)	50,6	31,4	5,4
	Д(С)	58,7	23,6	5,1
973	Д	57,5	17,8	12,1
	Д(Ф)	55,9	20,7	10,8
	Д(КС)	55,6	20,7	11,1
	Д(П)	53,4	24,3	9,7
	Д(КЗ)	45,3	32,3	9,8
	Д(С)	53,4	23,5	10,6

При цьому зі зростанням спротиву вдавлюванню суміші вихід карбонітату лінійно знижується (рис. 2, лінія 1), а вихід смолистих продуктів зростає (рис. 2, лінія 2). Ті ж самі тенденції зберігаються і у випадку термолізу при 973 К (табл. 3). Підвищення температури на 250 К (з 723 до 973 К) мало впливає на смолоутворення. Виходи карбонітатів при 973 К закономірно нижчі внаслідок підвищеного утворення газів (табл. 3), а розбіжності у вмісті води різних відпадків враховані на стадії суміщення.

Одержано низку результатів з карбонізації сумішей в автоклаві (табл. 4). Закономірності автоклавного термолізу сумішей мають ті ж самі тенденції, що й у реакторі нерухомого шару.

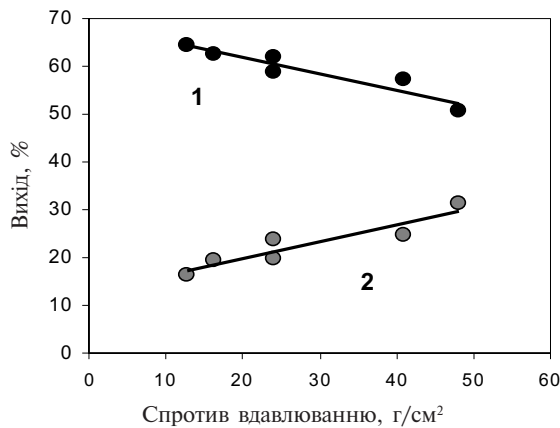


Рис. 2. Залежність виходів карбонізату (1) і термолізної смоли (2) при 723 К від СВ вугілля та його сумішей з відпадками і смолою

Таблиця 4

Вихід карбонізацій при термолізі вугілля Д з відпадками в автоклаві

Зразок	Вихід (%) карбонізату при температурах, К							
	673	723	773	823	873	923	973	1073
Д	84,5	78,9	75,7	74,4	73,6	70,1	69,6	68,9
Д(Ф)	85,2	75,4	73,8	71,4	66,8	66,8	68,2	67,4
Д(КС)	81,1	71,6	71,0	70,5	70,6	65,5	65,2	68,4
Д(П)	84,3	69,7	69,2	66,3	63,7	62,7	63,8	63,1
Д(КО)	91,3	75,6	72,3	69,0	66,5	61,4	61,8	60,0
Д(С)	79,7	73,0	68,3	68,7	66,2	64,7	63,8	63,2

При зіставленні виходів продуктів, що одержані при термолізі однакових сумішей в НШ-реакторі та в автоклаві, встановлено, що для всіх досліджених сумішей (табл. 3 та 4) виходи карбонізацій в автоклаві є вищими у порівнянні з термолізом в НШ-реакторі: в 1,14–1,49 рази для температури 723 К та в 1,17–1,36 рази вище для 973 К. Вихід карбонізату в автоклавному досліді знижується зі зростанням спротиву вдавлюванню сумішей, аналогічно виявленому в НШ-реакторі (рис. 2 і 3).

Аналіз одержаних залежностей свідчить, що за низьких температур процес формування твердого продукту піддається впливу низки вихідних чинників, що неможливо врахувати. Саме тому кореляція тут є вкрай низькою. Термоліз при високій температурі нівелює тонкі розбіжності у взаємодії компонентів, тому основна залежність – лінійне зниження виходу карбонізату зі зростанням спротиву вдавлюванню проявляється чіткіше, що відображається коефіцієнтом кореляції $r^2=0,946$ (рис. 3, лінія 1). Зі зрос-

танням температури від 673 К до 1073 К виходи карбонізацій закономірно знижуються для всіх сумішей за рахунок підсилення газо- та смолоутворення, що відображається параметром $\Delta(Y_C+Y_T)$. Величина вказаного параметра залежить від типу відпадка і зростає лінійно зі зростанням спротиву вдавлюванню суміші (рис. 3, лінія 2).

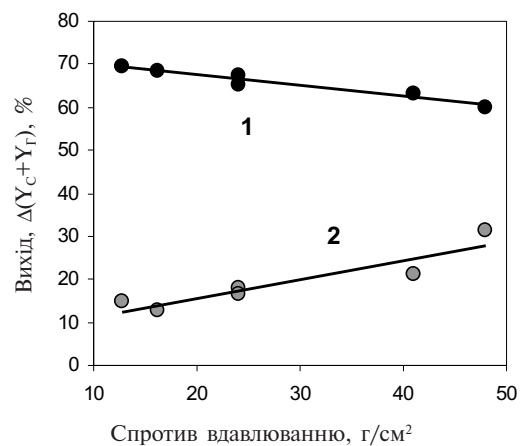


Рис. 3. Вихід карбонізату при 1073 К (1) та приріст суми виходів смоли та газів $\Delta(Y_C+Y_T)$ (2) як функція спротиву вдавлюванню вугілля та його сумішей

Припускаючи характерне для сумішей явище неадитивності, проаналізували внески компонентів в формування твердого продукту. При 673 К внесок вугілля (частка у вихідній суміші 0,85) складає 71,8%. Відповідно, внески відпадків (частка в суміші 0,15) складають 19,5% (кубовий залишок), 7,0% (полімери), 11,6% (смола), 6,1% (фуси), та 10,2% (кисла смола). При 1073 К внесок вугілля 59,2%, а відпадків 0,8% (кубовий залишок); 3,9% (полімери); 4,0% (смола); 8,2% (фуси); 9,2% (кисла смола). Тобто, позитивна неадитивність виходу карбонізату – перевищення виходу Y_K суми внесків вугілля і відходу – експериментально встановлений факт для термолізу (673 К) суміші вугілля Д та кубового залишку. Можна вважати, що оптимальним для реального підвищення виходу со-карбонізату температурним інтервалом карбонізації суміші є область основного термічного розкладу вугілля.

Для со-карбонізації суміші при 1073 К неадитивність проявляється слабкіше і зворотно – внесок відходу складає 0,8% (для КЗ), 3,9% (ПМ), 4,0% (СКХЗ), 8,2% (Ф), 9,2% (КС). Тобто, спостерігається негативна неадитивність, яка

свідчить, що при високій температурі всі відходи промотують вихід летких речовин і зменшують вихід карбонізату.

Для одержання максимальної кількості карбонізату з випробуваних сумішей перспективними виявляються смола, КС і фуси. Але для формування міцного карбонізату як попередника сорбенту ця температура (що визнана оптимальною з точки зору виходу карбонізату) може виявитися замалою, оскільки сформований вуглецевий каркас може мати низьку міцність за рахунок наявності в ньому значної частки низькомолекулярної фази (з відходу), яка впливає на еластичність каркаса, але не забезпечує потрібну міцність.

Тому наступним кроком досліджень, який повинен доповнити суму критеріїв щодо суміщення вугілля і відходів для одержання прекурсорів сорбентів оптимальної якості, є визначення механічної міцності (ММ) синтезованих карбонізатів. Відомо, що сорбент з потрібними механічними властивостями можна отримати, як правило, з якісного попередника – карбонізату високої міцності.

Дослідженнями наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» впливу механічного стирання вуглецевих адсорбентів на аеродинамічний опір фільтрів системи вентиляції АЕС встановлено, що міцність на стирання перспективних сорбентів повинна бути не менше 75% (75% – показник ММ сорбенту РФ СКТ-3И, який наразі використовується на АЕС України) [13,14].

З метою визначення впливу типу відходу на механічні властивості досліджених со-карбонізатів оцінили їх міцність на стирання за вище згадану методикою.

Встановлено суттєвий вплив всіх досліджених коксохімічних відходів та смоли на показники міцності карбонізатів, одержаних з сумішей довгополум'яного вугілля і відходів (85:15) (табл. 5).

Таблиця 5

Міцність на стирання досліджених карбонізатів

Зразок	Механічна міцність, $\pm 0,3\%$	
	Температура карбонізації 873 К	Температура карбонізації 973 К
Д	67,4	64,5
Д(П)	93,3	84,9
Д(Ф)	89,1	88,1
Д(КЗ)	92,3	89,0
Д(КС)	91,6	88,3
Д(С)	93,7	90,8

Міцність карбонізату, одержаного при 873 та 973 К з вихідного вугілля, суттєво нижча (67–65%), ніж той же параметр для всіх складних карбонізованих систем (80–94%). Найзначніший вплив виявлено при використанні смоли КХЗ для всіх температур карбонізації (723–973 К). Максимальний ефект підвищення міцності для цієї системи спостерігається при 773–873 К (підвищення на 24–25% абс. або 35% відн.).

У той же час адсорбційна ємність карбонізатів за відношенням до адсорбатів різної природи виявилася невеликою (≤ 50 мг/г за йодом, ≤ 55 мг/г за метиленовим блакитним, $\leq 0,1$ мг-іон/г до іонів купруму і $\leq 0,2$ мг-іон/г до Pb(II) з розчинів ацетатів металів), що обумовлено низькою величиною питомої поверхні карбонізатів.

Отже, коксохімічні відпадки в умовах сумісного термолізу з вугіллям не сприяють пороутворенню, а є структуруючими та зміцнюючими агентами, які також можуть впливати на реакційну здатність карбонізатів в умовах парової або лужної активації.

Висновки

У результаті здійснених досліджень щодо одержання карбонізатів (сировинних попередників адсорбентів) з одночасною утилізацією відпадків і напівпродуктів коксохімії встановлено, що критерієм ефективності формування сумішей можна вибрати спротив вдавлюванню (СВ), який визначається за розробленою нами методикою, аналогічною визначенню твердості за Бринеллем (ДСТУ ISO 6506-1:2007). За її допомогою визначено оптимальний вміст рідкого відходу (15%) в суміші, який забезпечує максимальну величину СВ. Встановлено антибатну залежність виходу со-карбонізату при термолізі сумішей від критерію СВ. Досліджено явище неаддитивності при термолізі сумішей, яке найсуттєвіше проявляється для середньотемпературного (673–773 К) термолізу. Встановлено позитивний вплив дослідженої коксохімічної сировини на міцність карбонізатів, одержаних термолізом сумішей довгополум'яного вугілля і відходів. Максимальний ефект виявлено при використанні смоли КХЗ для всіх температур карбонізації (723–973 К), де показник міцності змінюється від 65–67% для вугільного карбонізату до 91–95% для змішаних карбонізатів. Всі досліджені коксохімічні відпадки формують карбонізати підвищеної міцності на стирання, яка перевищує 88%. Тобто, використані коксохімічні відпадки за описаних умов не мають значного пороутворюючого ефекту, але вони є перспективними реагентами для формування міцних

попередників вуглецевих сорбентів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пиролиз бурого угля с добавками тяжелых продуктов угле- и нефтепереработки / Вихорев А.А., Сыроежко А.М., Проскуряков В.А., Ахмедов Н.А. // Химия твердого топлива. – 1987. – № 2. – С.78-81.
2. Совместная конверсия углей и углеродсодержащих отходов в «угольную нефть» и пористые материалы / Т.Г. Шендрик, А.М. Осипов, В.А. Тамко, В.А. Кучеренко // Экология и промышленность. – 2007. – № 3. – С.61-66.
3. Suelves I., Moliner R., Lázaro M.J. Synergetic effects in the co-pyrolysis of coal and petroleum residues: influences of coal mineral matter and petroleum residue mass ratio // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2000. – Vol.55. – No. 1. – P.29-41.
4. Diez M.A., Barriocanal C., Álvarez R. Plastic wastes as modifiers of the thermoplasticity of coal // *Energy & Fuels*. – 2005. – Vol.19. – No. 6. – P.2304-2316.
5. Ahmaruzzaman M., Sharma D.K. Coprocessing of petroleum vacuum residue with plastics, coal and biomass and its synergistic effects // *Energy & Fuels*. – 2007. – Vol. 21. – No. 2. – P. 891-897.
6. Synergistic effects on co-pyrolysis of lignite and high-sulfur swelling coal / J. Fei, J. Zhang, F. Wang, J. Wang // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2012. – Vol.95. – No. 1. – P.61-67.
7. Characterization of chars obtained from co-pyrolysis of coal and petroleum residues / I. Suelves, M.J. Lázaro, M.A. Diez, R. Moliner // *Energy & Fuels*. – 2002. – Vol.16. – No. 4. – P.878-886.
8. Шендрик Т.Г. Тамко В.А., Бован Л.А. Совместная конверсия угля и жидких углеродсодержащих отходов в продукты высокой потребительской ценности // Экология и промышленность. – 2014. – № 3. – С.61-66.
9. Углеродные сорбенты из смесей бурого угля с нефтяными отходами / Ю.В. Тамаркина, Т.В. Хабарова, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – С.44-51.
10. Рыбалко А.Ю., Бардадым Ю.В., Спорягин Э.А. Анализ качества смешения энергонасыщенных композиций в комбинированных экструдерах // Экология и промышленность. – 2014. – № 3. – С.112-115.
11. *Металлы и сплавы*: справочник / Под ред. Ю.П. Солнцева. – Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», НПО «Мир и семья», 2003. – 1066 с.
12. Иванов В.Н. Словарь-справочник по литейному производству. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.
13. ДСТУ ISO 6506-1:2007 Матеріали металеві. Визначення твердості за Бринеллем. – К.: Держспоживстандарт України. – 2010. – Ч.1. Метод випробування. – 12 с.
14. Влияние механического истирания углеродных сорбентов на аэродинамическое сопротивление фильтров системы вентиляции АЭС / Соколенко В.И., Винокуров Э.И.,

Григорова Т.К., Сибилева Р.М., Шаруда Д.В., Хажмурадов М.А. // *Вопр. атомной науки и техники*. – 2012. – № 4(80). – С.202-204.

Надійшла до редакції 5.04.2017

ТHERMOLYSIS OF LONG-FLAME COAL WITH WASTES OF COKE CHEMICAL PLANTS: PROCESS AND ITS PRODUCTS

V.O. Kucherenko, V.O. Tamko, T.G. Shendrik, V.M. Shevkoplias
L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal
Chemistry, Kyiv, Ukraine

We studied the main characteristics of thermolysis (in the temperature range of 673 to 1073 K) of the mixtures of long-flame coal (LC) with coal tar (CT) and the following coke chemical wastes: fuse (F), sour tar (ST), polymers (P) of benzene separation, and distillation residue (DR). The indentation resistance determined by modified Brinell method was used as a criterion of components compatibility for the first time. The value of indentation resistance for the mixtures has a maximum at the waste concentration of about 15%. The yield of the products of carbonization at the thermolysis of mixtures linearly decreases in the following sequence: LC>ST>F>CT>P>DR. A positive non-additivity of the yields of carbonization products from the mixtures was revealed for the thermolysis temperature range of 673 to 773 K. We estimated the effect of the studied additives on mechanical strength and sorption activity of prepared carbonizates. There is a real possibility to obtain durable precursors of carbon sorbents as a result of simultaneous utilization of some coke chemical wastes and surplus coal.

Keywords: coal; coke chemical waste; carbonization; non-additivity; mechanical strength; adsorption.

REFERENCES

1. Vikhorev A.A., Syroezhko A.M., Proskuriakov V.A., Ahmedov N.A. Pirolyz burogo ugl'ya s dobavkami tyazhelykh produktov ugle- i neftepererabotki [Pyrolysis of brown coal with the additions of hard products of coal and oil processing]. *Solid Fuel Chemistry*, 1987, no. 2, pp. 78-81. (in Russian).
2. Shendrik T.G., Osipov A.M., Tamko V.A., Kucherenko V.A. Sovmestnaya konversiya uglei i uglerodsoderzhashchikh ot-khodov v «ugol'nyuyu nef't» i poristyie materialy [Joint conversion of coals and coal containing wastes into «coal's oil» and porous materials]. *Ecology and Industry*, 2007, no. 3, pp. 61-66. (in Russian).
3. Suelves I., Moliner R., Lázaro M.J. Synergetic effects in the co-pyrolysis of coal and petroleum residues: influences of coal mineral matter and petroleum residue mass ratio. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2000, vol. 55, pp. 29-41.
4. Diez M.A., Barriocanal C., Álvarez R. Plastic wastes as modifiers of the thermoplasticity of coal. *Energy & Fuels*, 2005, vol. 19, pp. 2304-2316.
5. Ahmaruzzaman M., Sharma D.K. Coprocessing of petroleum vacuum residue with plastics, coal, and biomass and its synergistic effects. *Energy & Fuels*, 2007, vol. 21, pp. 891-897.
6. Fei J., Zhang J., Wang F., Wang J. Synergistic effects on co-pyrolysis of lignite and high-sulfur swelling coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, vol. 95, pp. 61-67.
7. Suelves I., Lázaro M.J., Diez M.A., Moliner R. Char-

acterization of chars obtained from co-pyrolysis of coal and petroleum residues. *Energy & Fuels*, 2002, vol. 16, pp. 878-886.

8. Shendrik T.G., Tamko V.A., Bovan L.A. Sovmestnaya konversiya ugl'ya i zhidkikh uglerodsoderzhashchikh otkhodov v produkty vysokoi potrebitel'skoi tsennosti [Joint conversion of coals and coal containing wastes into products of high consumer value]. *Ecology and Industry*, 2014, no. 3, pp. 61-66. (in Russian).

9. Tamarkina Yu.V., Khabarova T.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G. Uglerodnyie sorbenty iz smesei burogo ugl'ya s neft'yannymi otkhodami [Carbon sorbents from the brown coal blends with oil wastes]. *Solid Fuel Chemistry*, 2005, no. 3, pp. 44-51. (in Russian).

10. Rybalko A.Yu., Bardadym Yu.V., Sporiagin E.A. Analiz kachestva smesheniya energonasyshchennykh kompozitsii v kombinirovannykh ekstruderakh [Analysis of quality for energy saturated compositions in combined extruders]. *Ecology and Industry*, 2014, no. 3, pp. 112-115. (in Russian).

11. *Solntsev Yu.P., Metally i splavy. Spravochnik* [Reference book on metals and alloys]. NPO «Professional» Publishers, Sankt-Petersburg, 2003. (in Russian).

12. *Ivanov V.N., Slovar'-spravochnik po liteinomu proizvodstvu* [A guide on foundry]. Mashinostroeniye Publishers, Moscow, 1990. 384 p. (in Russian).

13. Ukrainian State Standard DSTU ISO 6506-1:2007, *Materialy metalevi. Vyznachenn'ya tverdosty za Brinellom. Chasty-na 1. Metod vyprovuvann'ya* [Metallic materials. Brinell hardness tests. Part 1: test method]. Derzhspozhyvstandart Ukrainy Publishers, Kyiv, 2010. 12 p. (in Ukrainian).

14. Sokolenko V.I., Vinokurov E.I., Grigorova T.K., Sibileva R.M., Sharuda D.V., Hazhmuradov M.A. Vliyaniye mekhanicheskogo istiraniya uglerodnykh sorbentov na aerodinamicheskoye soprotivleniye fil'trov sistemy ventiliyatsii AES [Influence of mechanical abrasion of carbon sorbents on aerodynamic resistance for filters of ventilation system on AES]. *Voprosy Atomnoi Nauki i Tekhniki*, 2012, no. 4(80), pp. 202-204. (in Russian).