

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 ЮРІВНА**

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 Юрїївна. 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 унеможлиблюють 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 призведе до зростання середнього діаметру часток, тобто відбувається їх агломерація. По-друге, шкаралупа волоського горіха 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 м<sup>3</sup>/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: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> та C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

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 H<sub>2</sub>, значно більший, ніж при класичній газифікації. Визначено економічну оцінку роботи.

*Ключові слова: полідисперсна система, кам'яновугільні фуси, буре вугілля, шкаралупа волоського горіха, 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 m<sup>3</sup>/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: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

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 H<sub>2</sub>, 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 // Углекимический 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 // Углекимический 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. (P. 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. Мірошниченко / 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. Мірошниченко 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 «ХП». – 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. Мірошниченко / 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 – Сєверодонецьк: 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. Сєверодонецьк / [укл.: Тарасов В.Ю.] – Сєверодонецьк: [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