

Д. В. Мірошниченко<sup>1</sup>, д. техн. н., професор, К. О. Шмельцер<sup>2</sup>, к. техн. н., доцент,  
М. В. Кормер<sup>2</sup>, к. хім. н., доцент, Д. В. Сагалай<sup>1</sup>, PhD, Є. Л. Соловйов<sup>1</sup>, аспірант,  
Є. І. Литвиненко<sup>1</sup>, к. техн. н., доцент

## **ОЦІНКА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОКСОВОГО ДРІБНЯКУ ТА ЙОГО РАЦІОНАЛЬНОГО ВИКОРИСТАННЯ З МЕТОЮ РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ В ГАЛУЗІ**

<sup>1</sup>Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків  
<sup>2</sup>Державний університет економіки і технологій, Кривий Ріг

**Ключові слова:** раціональне використання коксового дрібняку, коксовий сорбент, сорбційна ємність, адсорбційна активність, активація.

**Вступ.** Цільовим продуктом коксування є металургійний кокс, який в доменній плавці виконує функції комплексного енерго-технологічного матеріалу. У процесах його перетворень у фурм виділяється основна частина необхідної для процесів плавки теплоти і утворюється основна частина відновлювального газу, до якого в горизонтах вище додається додаткова частина газу від прямого відновлення.

В процесі основних технологічних операцій (видача коксу, сухе гасіння коксу, сортування валового коксу, перевантаження коксу і т.п.) утворюється коксовий дрібняк (пил), який представляє собою цінне паливо із високим вмістом вуглецю. Але дрібнодисперсний коксовий пил може мати негативний вплив на здоров'я людини та довкілля, а також створювати пожежну небезпеку.

За даними УНПА «УКРКОКС», у 2019 році в Україні вироблено 10 млн. 26,9 тис. тон валового коксу, при цьому вихід коксового дрібняку склав близько 4 % [1].

Суттєва кількість коксового дрібняку, а також, посилення екологічних вимог до процесів виробництва коксохімічних продуктів диктує необхідність пошуку рішень щодо його утилізації або раціонального застосування.

Необхідно зазначити, що вугільна сировинна база України є дефіцитною вже протягом багатьох років, тому здійснюється імпорт коксівного вугілля з Казахстану, США, Канади та Австралії, частка яких зростає у вугільних шихтах.

Можна відмітити в умовах нестачі коксового та пісного вугілля зростання інтересу до проблеми впливу на якість коксу і розширення сировинної бази коксування шляхом модифікації властивостей шихт при внесенні в якості добавки коксового дрібняку, коксових шламів, пилу аспіраційних установок. Так, в роботах [2, 3] наведено результати позитивного досвіду заміни вугілля марки ПС (піснувате спікливе) опіснюючими неспікливими домішками (коксовий дрібняк, пил УСГК та УБВК). Введення зазначених добавок дозволяє впливати на процеси, які протікають на стадії пластичного стану, поліпшуючи характеристики міцності коксу. Рекомендована кількість добавки в шихту коливається від 1 до 9 %. Також зазначається, що введення коксового дрібняку в трамбовані шихти є більш доцільним, а ніж в шихти, які завантажуються насипом [2].

Коксовий пил потребує спеціальної підготовки для вторинного використання. Раціонально використовувати коксовий дрібняк можна брикетуванням з отриманням феросплавних або доменних брикетів. Дослідженнями показано, що коксовий дрібняк

містить до 50 % класу понад 5 мм, що за висновком інституту УкрНДІспецсталь (м. Запоріжжя) є готовим продуктом для феросплавних печей. Тому коксовий дрібняк класу 0–10 мм рекомендується підсушувати до 6–7 % вологості і розсівати по крупності 5 мм, після чого клас 5–10 мм використовувати як сировину для феросплавів, а клас 0–5 мм направляти або на брикетування, або на тонке подрібнення для подачі в шихту [4].

Для підвищення конкурентоздатності української металопродукції необхідні створення і широке застосування ресурсо- і енергозберігаючих технологій та інноваційних науково-технічних рішень, яким може стати альтернативне використання коксового дрібняку в якості сорбенту.

Вуглецеві адсорбенти знайшли широке застосування в хімічній, нафтохімічній та біотехнологічній промисловості. Також активоване вугілля необхідне для вирішення екологічних проблем, які виникли внаслідок техногенної діяльності людства та використовується для очищення питної води, стічних вод і газових викидів, рекуперації пари органічних сполук, тонкого поділу технологічних газів. Ефективність процесу адсорбції залежить від фізико-хімічних властивостей сорбенту (насипної щільності, питомої поверхні, об'єму пор та механічної міцності) [5, 6].

У виробництві різних марок активного вугілля одним із визначальних факторів є вихідна сировина, її склад та властивості [5]. Для виробництва використовують вуглевмісну сировину (деревина, торф, буре, кам'яне вугілля, шкаралупа горіхів та ін.). Найбільш великотоннажною сировиною для виробництва активованого вугілля є кам'яне та буре вугілля [7, 8]. Значною перевагою використання недорогого матеріалу на основі вуглецю як адсорбенту є те, що його все ще можна використовувати як паливо, таким чином подолавши будь-яку проблему утилізації після використання [8].

Якість сорбенту визначає як сорбційна ємність активної поверхні, так і характер пористості. У літературі відображено ряд суджень про характер розвитку пористої структури в активованому вугіллі. Так, мікропориста структура активованого вугілля пов'язана з певними станами графітового тіла, а перехідна та макропористість залежать від природи вихідного матеріалу та умов отримання сорбенту. Щоб отримати сорбент з розвиненою перехідною пористістю, потрібно її розвивати у процесі карбонізації [9].

Процес формування пористості вугілля-сирцю при термічному розкладанні залежить від багатьох факторів, до яких відносяться: вихід летких речовин, склад газу, що виділяється, температурний режим карбонізації та ін. Немає критерію, який дозволить би заздалегідь передбачити пористість вугілля-сирцю залежно від властивостей вихідної сировини та режиму термообробки. Це призводить до необхідності експериментального підбору оптимальних умов переробки [10].

Як відомо, структура речовини та пористість коксу залежать від характеристики вихідного вугілля (виходу летких речовин) та теплотехнічного режиму та швидкості коксування [11–15].

Відомою є також загальна тенденція, яка вказує, що мінімальна пористість відповідає оптимуму показника відбиття вітриніту  $R_{0max}$  та максимуму міцності коксу після реакції з  $CO_2$ . Концентрації вітриніту суттєво впливають на формування пористості. Пористість коксу збільшується після реакції з  $CO_2$ , що призводить до ослаблення його структури. Це збільшення пористості залежить від ступеня метаморфізму вугілля та мікротекстури коксу. Втрата міцності коксу після реакції вище при більшому вмісті в шихті вугілля низьких стадій метаморфізму [14].

В роботі [15] наводяться дані, що поверхня мікропор коксу з вугільної фракції, збагаченої вітринітом (кокс з вітриніту), значно нижча, ніж кокс з фракції, збагаченої інертнітом (кокс з інертніту), що пов'язано з площею поверхні мікропор, яка збіль-

шується практично лінійно зі збільшенням вмісту мацералів групи інертиніту у вугіллі. Ступінь упорядкованості структури коксу залежить від мацерального складу та марки вихідного вугілля. Так, кокс із вітриніту має більш високий ступінь упорядкованості структури  $L_c$ , ніж кокс, отриманий з інертиніту. при підвищеному вмісті інертиніту у вихідній шихті мікропористість коксу підвищуватиметься і, відповідно, зростатиме реакційна здатність за рахунок зростання поверхні реагування. Кокс із інертиніту має більш низькі значення  $L_c$ , ніж кокс із вітриніту, що обумовлено меншим упорядкуванням його вуглецевої структури.

Отже, можливість спрямованого впливу на формування пористої структури вуглецевих сорбентів, підвищення їх фізико-механічних та адсорбційних властивостей, отримання продукту із заданим набором характеристик є перспективним напрямком досліджень.

**Мета статті** – вивчення сорбційних властивостей коксів та оцінка можливості використання в якості адсорбентів. Враховуючи, що коксування по суті є процесом карбонізації вугільної сировини, завданням дослідження є аналіз впливу сировинних факторів (складу шихт, петрографічних характеристик, показників технічного та пластометричного аналізів, гранулометричного складу) та умов карбонізації (період коксування, температура процесу) на сорбційні властивості карбонізованого продукту – коксу.

**Матеріали та методи.** В роботі для дослідження використовували вугільні шихти різного компонентного складу (таблиця 1), основні характеристики та технологічні властивості яких представлені в таблиці 2. Умови коксування зазначених вугільних шихт ілюструють дані таблиці 3.

Для визначення характеристик вугільної сировини використовували стандартизовані методики [16–21].

Таблиця 1 – Марочний склад вугільних шихт

№	Марочний склад, %							
	Г1	Г2	ГЖП	ГЖ	Ж	К	ПС	КС
1	–	–	6	44	6	16	13	15
2	–	10	3	33	15	2	14	23
3	–	–	20	43	10	9	9	9
4	30	25	4	10	4	27	–	–
5	34	23	5	–	10	28	–	–
6	24	29	10	–	7	30	–	–
7	35	8	5	23	–	29	–	–
8	35	8	5	23	–	29	–	–
9	–	35	–	35	–	30	–	–
10	–	31	–	12	–	57	–	–
11	–	31	–	12	–	57	–	–
12	–	72	–	–	–	28	–	–
13	–	45	–	–	–	55	–	–
14	–	43	–	–	–	57	–	–
15	26	46	–	–	–	28	–	–

Таблиця 2 – Технічний, пластометричний та петрографічний аналізи вугільних шихт

№	Технічний аналіз шихти, %					Пластометричні показники		Петрографічні характеристики	
	$W_t^r$	$A_t^d$	$S_t^d$	$V^d$	$V^{daf}$	x, мм	y, мм	Показник відбиття вітриніту $R_o$ , %	Вміст вітриніту $V_t$ , %
1	9,9	8,5	0,51	27,2	29,7	39	14	1	71,6
2	8,6	8,7	0,96	27,4	30	36	17	1,01	74,9
3	9,1	9,7	0,56	29	31,9	35	18	0,95	71,6
4	10	11,3	1,59	31,1	35,1	43	12	0,86	77
5	10	12	1,54	30,8	35	41	13	0,91	86,8
6	7,8	11,1	1,47	30,3	34,1	40	15	0,85	81,7
7	8,2	12	1,82	31,5	35,8	42	14	0,83	84,6
8	8,5	10,3	1,62	31,3	34,9	41	15	0,83	78,7
9	9,1	10,2	1,9	31	34,5	36	18	0,87	77,2
10	8,8	7,8	1,17	30,2	32,8	35	16	1	87
11	8,6	7,4	1,24	30,5	32,9	32	16	0,97	86,1
12	8	9,7	1,6	31,8	35,3	38	13	0,88	79
13	9,2	8,1	1,16	28,6	31,1	39	18	0,95	73,1
14	8,2	8,4	1	28,1	30,7	35	14	1	82
15	9,4	9,2	1,48	34,2	37	44	14	0,83	80,1

Таблиця 3 – Умови коксування вугільних шихт

№	Період коксування, години	Температури в контрольних вертикалах, °С	
		машинна сторона	коксува сторона
1	23,46	1230	1265
2	19,69	1220	1260
3	58,74	1100	1160
4	28,11	1160	1180
5	21,05	1200	1240
6	17,56	1200	1230
7	36,8	1150	1170
8	37,06	1150	1170
9	20,3	1210	1250
10	18,41	1250	1270
11	18,9	1240	1275
12	30,68	1150	1170
13	24,58	1200	1240
14	22,55	1230	1265
15	31,14	1150	1170

Світлина коксового сорбенту представлена на рисунку 1.



Рисунок 1 – Коксовий сорбент

Для визначення сорбційної ємності по кислоті ( $A_{\text{кисл}}$ ), по луку ( $A_{\text{лук}}$ ), адсорбційної активності по йоду та по метиленовому блакитному отриманих коксів використовували методики [22,23].

**Результати.** Результати вивчення сорбційних характеристик коксів представлені в таблиці 4.

Таблиця 4 – Показники якості коксу як сорбенту

№	Сорбційна ємність А, мг-екв/г		Адсорбційна активність F	
	по кислоті	по луку	по йоду, %	по метиленовому блакитному, мг/г
1	1,07	1,94	12,1	30,8
2	0,94	3,15	12,1	33,8
3	1,07	2,2	12,34	32,2
4	1,24	3,9	14,73	33
5	1,2	3,44	13,53	32,6
6	1,18	3,29	13,54	32,5
7	1,27	3,38	13,78	32,8
8	1,2	2,9	13,11	31,8
9	1,22	3,6	13,38	32,8
10	1,2	3,69	13,55	32,5
11	0,27	0,34	14,53	33,6
12	1,17	3,59	13,56	32,5
13	1,04	1,79	11,94	31,9
14	1,48	1,16	4,49	32
15	1,24	3,73	13,66	33,8

Вивчаючи взаємозв'язок між властивостями вуглевмісної сировини та сорбційними характеристиками коксу (карбонізованого залишку), отримали наступні залежності (рис. 2–13).

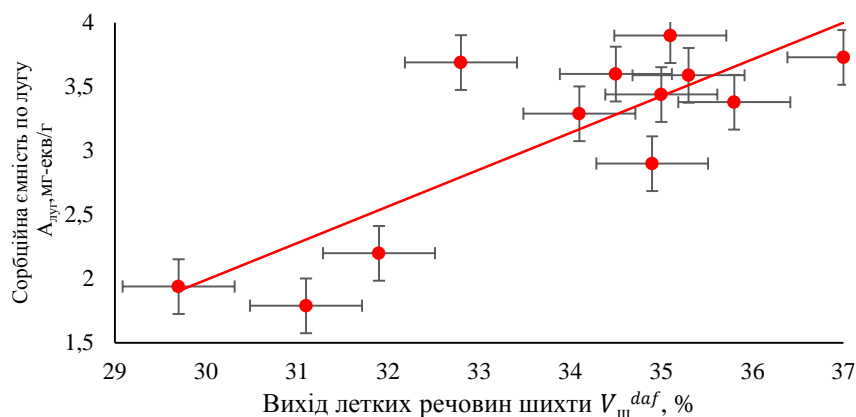


Рисунок 2 – Залежність сорбційної ємності по луку від виходу летких речовин шихти

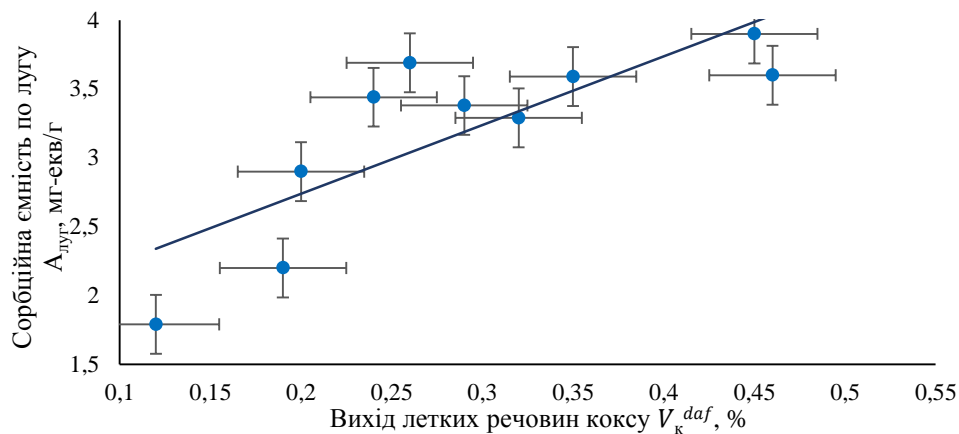


Рисунок 3 – Залежність сорбційної ємності по луку від виходу летких речовин коксу

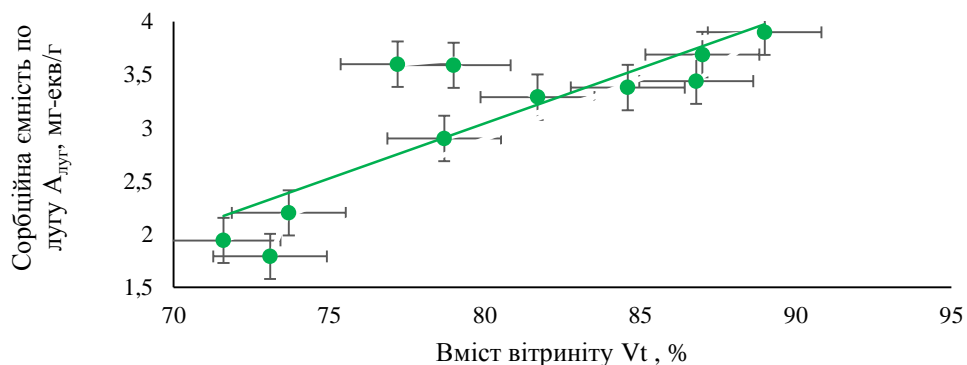


Рисунок 4 – Залежність сорбційної ємності по луку від вмісту вітриніту

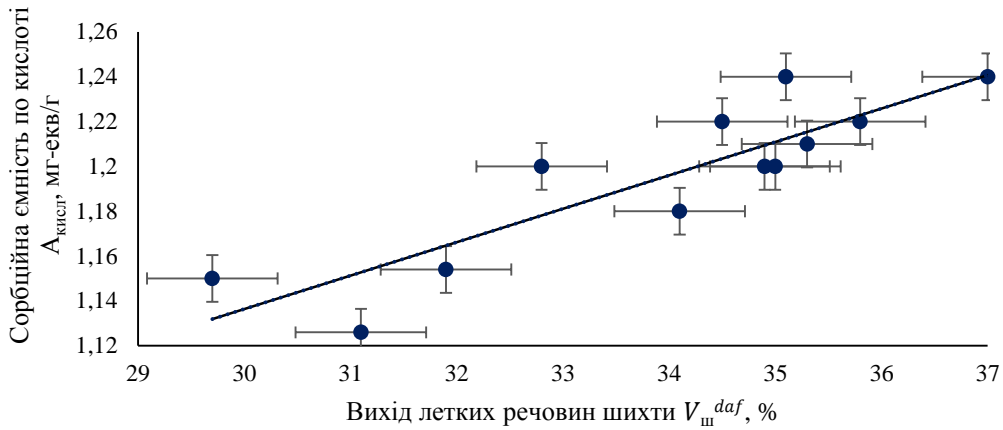


Рисунок 5 – Залежність сорбційної ємності по кислоті від виходу летких речовин шихти

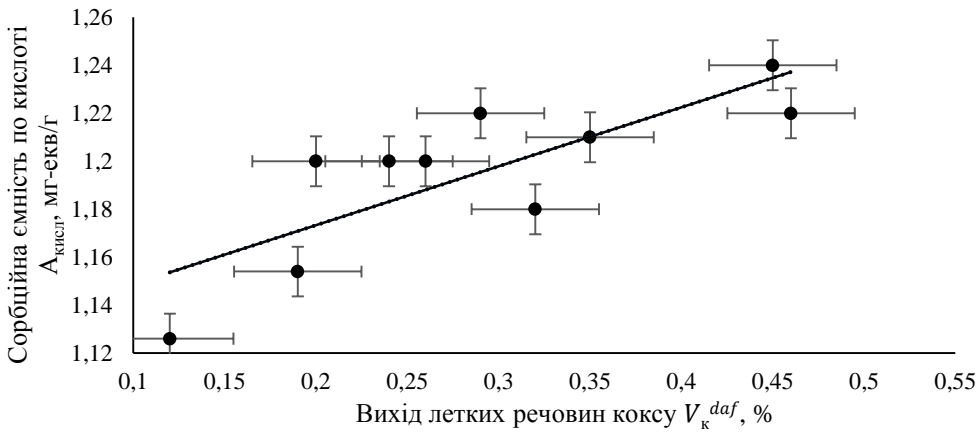


Рисунок 6 – Залежність сорбційної ємності по кислоті від виходу летких речовин коксу

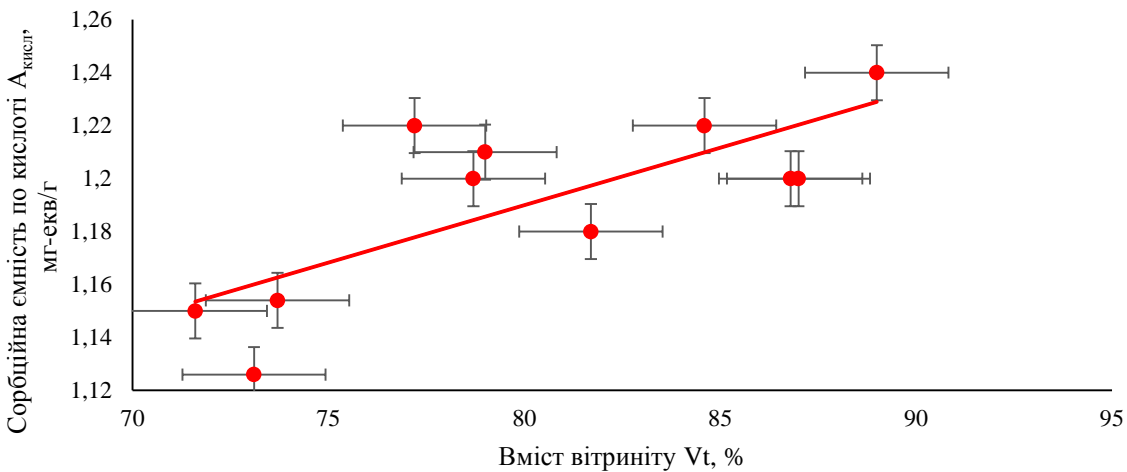


Рисунок 7 – Залежність сорбційної ємності по кислоті від вмісту вітриніту

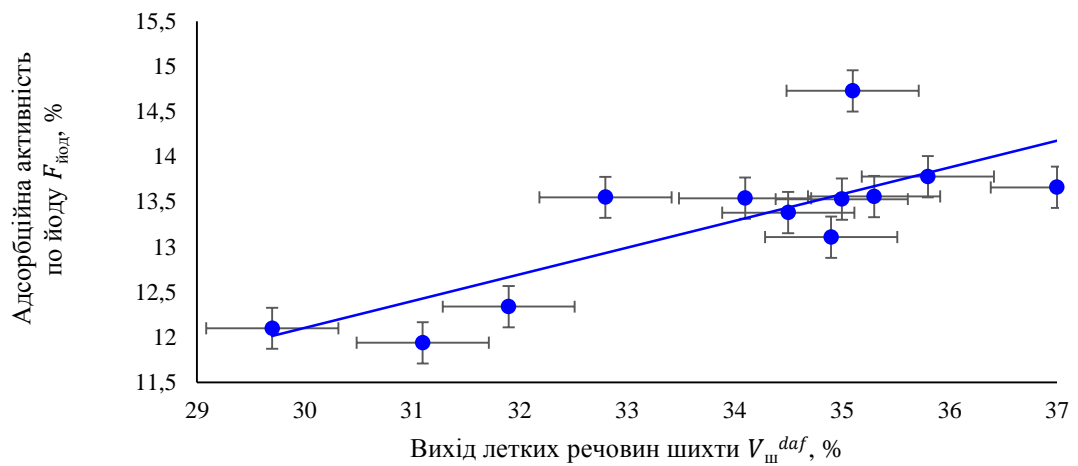


Рисунок 8 – Залежність адсорбційної активності по йоду від виходу летких речовин шихти

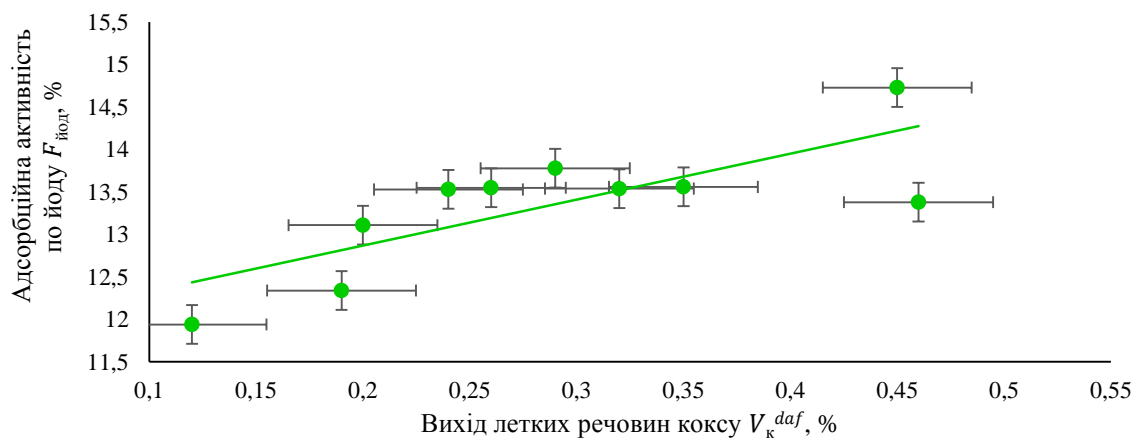


Рисунок 9 – Залежність адсорбційної активності по йоду від виходу летких речовин коксу

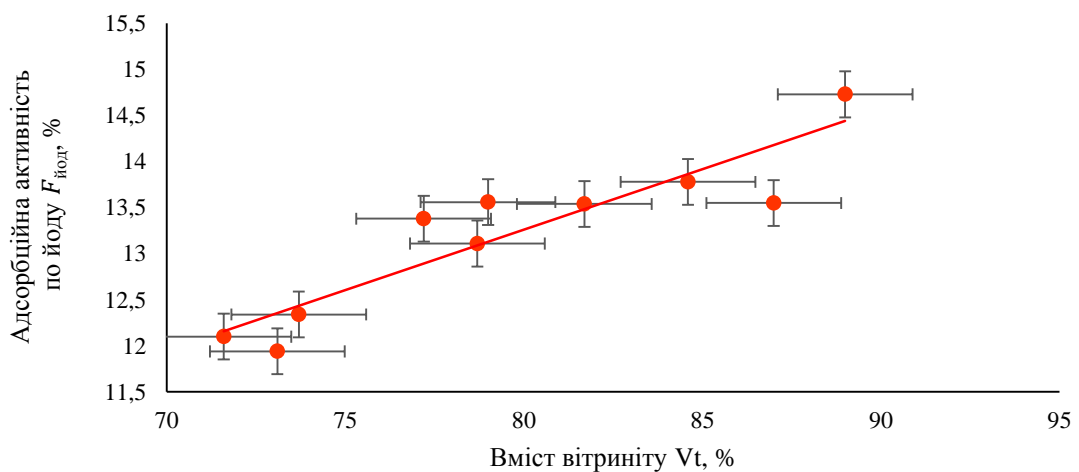


Рисунок 10 – Залежність адсорбційної активності по йоду від вмісту вітриніту



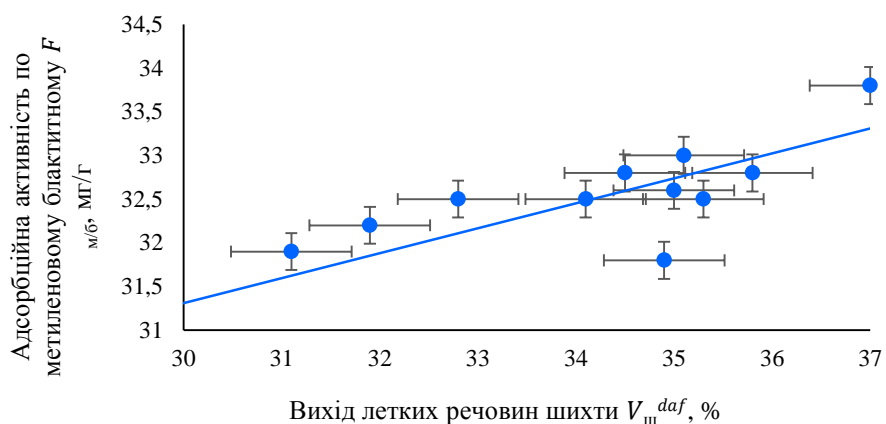


Рисунок 11 – Залежність адсорбційної активності по метиленовому блакитному від виходу летких речовин шихти

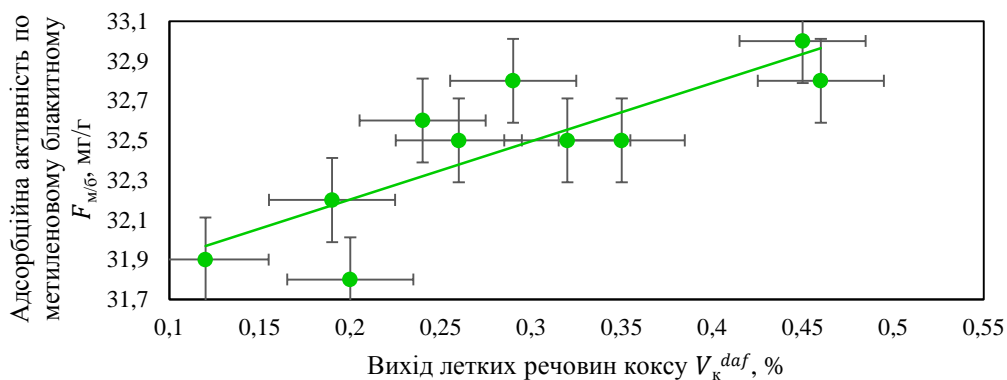


Рисунок 12 – Залежність адсорбційної активності по метиленовому блакитному від виходу летких речовин коксу

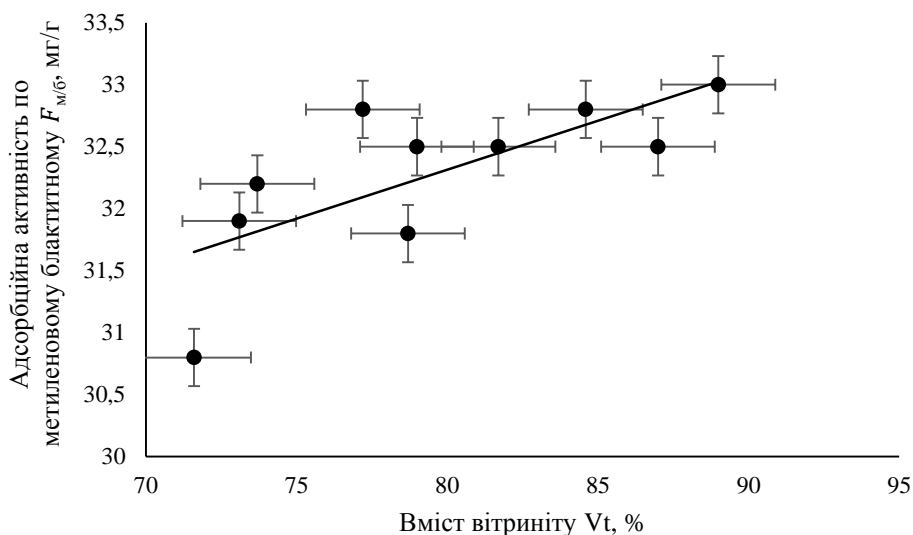


Рисунок 13 – Залежність адсорбційної активності по метиленовому блакитному від вмісту вітриніту

Отримані математичні залежності та їх статистичні оцінки наведені в таблиці 5.

Таблиця 5 – Математичні залежності

№	Вид залежності	Статистична оцінка	
		коефіцієнт кореляції $r$	коефіцієнт детермінації $D, \%$
(1)	$A_{\text{луг}} = 0,287 \cdot V_{\text{ш}}^{daf} - 6,6197$	0,83	68,4
(2)	$A_{\text{луг}} = 4,9896 \cdot V_{\text{к}}^{daf} + 1,741$	0,8	64,62
(3)	$A_{\text{луг}} = 0,1036 \cdot Vt - 5,2491$	0,84	70,54
(4)	$A_{\text{кисл}} = 0,149 \cdot V_{\text{ш}}^{daf} + 0,6897$	0,88	77,44
(5)	$A_{\text{кисл}} = 0,2458 \cdot V_{\text{к}}^{daf} + 1,1242$	0,8	64,51
(6)	$A_{\text{кисл}} = 0,0043 \cdot Vt - 0,8435$	0,75	57,13
(7)	$F_{\text{йод}} = 0,296 \cdot V_{\text{ш}}^{daf} + 3,2239$	0,8	63,49
(8)	$F_{\text{йод}} = 5,408 \cdot V_{\text{к}}^{daf} + 11,788$	0,78	60,25
(9)	$F_{\text{йод}} = 0,1313 \cdot Vt + 2,7563$	0,91	83,44
(10)	$F_{\text{м/б}} = 0,2853 \cdot V_{\text{ш}}^{daf} + 22,753$	0,83	68,76
(11)	$F_{\text{м/б}} = 2,9279 \cdot V_{\text{к}}^{daf} + 31,617$	0,83	68,73
(12)	$F_{\text{м/б}} = 0,0789 \cdot Vt + 26,002$	0,73	52,86

Можна сказати, що адсорбційні характеристики коксу залежать від виходу летких речовин (з шихти та коксу), який характеризує структурні особливості вуглевмісного матеріалу та впливає на формування його пористості. Вагомим також є вплив вмісту вітриніту.

Встановлено, що підвищення на 1 % виходу летких речовин вугільної шихти сприяє підвищенню показника сорбційної ємності по луку  $A_{\text{луг}}$  на 0,287 %, сорбційної ємності по кислоті  $A_{\text{кисл}}$  на 0,149 %, показника адсорбційної активності по йоду  $F_{\text{йод}}$  на 0,296 % та адсорбційної активності по метиленовому блакитному  $F_{\text{м/б}}$  на 0,2853 %. Збільшення вмісту вітриніту обумовлює зростання сорбційної ємності по луку  $A_{\text{луг}}$  на 0,1036 %, сорбційної ємності по кислоті  $A_{\text{кисл}}$  на 0,0043 %, адсорбційної активності по йоду  $F_{\text{йод}}$  на 0,1313 % та адсорбційної активності по метиленовому блакитному  $F_{\text{м/б}}$  на 0,0789 %. Підвищення виходу летких речовин коксу на 1 % призведе до підвищення показника сорбційної ємності по луку  $A_{\text{луг}}$  на 4,9896 %, сорбційної ємності по кислоті  $A_{\text{кисл}}$  на 0,2458 %, показника адсорбційної активності по йоду  $F_{\text{йод}}$  на 5,408 % та адсорбційної активності по метиленовому блакитному  $F_{\text{м/б}}$  на 2,9279 %.

Аналіз залежностей та їх статистична оцінка вказує на те, що досліджені взаємозв'язки характеризуються високими значеннями коефіцієнтів кореляції (0,73–0,91) і детермінації (52,86–83,44 %), що дає можливість прогнозувати сорбційну ємність на адсорбційну активність коксу.

На підставі обробки експериментальних даних за допомогою методів математичної статистики отримані регресійні рівняння, які представлені в таблиці 6.

Таблиця 6 – Регресійні рівняння

№	Рівняння	Статистична оцінка	
		коефіцієнт кореляції r	коефіцієнт детермінації D, %
(13)	$A_{\text{луг}} = 0,1848 \cdot V_{\text{ш}}^{\text{daf}} + 0,062 \cdot Vt - 8,1163$	0,912	83,2
(14)	$A_{\text{кисл}} = 0,0225 \cdot V_{\text{ш}}^{\text{daf}} + 0,005 \cdot Vt + 0,01$	0,927	85,9
(15)	$F_{\text{йод}} = 0,155 \cdot V_{\text{ш}}^{\text{daf}} + 0,085 \cdot Vt + 1,166$	0,937	87,9
(16)	$F_{\text{м/б}} = 0,26 \cdot V_{\text{ш}}^{\text{daf}} + 0,015 \cdot Vt + 22,38$	0,835	69,7

Залежності для прогнозування сорбційної ємності по луку та кислоті та адсорбційної активності по йоду з урахуванням вмісту вітриніту та виходу летких речовин шихти (рівняння 13, 14 та 15) характеризуються високими коефіцієнтами кореляції r (0,912 і 0,927 та 0,937 відповідно), тому можна їх рекомендувати для прогнозування зазначених показників.

### Обговорення

Отримані висновки щодо взаємозв'язку сорбційних характеристик коксу від виходу летких речовин та вмісту вітриніту узгоджуються з результатами робіт [6,24,25].

Автори статті [6] також досліджували адсорбційні властивості дрібної фракції коксу крупністю 2–5 мм та довели перспективність її використання для виробництва ефективних вуглецевих сорбентів.

Але треба зазначити, що промислове застосування коксу та напівкоксу в якості адсорбенту доцільне після процесу його активації, який дозволяє сформувати пористу структуру, суттєво підвищити площу поверхні, показники сорбційної ємності та адсорбційної активності.

Серед практичних методів активації вуглецевмісних матеріалів можна виділити наступні варіанти [24]: хімічна активація (обробка кислотами – HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> або лугами – KOH, NaOH); фізична активація (обробка гарячою парою).

Також перспективним методом активації є взаємодія з реагентами-окисниками, такими як H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> і KMO<sub>4</sub> [24]. За даними [25] в процесі такої модифікації матеріал набуває високої гідрофільності за рахунок збільшення кількості кислотних функціональних груп.

Для фракції коксу крупністю 2–5 мм автори [6] вказують, що активація парою при температурі до 850 °C з тривалістю процесу 120 хвилин є оптимальною. При цьому середнє значення питомої поверхні збільшується у вісім разів порівняно з сировиною. Так, встановлено, що отримане активоване вугілля має пористу структуру, що складається з мезо- і макропор, а значення питомої поверхні становить ~301 м<sup>2</sup>/г. Отриманий сорбент характеризується високою сорбційною здатністю для видалення фенолу (74,94 мг/г) і метиленового блакитного (145 мг/г) з водних розчинів, а також при його використанні для очищення водопровідної води відбувається зниження вмісту кальцію, сульфатів і гідрокарбонатів і зменшення загальної мінералізації.

В роботі [26] автори наводять результати позитивного досвіду використання коксу для адсорбції іонів золота з розчину ціаніду. Адсорбент отримували шляхом активації фракції коксу крупністю 2–5 мм перегрітою водяною парою при 850 °C протягом

30 хв. Якісні характеристики нового коксового адсорбенту наступні: зольність 4,5 %; адсорбційна активність по йоду 52 %; питома поверхня, 600 м<sup>2</sup>/г, розвинена пориста структура, при чому переважно присутні пори круглої або овальної форми з розміром поперечного перерізу до 20 мкм, а загальний об'єм пор становить 0,4 см<sup>3</sup>/г. Елементний склад за даними рентгенівського спектрального аналізу, %: С-92,1; О-6,18; Na-0,13; Mg-0,14; Al-0,3; Si-0,25; S-0,45; Ca-0,28; Fe-0,18. Було проведено тестування коксового сорбенту для вилучення золота з 200 дм<sup>3</sup> 0,06% розчину ціаніду натрію NaCN з вмістом, мг/дм<sup>3</sup>: 2,6 Au, 0,42 Ag, 490 Cu. Загальна кількість благородних металів (Au+Ag) адсорбованих з розчину склала 99,99 %, при цьому іонів золота – 94 %. Максимальна адсорбційна здатність коксового сорбенту для золота досягла 2900 г/т.

**Висновки.** Було вивчено вплив сировинних (склад шихт, петрографічні характеристики, показники технічного, пластометричного аналізу, гранулометричний склад) та технологічних чинників (період коксування, температура процесу) на сорбційні властивості карбонізованого продукту – коксу. За результатами проведених досліджень можна стверджувати, що такі характеристики коксу як низька вологість, невисока зольність, мінімальний вихід летких речовин, розвинена система пор та невисока вартість роблять його використання в якості сорбенту перспективним та економічно обґрунтованим.

Проведені дослідження дозволили встановити залежність сорбційних характеристик коксу від структурних особливостей та природи вугільної сировини (вихід летких речовин, вміст вітриніту) та структури і ступеню готовності коксу (вихід летких речовин коксу).

Практична цінність досліджень полягає в тому, що отримані регресійні рівняння для прогнозування сорбційної ємності по луґу та кислоті ( $A_{\text{луґ}}$ ,  $A_{\text{кисл}}$ ) та адсорбційної активності по йоду  $F_{\text{йод}}$  з урахуванням вмісту вітриніту та виходу летких речовин шихти є статистично значущими, характеризуються високими коефіцієнтами кореляції  $r$  (0,912 і 0,927 та 0,937 відповідно), тому можна їх рекомендувати для прогнозування зазначених показників.

Подальші дослідження будуть спрямовані на розробку ефективної та економічно доцільної технології активації досліджених коксів, що дозволить керувати їх якістю та отримувати продукт із заданими сорбційними характеристиками.

#### Література

1. Бондар О.І., Гончаренко М.І., Засельський В.Ю., Пополов Д.В., Сусло Н.В., Зайцев Г.Л., Сагалай Д.В. Шлях зниження промислового пилоутворення під час підготування вугільної шихти до коксування // Екологічні науки. – 2020. – №3 (30). – С. 78–82.
2. Зеленський О.І. Сучасні напрямки використання неспікаючих добавок у виробництві коксу // Вуглехімічний журнал. – 2013. – № 3. – С. 21–28.
3. Кузниченко В.М., Малько М.І., Кубрак С.С., Кривонос В.В., Данилов О.Д., Соловійов М.А., Демченко В.А. Вплив коксового дрібняку на міцність та вихід коксу з насипного та трамбованого завантаження // Вуглехімічний журнал. – 2013. – №3. – С. 21–28.
4. Кравченко С.О., Мирошніченко Д.В., Деменко В.В., Коваль В.В., Соловійов Є.Л., Сагалай Д.В. Утилізація коксового дрібняку і шламу брикетуванням із зв'язуючою речовиною // Вуглехімічний журнал. – 2023. – №3. – С. 11–19.

5. Ali I., Asim M., Khan T.A. Low-cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater // *J. Environ. Manag.* – 2012. – №113. – P.170–183. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>.

6. Gołub A., Piekutin J. The use of sorbents in removal of selected cations from wastewater after soda ash production // *Proceedings.* – 2019. – №16(31). <https://doi.org/10.3390/proceedings2019016031>.

7. Ordabaeva A.T., Muldakhmetov Z.M., Gazaliev A.M., Kim S.V., Shaikenova Z.S., Meiramov M.G. Production of activated carbon from sifted coke and determination of its physicochemical characteristics // *Molecules.* – 2023. – №28(5661). <https://doi.org/10.3390/molecules28155661>.

8. Milicevic S., Boljanac T., Martinovic S., Vlahovic M., Milosevic V., Babic B. Removal of copper from aqueous solutions by low-cost adsorbent-Kolubara lignite // *Fuel Process. Technol.* – 2012. – №95. – P.1–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.005>.

9. Simonova V.V., Shendrick T.G. Adsorption of phenol from aqueous solutions by modified salt coals // *Solid Fuel Chem.* – 2002. – №5. – P. 52–64.

10. Жиліна М.В., Карножицький П.В. Процес карбонізації при отриманні активованого вугілля: сировинна база, фактори впливу (огляд) // *Вуглехімічний журнал.* – 2011. – №5–6. – С. 50–55.

11. Рищенко О.І., Ковальов Є.Т., Шульга І.В., Мірошніченко Д.В., Шмалько В.М. Вплив властивостей вугілля на реакційну здатність і післяреакційну міцність коксу // *Вуглехімічний журнал.* – 2009. – №5-6. – С. 11–16.

12. Miroshnichenko D., Shmeltser K., Kormer M. Factors Affecting the Formation the Carbon Structure of Coke and the Method of Stabilizing Its Physical and Mechanical Properties // *Journal of Carbon Research.* – 2023. – №9 (66). <https://doi.org/10.3390/c9030066>.

13. Xing, X.; Rogers, H.; Paul Zulli, P.; Hockings, K.; Ostrovski, O. Effect of coal properties on the strength of coke under simulated blast furnace conditions. *Fuel.* – 2019. – №237. – P.775–785. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.069>.

14. Карпов А.В., Торяник Е.І., Журавський А.А. Залежність термомеханічних і фізико-хімічних властивостей коксу від технологічних умов коксування і марочного складу шихти // *Вуглехімічний журнал.* – 2002. – № 1–2. – С. 38–42.

15. Grigore M., Sakurovs R., French D., Sahajwalla V. Properties and CO<sub>2</sub> reactivity of the inert and reactive maceral derived components in cokes // *International J. of Coal Geol.* – 2012. – № 98. – P. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2012.04.004>.

16. State standard of Ukraine 4096-2002; Brown coal, hard coal, anthracite, combustible shale and coal briquettes. Methods of sample selection and preparation for laboratory tests. Technical Committee of Ukraine on standardization TK-92: Kyiv, Ukraine, 2002.

17. ISO 1171-97; Solid mineral fuels. Methods for determination of ash. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1997.

18. ISO 589-81; Hard coal—Determination of total moisture. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1981.

19. ISO 7404-3-84; Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 3: Method of determining maceral group composition. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1984.

20. ISO 7404-5-85; Methods for the petrographic analysis of coal – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1985.

21. State standard of Ukraine 7722:2015; Hard coal. Method of Determining Plastometric Characteristics. State enterprise “Ukrainian scientific research and training center for problems of standardization, certification and quality”: Kyiv, Ukraine, 2015.

22. ДСТУ 4453-74 Вугілля активне ОУ-А.

23. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.

24. Khudayberganova N., Rizaev A., Abduraxmonov E. Adsorption properties of benzene vapors on activated carbon from coke and asphalt // E3S Web of Conferences. – 2021. – №264 (01022). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126401022>.

25. Kubo S., White R.J., Yoshizawa N., Antonietti M., Titirici M.-M. Ordered carbohydrate-derived porous carbons // Chem. Mater. – 2011. – №23. – P. 4882–4885. <http://dx.doi.org/10.1021/cm2020077>.

26. Yefremova S., Terlikbayeva A., Zharmenov A., Kablanbekov A., Bunchuk L., Kushakova L., Shumskiy V., Sukharnikov Y., Yermishin S. Coke-Based Carbon Sorbent: Results of Gold Extraction in Laboratory and Pilot Tests // Minerals. – 2020. – №10(508). <https://doi:10.3390/min10060508>.

#### Bibliography (transliterated)

1. Bondar O.I., Goncharenko M.I., Zaselskii V.Yu., Popolov D.V., Suslo N.V., Zaitsev G.L., Sagalai D.V. Shlyakh znizhennya promislovogo piloutvorenniya pid chas pidgotuvannya vugilnoi shikhti do koksuвання // Yekologichni nauki. – 2020. – №3 (30). – P. 78–82.

2. Zelenskii O.I. Suchasni napryamki vikoristannya nespikayuchikh dobavok u virobnitstvi koksu // Vuglekhimichnii zhurnal. – 2013. – № 3. – P. 21–28.

3. Kuznichenko V.M., Malko M.I., Kubrak S.S., Krivonos V.V., Danilov O.D., Soloviov M.A., Demchenko V.A. Vpliv koksovogo dribnyaku na mitsnist ta vikhid koksu z nasipnogo ta trambovanogo zavantazhennya // Vuglekhimichnii zhurnal. – 2013. – №3. – P. 21–28.

4. Kravchenko S.O., Miroshnichenko D.V., Demenko V.V., Koval V.V., Soloviov S.L., Sagalai D.V. Utilizatsiya koksovogo dribnyaku i shlamu briketuvanniam iz zv'yazuyuchoyu rehovinoyu // Vuglekhimichnii zhurnal. – 2023. – №3. – P. 11–19.

5. Ali I., Asim M., Khan T.A. Low-cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater // J. Environ. Manag. – 2012. – №113. – R.170–183. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>.

6. Goľub A., Piekutin J. The use of sorbents in removal of selected cations from wastewater after soda ash production // Proceedings. – 2019. – №16(31). <https://doi:10.3390/proceedings2019016031>.

7. Ordabaeva A.T., Muldakhmetov Z.M., Gazaliev A.M., Kim S.V., Shaikenova Z.S., Meiramov M.G. Production of activated carbon from sifted coke and determination of its

physicochemical characteristics // *Molecules*. – 2023. – №28(5661). <https://doi.org/10.3390/molecules28155661>.

8. Milicevic S., Boljanac T., Martinovic S., Vlahovic M., Milosevic V., Babic B. Removal of copper from aqueous solutions by low-cost adsorbent-Kolubara lignite // *Fuel Process. Technol.* – 2012. – №95. – R.1–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.005>.

9. Simonova V.V., Shendrick T.G. Adsorption of phenol from aqueous solutions by modified salt coals // *Solid Fuel Chem.* – 2002. – №5. – P. 52–64.

10. Zhilina M.V., Karnozhitskii P.V. Protsees karbonizatsii pri otrimanni aktivovanogo vugillya: sirovinna baza, faktori vplivu (oglyad) // *Vuglekhimichnii zhurnal*. – 2011. – №5–6. – P. 50–55.

11. Rishchenko O.I., Kovalov Є.T., Shulga I.V., Miroshnichenko D.V., Shmalko V.M. Vpliv vlastivostei vugillya na reaktsiinu zdatnist i pislyareaktsiinu mitsnist koksu // *Vuglekhimichnii zhurnal*. – 2009. – № 5–6. – P. 11–16.

12. Miroshnichenko D., Shmeltser K., Kormer M. Factors Affecting the Formation the Carbon Structure of Coke and the Method of Stabilizing Its Physical and Mechanical Properties // *Journal of Carbon Research*. – 2023. – №9 (66). <https://doi.org/10.3390/c9030066>.

13. Xing, Kh.; Rogers, H.; Paul Zulli, R.; Hockings, K.; Ostrovski, O. Effect of coal properties on the strength of coke under simulated blast furnace conditions. *Fuel*. – 2019. – №237. – P. 775–785. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.069>.

14. Karpov A.V., Toryanik Ye.I., Zhuravskii A.A. Zalezhnist termomekhanichnikh i fiziko-khimichnikh vlastivostei koksu vid tekhnologichnikh umov koksuвання i marochnogo skladu shikhti // *Vuglekhimichnii zhurnal*. – 2002. – № 1–2. – P. 38–42.

15. Grigore M., Sakurovs R., French D., Sahajwalla V. Properties and CO<sub>2</sub> reactivity of the inert and reactive maceral derived components in cokes // *International J. of Coal Geol.* – 2012. – № 98. – P. 1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2012.04.004>.

16. State standard of Ukraine 4096-2002; Brown coal, hard coal, anthracite, combustible shale and coal briquettes. Methods of sample selection and preparation for laboratory tests. Technical Committee of Ukraine on standardization TK-92: Kyiv, Ukraine, 2002.

17. ISO 1171-97; Solid mineral fuels. Methods for determination of ash. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1997.

18. ISO 589-81; Hard coal—Determination of total moisture. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1981.

19. ISO 7404-3-84; Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 3: Method of determining maceral group composition. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1984.

20. ISO 7404-5-85; Methods for the petrographic analysis of coal – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1985.

21. State standard of Ukraine 7722:2015; Hard coal. Method of Determining Plastometric Characteristics. State enterprise “Ukrainian scientific research and training center for problems of standardization, certification and quality”: Kyiv, Ukraine, 2015.

22. DSTU 4453-74 Vugillya aktivne OU-A.

23. GOST 6217-74 Ugol aktivnii drevesnii droblenii. Tekhnicheskie usloviya.

24. Khudayberganova N., Rizaev A., Abduraxmonov Ye. Adsorption properties of benzene vapors on activated carbon from coke and asphalt // E3S Web of Conferences. – 2021. – №264 (01022). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126401022>.

25. Kubo S., White R.J., Yoshizawa N., Antonietti M., Titirici M.-M. Ordered carbohydrate-derived porous carbons // Chem. Mater. – 2011. – №23. – P. 4882–4885. <http://dx.doi.org/10.1021/cm2020077>.

26. Yefremova S., Terlikbayeva A., Zharmenov A., Kablanbekov A., Bunchuk L., Kushakova L., Shumskiy V., Sukharnikov Y., Yermishin S. Coke-Based Carbon Sorbent: Results of Gold Extraction in Laboratory and Pilot Tests // Minerals. – 2020. – №10(508). <https://doi.org/10.3390/min10060508>.

УДК 622.74

Д. В. Мірошніченко, д. техн. н., професор, К. О. Шмельцер, к. техн. н., доцент,  
М. В. Кормер, к. хім. н., доцент, Д. В. Сагалай, PhD, Є. Л. Соловійов, аспірант,  
Є. І. Литвиненко, к. техн. н., доцент

### ОЦІНКА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОКСОВОГО ДРІБНЯКУ ТА ЙОГО РАЦІОНАЛЬНОГО ВИКОРИСТАННЯ З МЕТОЮ РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ В ГАЛУЗІ

Вивчено вплив сировинних факторів (компонентний склад шихт, петрографічні характеристики, показники технічного, пластометричного аналізів, гранулометричний склад) та технологічних чинників (період коксування, температура процесу) на сорбційні властивості карбонізованого продукту – коксу. Для фракції коксу крупністю 2–5 мм активація парою при температурі до 850 °С з тривалістю процесу 120 хвилин є оптимальною. При цьому середнє значення питомої поверхні збільшується у вісім разів порівняно з сировиною. На підставі результатів досліджень показано, що такі характеристики коксу як низька вологість, невисока зольність, мінімальний вихід летких речовин, розвинена система пор та невисока вартість роблять його використання в якості сорбенту перспективним та економічно обґрунтованим. Так, встановлено, що отримане активоване вугілля має пористу структуру, що складається з мезо- і макропор, а значення питомої поверхні становить ~301 м<sup>2</sup>/г. Отриманий сорбент характеризується високою сорбційною здатністю для видалення фенолу (74,94 мг/г) і метиленового блакитного (145 мг/г) з водних розчинів, а також при його використанні для очищення водопровідної води відбувається зниження вмісту кальцію, сульфатів і гідрокарбонатів і зменшення загальної мінералізації. Наводяться результати позитивного досвіду використання коксу для адсорбції іонів золота з розчину ціаніду. Адсорбент отримували шляхом активації фракції коксу крупністю 2–5 мм перегрітою водяною парою при 850 °С протягом 30 хв. Якісні характеристики нового коксового адсорбенту наступні: зольність 4,5 %; адсорбційна активність по йоду 52 %; питома поверхня, 600 м<sup>2</sup>/г, розвинена пориста структура, при чому переважно присутні пори круглої або овальної форми з розміром поперечного перерізу до 20 мкм, а загальний об'єм пор становить 0,4 см<sup>3</sup>/г.



Отримані залежності для прогнозування сорбційної ємності по лугу та кислоті та адсорбційної активності по йоду з урахуванням вмісту вітриніту та виходу летких речовин шихти характеризуються високими коефіцієнтами кореляції  $r$  (0,912, 0,927 та 0,937 відповідно), тому можна їх рекомендувати для прогнозування зазначених показників.

**Ключові слова:** раціональне використання коксового дрібняку, коксовий сорбент, сорбційна ємність, адсорбційна активність, активація.

D. V. Miroshnychenko, K. O. Shmeltser, M. V. Korner, D. V. Sagalai, E. L. Soloviov,  
E. I. Lytvynenko

**ASSESSMENT OF SORPTION PROPERTIES OF COKE FINES  
AND ITS RATIONAL USE FOR THE PURPOSE OF  
RESOURCE SAVING IN THE INDUSTRY**

The influence of raw material factors (component composition of the charges, petrographic characteristics, indicators of technical, plastometric analyses, granulometric composition) and technological factors (coking period, process temperature) on the sorption properties of the carbonized product - coke was studied. For a coke fraction with a size of 2–5 mm, steam activation at a temperature of up to 850 °C with a process duration of 120 minutes is optimal. In this case, the average value of the specific surface area increases eight times compared to the raw material. Based on the research results, it is shown that such characteristics of coke as low humidity, low ash content, minimal yield of volatile substances, developed pore system and low cost make its use as a sorbent promising and economically justified. Thus, it was established that the obtained activated carbon has a porous structure consisting of meso- and macropores, and the value of the specific surface area is  $\sim 301 \text{ m}^2/\text{g}$ . The obtained sorbent is characterized by high sorption capacity for removing phenol (74,94 mg/g) and methylene blue (145 mg/g) from aqueous solutions, and when used for purification of tap water, the content of calcium, sulfates and hydrocarbonates decreases and the total mineralization decreases. The results of positive experience in using coke for adsorption of gold ions from cyanide solution are presented. The adsorbent was obtained by activating a coke fraction with a size of 2–5 mm with superheated steam at 850 °C for 30 min. The qualitative characteristics of the new coke adsorbent are as follows: ash content 4,5 %; adsorption activity for iodine 52 %; specific surface area,  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ , developed porous structure, with mainly round or oval pores with a cross-sectional size of up to  $20 \mu\text{m}$ , and the total pore volume is  $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ . The obtained dependences for predicting the sorption capacity for alkali and acid and the adsorption activity for iodine, taking into account the vitrinite content and the yield of volatile substances of the charge, are characterized by high correlation coefficients  $r$  (0,912, 0,927 and 0,937, respectively), therefore they can be recommended for predicting the indicated indicators.

**Keywords:** carbon adsorbents, coke sorbent, sorption capacity, adsorption activity, activation.