

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН

Тези доповідей
VI Міжнародної науково-
технічної конференції



**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
Навчально-науковий Інститут
Хімічних технологій та інженерії
Кафедра технології переробки нафти,
газу та твердого палива**



**Державне підприємство
«Український державний науково-дослідний
вуглехімічний інститут (УХІН)»**



СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН

**Тези доповідей
VI Міжнародної науково-технічної конференції**

11-12 квітня 2023 року

Харків 2023

Програмний комітет:

Співголови:

Рищенко І.М., д.т.н., проф., директор Навчально-наукового інституту хімічних технологій та інженерії НТУ «ХП»

Борисенко О.Л., к.т.н., с.н.с., в.о. директора ДП «УХІН»

Члени комітету:

Мірошниченко Д.В., д.т.н., проф., НТУ «ХП»

Чешко Ф.Ф., д.т.н., с.н.с., ДП «УХІН»

Гринишин О.Б., д.т.н., проф., НУ «ЛП»

Пиш'єв С.В., д.т.н., проф., НУ «ЛП»

Організаційний комітет:

Співголови:

Мірошниченко Д.В., д.т.н., проф., НТУ «ХП»,

Кравченко С.О., к.т.н. в.о. директора ДП «ГИПРОКОКС»

Члени комітету:

Богоявленська О.В. к.т.н., НТУ «ХП»

Григоров А.Б., д.т.н., проф., НТУ «ХП»

Лаврова І.О., к.т.н., доц., НТУ «ХП»

Назаров В.М., к.т.н., доц., НТУ «ХП»

Сінкевич І.В., к.т.н., доц., НТУ «ХП»

Тульська А.Г., к.т.н., доц., НТУ «ХП»

Секретар оргкомітету:

Мардупенко О.О., доктор PhD., НТУ «ХП»

C–91 Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції, 11–12 квітня 2023 р. / укл. Мірошниченко Д.В. – Харків, НТУ «ХП». – 142 с.

ISBN 978-617-692-781-5

Подано тези доповідей науково-технічної конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин» за теоретичними та практичними результатами наукових досліджень і розробок, які виконані викладачами вищої школи, науковими співробітниками, аспірантами, студентами, фахівцями різних організацій і підприємств.

ISBN 978-617-692-781-5

© Д.В. Мірошниченко, 2023

© НТУ «ХП», 2023

ЗМІСТ

Секція I. Переробка твердих горючих копалин

1. Зеленський О.І., Григоров А.Б. Застосування корундових мікропорошків як присадок до вугільних шихт.....	6
2. Карножицький П.П. Забруднення ґрунтового покриву та його відновлення за шляхом сумісного застосування ГК та заходів з фіто рекультивації.....	8
3. Владимиренко В.В., Шульга І.В. Кінцева температура коксування, необхідна для отримання коксу із заданою величиною питомого електричного опору.....	12
4. Савченко В.В. Дослідження властивостей виділених гумінових кислот з бурого вугілля.....	14
5. Коваль В.В., Вейсберг О.В. Фізичні та технологічні фактори впливу на гранулометричний склад готової шихти на коксування.....	17
6. Банніков А.Л. Якість вбирної оливи для уловлювання бензолних вуглеводнів з точки зору абсорбційної здатності.....	21
7. Квіта О. П. Переробка торфу.....	23
8. Малий Е.І., Чемеринський М.С. Дослідження реологічних властивостей електродних пеків для просочення.....	25
9. Сагалай Д.В., Мірошніченко Д.В., Лебедев В.В. Розробка гібридних полімерних нанокompозитних матеріалів на основі функціональної гібридної модифікації полілактиду гуміновими речовинами	28
10. Шмельцер К.О., Кормер М.В., Мірошніченко Д.В., Дигас Н.В. Вплив ступеню однорідності вугільної шихти та міцність коксу.....	31
11. Лисенко Л.А., Мірошніченко Д.В., Богоявленська О.В. Гумінові речовини: отримання, використання.....	34
12. Serhiy Kravchenko, Denis Miroshnichenko, Oleksandr Borisenko Coke segregation in the dry coke quenching unit.....	38
13. Збиковський Є.І., Швець І.Б. Дослідження впливу зовнішніх факторів на вміст заліза в промислових і водопровідній водах.....	41
14. Пінчук В.О., Тутова О.В., Пінчук С.А. Технологія комплексної переробки низькосортного вугілля і відходів вуглезбагачення.....	45
15. Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Литвиненко Є.І. Дослідження хімічно-фізичних особливостей похідних бурого вугілля для оцінки потенціалу їх гібридної функціональності.....	48
16. Мірошніченко Д.В., Малік І.К. Визначення теплоти згоряння рослинної сировини та деревинного вугілля	50
17. Борисенко О.Л., Кафтан Ю.С., Десна Н.А., Соловйов Є.Л. Використання вуглеводневих продуктів коксохімічного виробництва в якості з'вязуючого для брикетування частини вугільної шихти або її компонентів.....	55
18. Мукіна Н.В., Мірошніченко Д.В. Коксування трамбованих вугільних шихт. Вихід хімічних продуктів.....	59

19. Лебедева К.О., Черкашина Г.М., Воронкін А.А., Савченко Д.О. Дослідження смарт біологічно активних полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів, модифікованих гуміновими кислотами.....	61
20. Руднева К.Є., Сінкевич І.В. Вплив тривалості електрохімічного синтезу на вихід хелатних сполук гумінових кислот з металом.....	63
21. Шустов О.О., Белов О.П., Адамчук А.А. Перспективи комплексного освоєння родовищ бурого вугілля України з метою отримання буровугільного воску	65

***Секція II. Нафтопереробка і нафтохімія,
хімотологія пально-мастильних матеріалів***

1. Лаврова І.О., Копилов С.О., Черкашина Г.М. Визначення критичного числа обертів при переході роторного апарату в кавітаційний режим при обробці нафтових дистилатів.....	73
2. Григоров А.Б., Тульська А.Г., Гордієнко Д.О. Отримання гідроізоляційних матеріалів з вторинної сировини.....	75
3. Зайченко С.В., Жукова Н.І., Стратіла Б.В. Дослідження енергетичних параметрів парафінових автономних обігрівачів пристроїв (окопних свічок).....	77
4. Тертишна О.В., Замікула К.О., Роєнко К.В., Ведь В.В. Прогнозування агрегації асфальтенів у нафтових дисперсних системах.....	82
5. Гринишин С.О., Знак З.О. Склад і властивості пірокарбону, одержаного в процесі піролізу гумових відходів.....	86
6. Знак Ю.З., Гринишин О.Б., Червінський Т.І. Характеристика нафтошламів, утворених на нафтопереробних заводах.....	88
7. Червінський Т.І., Гринишин К.О., Скорохода В.Й. Характеристика продуктів піролізу поліетиленових відходів.....	89
8. Бойченко С.В. Інформаційна база сучасних додатків (присадок) до складу моторних палив.....	91
9. Биканов С.М., Горбунов К.О., Бабак Т.Г. Застосування методу пінч-аналізу в процесах нафтогазової промисловості	92
10. Pochapska I.Ya., Khlibyshyn Yu.Ya., Hrynyshyn O.V. Study of technological parameters of acid tar processing.....	94
11. Хлібишин Ю.Я., Почапська І.Я. Тверді нафтові відкладення та їх використання.....	96
12. Прокоп Р.І., Гринишин О.Б., Червінський Т.І. Регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив кристалічним карбамідом.....	98
13. Бородін А.О., Богоявленська О.В. Дослідження товарних характеристик нафти	100
14. Чіпко Т.А., Присяжний Ю.В. Перспективи використання лігніну як модифікатора дорожніх нафтових бітумів.....	104
15. Донченко М.І., Гринишин О.Б. Вплив важкої смоли піролізу на процеси технологічного старіння окисненого бітуму.....	107

16. Мардупенко О.О., Сінкевич І.В. Вплив концентрації полімерної добавки на фізико-механічні показники концентрованої вуглеводневої фракції.....	109
17. Ярмола Т.В., Романчук В.В., Топільницький П.І. Технологія переробки суміші важких високов'язких нафт східного регіону України...	111
18. Черкашина Г.М., Лаврова І.О., Лебедев В.В., Вінник А.М., Реука Ю.В., М'ягкохліб І.І. Дослідження адгезійних властивостей модифікованого дорожнього нафтового бітуму.....	115

Секція III. Альтернативні палива

1. Чернявський А.В., Григоров А.Б. Використання Fe, Zn та Ni при виробництві морського палива шляхом каталітичного піролізу полімерної сировини.....	117
2. Бойченко С.В. Тенденції розвитку водневих технологій.....	120
3 Bielecki M., Zubkova W., Strojwas A. A study of the effect of densification and organic additives on the thermal behavior of pea husks	122
4. Соркіна Д.К., Баранова А.О. Основні переваги та недоліки використання альтернативних видів палива.....	125
5. Квіта О.П. Альтернатива палива. Водень, паливо майбутнього.....	128
6. Лізантан П.С. Проблеми та перспективи використання альтернативних видів палива.....	130
7 Знак З.О. Плазмохімічна конверсія сірководню у контексті розвитку водневої енергетики.....	133
8. Приходько. А.М. Альтернативні палива. Біоетанол. Переваги і недоліки	136
9. Борисенко О.Л., Близнюкова М.І., Класін Ф.А., Кедун Т.М. Альтернативні палива на основі продуктів коксохімії.....	138
10. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Вплив метилових естерів жирних кислот на еластомери.....	142
11. Корчак Б.О., Пиш'єв С.В., Липко Ю.В. Дослідження складу та напрямків переробки бензинових фракцій, що отримуються внаслідок піролізу вживаних шин.....	145
12. Липко Ю.В., Пиш'єв С.В., Стаднік В.Є. Няквич., М.В. Дослідження рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин за допомогою атомно-флуоресцентного аналізу	148

СЕКЦІЯ І

ПЕРЕРОБКА ТВЕРДИХ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН

УДК 66.092.89:66.022.3

Застосування корундових мікропорошків як присадок до вугільних шихт

О.І. Зеленський¹, А.Б. Григоров²

Державне підприємство «український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН), 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, zelenskii.ukhin@gmail.com

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

¹*Зеленський Олег Іванович, канд. тех. наук, ст. дослідник, e-mail: zelenskii.ukhin@gmail.com*

²*Григоров Андрій Борисович, докт., тех., наук, проф. кафедри ТПНГтаТП, e-mail: grigorovandrey@ukr.net*

Запропоновано використовувати мікропорошок електрокорунду в якості об'ємно-модифікуючої присадки для отримання коксу покращеної якості. Встановлено, що додавання до вугільної шихти 0,5 % електрокорунду нормального, дозволяє отримати кокс з підвищеною реакційною здатністю та міцністю.

Ключові слова: *вугілля; шихта; доменний кокс; показники якості; мікропорошок; електрокорунд; реакційна здатність; міцність.*

У доменному виробництві чавуну основним видом палива є кокс, який отримують шляхом спікання коксівного вугілля. Це самий дорогий компонент доменної шихти. Протягом декількох десятиліть для його часткової заміни використовували, головним чином, природний газ. Але в останнє десятиліття природний газ став дуже дорогим енергоносієм і його використання у доменному процесі є економічно неефективним. Тому у технологічному ланцюгу виробництва сталі доменний кокс продовжує залишатись невід'ємною частиною процесу виробництва металу [1, 2].

У розвинених країнах вже досягнуто зниження витрати коксу в доменних печах до 360 кг/т чавуну за рахунок вдування пиловугільного палива, а в найближчим часом прогнозується його зниження до 325 кг/т. Для реалізації сучасної технології доменної плавки з вдуванням пиловугільного палива необхідно забезпечити збереження газопроникності стовпа шихтових матеріалів та дренажну здатність горна. Для цього потрібна висока якість коксу, який виконує у доменній печі ряд найважливіших функцій: паливо, відновник та розпушувач. При цьому як розпушувач кокс нічим замінити, це єдиний компонент доменної шихти, що залишається твердим у нижній частині доменної печі. В даний час до основних показників якості коксу відносять вологість, сірчистість, зольність, механічну міцність, а також індекс реакційної здатності (CRI – Coke Reactivity Index) та міцність залишку коксу після реакції з CO₂ (CSR – Coke Strength after Reaction). Вимоги металургійних заводів до якості доменного коксу по цих показниках дуже високі (CRI ≤ 30%; CSR ≥

60%). Щоб досягти необхідних показників якості доменного коксу, коксохімічні заводи повинні використовувати високоякісне коксівне вугілля з певним петрографічним, мінеральним складом та дуже низьким вмістом сірки. Проведені в ДП «УХІН» дослідження вітчизняного шахтного фонду коксівного вугілля показали, що вугільна сировинна база України дозволяє отримувати доменний кокс із показниками $CRI \leq 35\%$ і $CSR \geq 50\%$ в обсязі лише 3,5-4,0 млн. тонн на рік. Інші коксівне вугілля, видобуті в Україні, що мають великий вміст сірки, в середньому дозволяють отримувати кокс із показниками CRI та CSR у межах 40 %.

Тому для отримання доменного коксу з необхідними якісними показниками, при наявній вугільній базі коксохіміки розробляють та використовують різні способи та прийоми, що дозволяють покращити ті чи інші параметри його якості. До одним з таких способів відноситься цілеспрямоване регулювання якості коксу шляхом введення у вугільні шихти додатків, що не спікаються: коксовий пил та дріб'язок, антрацит, напівкокс, а також неорганічні добавки (дрібнодисперговані оксиди титану, заліза та алюмінію).

Метою цієї роботи було дослідження впливу на якість коксу мікропорошку електрокорунду нормального, введеного до вугільної шихти для коксування. Для дослідження використовували вібромелений мікропорошок електрокорунду нормального марки 14 А. Мікропорошок у кількості 0,25-1,5 % (за масою) вводили у вугільну шихту шляхом багаторазового механічного перемішування.

Досліди проводили на вугільній шихті з наступним марочним складом (%): Ж-5, К-70, Г-15, КСН-10. Якісні характеристики шихти: $A^d-8,3\%$, $S_t^d-0,73\%$, $V^{daf}-26,8\%$, помел (клас 0-3 мм)-75,5 мм. Отриману шихту завантажували у металеві перфоровані ящики (маса завантаження 8 кг) та коксували у промислових коксових печах (період коксування становив 19 год. 50 хв.). Отримані кокси досліджували на показники реакційної здатності (CRI) та міцність залишку коксу після реакції з CO_2 (CSR) за ДСТУ 4703:2006 (див. табл. 1).

Таблиця 1

Показники CRI/CSR отриманих коксів

Номер суміші	Вміст мікропорошку, %	CRI	CSR
1	0 (еталонна шихта)	37,0	50,1
2	0,25	34,6	48,3
3	0,5	32,5	55,8
4	1	37,6	49,2
5	1,5	38,7	43,2

Таким чином, проведені дослідження показали, що оптимальна кількість введеного мікропорошку електрокорунду нормального до вугільної шихти становить 0,5%. Додавання мікропорошку понад 1% починає призводити до погіршення показників коксу CRI/CSR , а також відчутно збільшувати його зольність, що також негативно позначається на якості доменного коксу.

Загалом можна зробити висновок, що корундові мікропорошки можуть застосовуватися як об'ємно-модифікуючі присадки для отримання коксу покращеної якості.

Бібліографічний список

1. Kardas E., Pustějovská P. Quality of coke used in blast furnace process – analysis of selected parameters // Quality Production Improvement. 2019. vol. 1, Iss.1, 602-609.
2. Heikkilä A., Pijana M., Heikkinen E.P., Koskela A., Fabritius T. Effect of Coal and Coke Ash on Blast Furnace Slag Properties: A Comparison Between Pulverized Coal, Charcoal, Fossil-Based Coke, and Biocoke // Steel research international. 2022. Vol.93, Iss.3,

Application of corundum micropowders as additives to coal charges

O.I. Zelenskii, Candidate of technical Sciences, senior researcher
(Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry)
A.B. Grigorov, doctor of technical sciences, professor, (NTU "KhPI")

It is proposed to use electrocorundum micropowder as a volume-modifying additive to obtain coke of improved quality. It was established that the addition of 0.5% of normal electrocorundum to the coal charge allows obtaining coke with increased reactivity and strength.

Key words: coal; charge; blast furnace coke; quality indicators; micro powder; electrocorundum; reactivity; strength.

УДК 543.657.5: (083.76)

Забруднення ґрунтового покриву та його відновлення за шляхом сумісного застосування ГК та заходів з фіто рекультивації

П.П. Карножицький¹

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61000, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

¹ Карножицький Павло Павлович, аспірант кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива», e-mail: pavlokarnoenv@gmail.com

Проаналізовано актуальні проблеми забруднення ґрунтового покриву в Україні та країнах ЄС. Наведено можливі способи його очистки й відновлення. Запропоновано використання гумінових кислот у поєднанні з фітомеліоративними заходами як перспективного й ефективного методу очистки ґрунтів від низькі забруднювачів.

Ключові слова: забруднення ґрунтів, буре вугілля, гумінові кислоти, комплексотворювачі, фітомеліорація, фіторекультивація.

Ґрунтовий покрив є одним із найважливіших компонентів навколишнього середовища що виконує життєво важливі біосферні функції [1]. 1 га сільськогосподарських угідь містить близько 3 т. ґрунтових (мікро)організмів, що є середовищем для існування від 10 000 до 50 000 біологічних видів [2].

Забруднення ґрунтів пов'язане з великим переліком типів антропогенної діяльності, зокрема з: [1]:

- емісіями від промпідприємств та транспорту;
- із порушеннями стандартів видобутку, транспортування та перероблення корисних копалин;
- використанням та зберіганням агрохімікатів та пестицидів;
- з утилізацією стічних вод та їх осадів, утилізацією побутових та промислових відходів.

Згідно з Національною Доповіддю про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2020 році, не дивлячись на невелике зниження забрудненості ґрунтів у порівнянні з попередніми роками – проблема забруднення та біодеградації ґрунтів України залишається гострою й актуальною [3]. В свою чергу, Звіт Європейської Агенції Довкілля (EEA) SOER 2020 надає інформацію, згідно якої на сьогоднішній день для країн ЄС та Великобританії проблеми фізичної, хімічної та біологічної деградації ґрунтів є більш, ніж валідною [2].

Для України додатковим фактором, що ускладнює процеси відновлення ґрунтів й сприяє їх додатковому забрудненню та деградації є проведення Антитерористичної операції – Операції об'єднаних сил на Сході України в 2014-2022 рр., а також повномасштабне вторгнення військ Російської Федерації на територію України в 2022 році.

Саме тому актуальність проблеми очистки та відновлення ґрунтів в найближчі роки отримає найвищий пріоритет з часів активної фази відновлення території, забруднених внаслідок аварії на Чорнобильській АЕС.

Впродовж останньої декади було опубліковано низку оглядів щодо забруднення ґрунту та способів його очистки. Серед великої кількості методів та технологій, слід виділити термічну десорбцію [4], біологічні методи відновлення, адсорбцію [5], вимивання ґрунту [5] та застосування комплексоутворювачів.

Перспективним підходом до вирішення проблеми забруднених ґрунтів може бути використання водорозчинних комплексоутворювачів – гуматів, або солей гумінових кислот (ГК) – для зв'язування та виведення з ґрунтів забруднюючих речовин у симбіозі із заходами з фітомеліорації.

ГК здатні збільшувати вміст органічної речовини в ґрунті, підвищують доступність фосфатів у ґрунті, роблять використання добрив більш ефективним [6]. Окрім агрохімічних, ГК можуть виконувати ряд важливих екологічних функцій. Як наприклад: обробка забруднених ґрунтів бурим вугіллям, лєвова частка змісту якого представлена гуміновими кислотами, призводить до різкого зниження рухливості та токсичності важких металів [7]. Гумати, взаємодіючи із забруднювачами, зв'язують їх [8] і засвоюються рослинами (фіторекультивація), очищуючи та відновлюючи ґрунти.

Фіторекультивація, або фіторемедіація земель являє собою комплекс заходів з оптимізації ландшафтів, що зазнали техногенного впливу, за допомогою створення на них стійкого рослинного покриву (тобто, культурфітоценозів) [9]. Даний підхід передбачає використання рослин для

вилучення та видалення елементарних забруднювачів або зниження їх біодоступності в ґрунті [10].

В наш час фіторекультивація є актуальною частиною заходів щодо охорони природи загалом і зокрема, нейтралізації руйнівних впливів промисловості на навколишній ландшафт, а також має велике соціальне, економічне і екологічне значення [9]. Фіторекультивація дозволяє ефективно відновлювати ґрунти, забруднені, зокрема: важкими металами [10], нафтопродуктами [11], солями [12], сприяє підвищенню родючості земель [13], являючись при цьому економічно доцільним способом [10, 13].

Як згадано вище, буре вугілля багате органічними речовинами, в тому числі гуміновими кислотами, фракція яких не містить силікатів і повністю розчинна в лужних розчинах [14].

Саме тому, пропонується розробка отримання ефективних водорозчинних сорбентів на основі бурого вугілля Олександрійського родовища, що містить велику кількість (близько 80% на органічну масу) гумінової кислоти, для зв'язування та виведення з ґрунтів іонів важких металів (Cr, Cd, Pb, Cu та ін.), радіонуклідів та пестицидів [15].

Балансові й забалансові запаси бурого вугілля Дніпровського басейну, до якого належить Олександрійське родовище, складають 3.47 млрд. тон. (категорії А+В+С1 та С2) [16]. В енергетичних цілях родовище практично не використовується.

Таким чином, використання гумінових кислот бурого вугілля в поєднанні з фіторекультиваційними заходами дозволить максимально оптимізувати процеси очищення та відновлення сільськогосподарських ґрунтів, що зазнали руйнівного впливу в наслідок господарської діяльності та бойових дій.

Бібліографічний список

1. Балюк С.А. Екологічний стан ґрунтів України / С.А. Балюк, В.В. Медведєв, М.М. Мірошніченко, Є.В. Скрильник, Д.О. Тимченко, А.І. Фатєєв, А.О. Христенко, Ю.Л. Цапко // Український географічний журнал – 2012. – № 2. – С. 38-42.
2. The European Environment — State and Outlook 2020. Knowledge for transition to a sustainable Europe. European Environment Agency. Luxembourg: Publications Office of the European Union (2019). SBN 978-92-9480-090-9. <https://doi.org/10.2800/96749>
3. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2020 році. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України: веб сайт. URL: <https://mepr.gov.ua/news/38840.html>
4. Cheng Z. Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review / Z. Cheng, D. Yan, F. Yupeng, L. Yuzhong, D. Yong // Chemosphere – 2019 – Volume 221 – P. 841-855. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.079>
5. Su C.H. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques / C.H. Su, L. Jiang, W. Zhang // Environmental Skeptics and Critics – 2014, 3(2) – P. 24-38.

6. Yan S. Characterization of humic acids from original coal and its oxidization production / S. Yan, N. Zhang, J. Li, Y. Wang, Y. Liu, M. Cao, Q. Yan // *Scientific Reports* – 2021 (11) – P. 1-10. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94949-0>
7. Perminova I.V. Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice / I.V. Perminova, K. Hatfield // Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg – 2005 – P. 25
8. Sinitsyna A.O. Modernization of the Complexation-Ultrafiltration Process for Removal of Copper Ions From Water / A.O. Sinitsyna, P.V. Karnozhytskyi, D.Yu. Bilets // *Petroleum and Coal Pet Coal* – 2021 – Volume 63, Issue 4 – P. 1065-1069 – ISSN 1337-7027
9. Савосько В. М. Меліорація та фіторекультивуація земель. Навчальний посібник / В. М. Савосько. – Кривий Ріг: Видавництво «Діоніс». 2011. – 288 с.
10. Yan A. Phytoremediation: a promising approach for revegetation of heavy metal-polluted land / A. Yan, Y. Wang, S.N. Tan, M.L. Mohd Yusof, S. Ghosh, Z. Chen // *Frontiers in Plant Science* – 2020 – Vol. 11 – P. 1-15. <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00359>
11. Ерофеевская Л. А., Глязнецова Ю. С. Фиторекультивация нарушенных земель после аварийных разливов нефти на объектах нефтегазового комплекса Якутии. Материалы IX Всероссийской научной конференции с международным участием «Биологическая рекультивация и мониторинг нарушенных земель», 2012
12. Фіторемедіація засоленних ґрунтів вугледобувних регіонів України / М.О. Лаврик, А.В. Павличенко // *Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр.* – Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2013. – Вып. 111. – С. 77-85.
13. Харченко О.В. Перспективи використання енергетичних культур як фітомеліорантів на малородючих, деградованих ґрунтах та за фіторекультивуації порушених земель / О.В. Харченко, Ю.М. Петренко // *Вісник СНАУ* – 2016 – Вып. 2(31) – С. 99-104.
14. Skripkina T. Concentrating rare earth elements in brown coal humic acids by mechanochemical treatment T. Skripkina, M. Belokozenko, S. Shatskaya, V. Tikhova, I. Lomovskiy // *RSC Adv* – 2021 – Issue 57 – P. 36016-36022. <https://doi.org/10.1039/D1RA07228E>
15. Сініцина А. О. Олександрійське буре вугілля як джерело гумінових речовин / А. О. Сініцина, П. В. Карножицький // *Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доп. 5-ї Міжнар. наук.-техн. конф., 14-15 квітня 2022 р. / Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т", Держ. п-во "Укр. держ. н.-д. вуглехім. ін-т (УХІН)" ; уклад. Д. В. Мірошниченко. – Харків: НТУ "ХП"; Тернопіль: Крок, 2022. – С. 39-43. <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/58127>*
16. Собко Б.Е. Потенциальная роль бурого угля в энергетическом балансе страны / Б.Е. Собко, А.А. Шустов., А.П. Белов // *Национальный горный университет, Интехпроект.* – Днепр. – 2018. – С. 42.

**Contamination of the soil cover and its restoration by joint application of
HA's and phytorecultivation**

P.P. Karnozhytskyi, PhD Candidate (NTU "KhPI")

Current problems of soil pollution in Ukraine and EU countries have been analyzed. Possible ways of soil purification and remediation are presented. The usage of humic acids in combination with phytoremediation as a promising and effective method of soil decontamination from low-level pollutants is proposed.

Keywords: soil pollution, brown coal, humic acids, complexing agents, phytomelioration, phytorecultivation.

УДК 66.092.89:66.022.3

КІНЦЕВА ТЕМПЕРАТУРА КОКСУВАННЯ, НЕОБХІДНА ДЛЯ ОТРИМАННЯ КОКСУ ІЗ ЗАДАНОЮ ВЕЛИЧИНОЮ ПИТОМОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ

Владислава Владимиренко¹, Ігор Шульга²

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ ХПІ), магістрант, 61002, Харків, вул. Кіричова, 2, Україна, e-mail:

vladislavavladimirenko@gmail.com

² Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут» (ДП «УХІН»), завідувач коксовим відділом, 61023, Харків, вул. Весніна, 7, Україна, e-mail:

ko@ukhin.org.ua

Необхідною умовою забезпечення високої якості коксу є його готовність, що в кінцевому підсумку визначається ступенем впорядкованості макромолекулярної структури у вигляді графітоподібних блоків. Кокс при цьому набуває властивостей напівпровідника. Згідно із зонною теорією твердих тіл залежність питомого електричного опору коксу від кінцевої температури його отримання має експоненціальний вигляд. Перед-експоненціальний множник характеризує властивості вихідного вугілля, зокрема його спіктивість, вміст мінеральних домішок та їх здатність до утворення вільних носіїв струму (електронів або дірок). Коефіцієнт в показнику ступеня є швидкістю спадання логарифму опору зі збільшенням температури. Ці дві величини можна визначити експериментально. Для кожного складу шихти вони визначають кінцеву температуру коксування, потрібну для формування належної готовності коксу з урахуванням напрямку його використання.

Ключові слова: кокс кам'яновугільний, питомий електричний опір, готовність коксу, кінцева температура коксування.

Необхідною умовою забезпечення високої якості коксу є його готовність, що забезпечується належним технологічним режимом коксування та в кінцевому підсумку визначається ступенем впорядкованості макромолекулярної структури у вигляді графітоподібних блоків [1]. При цьому кокс набуває властивостей напівпровідника.

Зі зростанням готовності кількість таких електронів збільшується, і електричний опір коксу зменшується одночасно з поліпшенням всього комплексу його споживацьких властивостей. Тому визначений за стандартних умов [2] питомий електричний опір є об'єктивною характеристикою готовності коксу [3]. Нами у коксовому відділі ДП «УХІН» експериментально визначений питомий електричний опір різних видів коксової продукції низки провідних коксохімічних підприємств України. Встановлено, що питомий електричний опір різних проб доменного коксу, властивості яких повністю відповідають

вимогам діючої нормативно-технічної документації за усіма контрольованими показниками, відрізняється більш ніж вдвічі – від 0,093 Ом·см до 0,201 Ом·см. Тобто, жоден з передбачених діючими технічними умовами показників не дає можливості повною мірою оцінити готовність коксу, належний рівень якої є необхідним для забезпечення потрібних споживацьких властивостей доменного палива. Це особливо важливе при виплавленні чавуну із використанням пиловугільного палива, оскільки вимоги до якості коксу в цьому випадку значно зростають [4], що свідчить про важливість застосування показника питомого електричного опору для об'єктивної характеристики коксу.

Згідно із зонною теорією залежність питомого електричного опору отриманого коксу ρ від кінцевої температури коксування T має експоненціальний характер:

$$\rho = \rho_0 e^{-aT}. \quad (1)$$

Тут ρ_0 – перед-експоненціальний множник, що залежить від природи та властивостей вихідного вугілля, зокрема, його спікливості, яка характеризує здатність матеріалу утворювати за нагріву без доступу повітря міцний матеріал з графітоподібною структурою.

Внаслідок логарифмування записаного рівняння отримуємо:

$$\ln \rho = \ln \rho_0 - aT. \quad (2)$$

Це – рівняння прямої в координатах T - $\ln \rho$. В ньому множник a є взятим зі зворотнім знаком кутовим коефіцієнтом прямої, а $\ln \rho_0$ є ординатою точки перетину продовження побудованої за експериментальними даними прямої з віссю ординат. Ці величини можуть бути визначені шляхом обробки експериментальних результатів.

Для кожного складу та комплексу властивостей шихти величини ρ_0 та a визначають кінцеву температуру коксування, потрібну для формування певної готовності коксу та величини його питомого електричного опору з урахуванням напрямку використання коксу.

Нами експериментально визначені коефіцієнти в наведених вище рівняннях. Для цього виробничу шихту ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС» нагрівали до різних кінцевих температур в лабораторній електропечі з масою разового завантаження 2 кг та визначали питомий електричний опір отриманого коксу. В логарифмічному вигляді експериментальне рівняння має вигляд:

$$\ln \rho = -0,00293 + 1,36T. \quad (3)$$

Цьому відповідає експоненційний вираз:

$$\rho = 3,82 e^{-0,00293T}.$$

Отримана залежність безпосередньо придатна до практичного використання. Зокрема, вона дає можливість визначити кінцеву температуру коксування, необхідну для отримання коксу із потрібним згідно з вимогами споживача питомим електричним опором. Для цього вирішимо записане рівняння відносно температури T і отримаємо:

$$T = \frac{1}{a} \ln \frac{\rho_0}{\rho} = \frac{1}{0,00293} \ln \frac{3,82}{\rho} = 341(\ln 3,82 - \ln \rho) = 341(1,3 - \ln \rho). \quad (4)$$

Наприклад, для отримання коксу з питомим електричним опором не вище 0,1 Ом·см температура має бути не меншою за:

$$T=341(1,3-\ln 0,1)=341(1,3+2,303)=1229 \text{ K}; t=1229-273=957 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (5)$$

Це співпадає з практикою коксохімічного виробництва. Для отримання доменного коксу з меншим питомим опором потрібна більша температура, а для отримання феросплавного коксу з більшим питомим електричним опором потрібний менший рівень температур.

Список літератури:

1. Филатов Ю.В., Ковалев Е.Т., Шульга И.В. и др. Теория и практика производства и применения доменного кокса улучшенного качества. – К.: Наукова думка, 2011. – 128 с.
2. ДСТУ 8831:2019. Кокс. Метод визначення питомого електричного опору порошку коксу кам'яновугільного. – К.: ДП УкрНДНЦ, 2019. – 18 с.
3. Шульга І.В., Владимиренко В.В. Питомий електричний опір як показник готовності коксу //Сучасні технології переробки паливних копалин. Тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції. – Харків: НТУ «ХП» - ДП «УХІН» - ПСНЦ НАНУ та МОН України, 2019. С. 64.
4. Ярошевський С.Л., Ємченко А.В., Шульга І.В. та ін. Ресурсозберігаючі технології металургійного виробництва на основі використання українського вугілля. – Харків: Контраст, 2012. – 204 с.

Final coking temperature, necessary to obtain coke with a specified value of resistivity.

Vladyslava Vladimirenko, Ihor Shulga

A necessary condition for ensuring the high quality of coke is its readiness, which is ultimately determined by the degree of orderliness of the macromolecular structure in the form of graphite-like blocks. At the same time, coke acquires the properties of a semiconductor. According to the zone theory of solids, the dependence of the specific electrical resistance of coke on the final temperature of its production has an exponential form. The pre-exponential factor characterizes the properties of the original coal, in particular its viscosity, the content of mineral impurities and their ability to form free current carriers (electrons or holes). The coefficient in the exponent is the rate of decrease of the logarithm of the resistance with increasing temperature. These two quantities can be determined experimentally. For each composition of the charge, they determine the final coking temperature, which is necessary to form the proper readiness of the coke, taking into account the direction of its use.

Key words: hard coal coke, specific electrical resistance, coke readiness, final coking temperature.

УДК 378.17:662.7

Дослідження властивостей виділених гумінових кислот з бурого вугілля.

Савченко Віталій Володимирович

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
61002м. Харків, вул. Кирпичова, 2

Савченко Віталій Володимирович, аспірант, e-mail: korbinity@gmail.com

Було отримано гумінові кислоти з бурого вугілля, методом золь-гель. На основі гумінових кислот було деємуючі композиції. Було проведено етерифікацію гумінових кислот з подальшим створенням з них деємуючих композицій.

Ключові слова: буре вугілля, гумінові кислоти, етер гумінових кислот, деємуюгатор.

Гумінові кислоти (ГК) - це природні полімерні сполуки, які містяться у ґрунтах, воді, торфі, вугіллі тощо. Вони мають властивості деемульгатора, тобто здатні розчиняти і розподіляти водно-олеїні емульсії, що робить їх цінними для використання у різних галузях промисловості, зокрема в енергетиці. [1]

В Україні гумінові кислоти добувають з бурого вугілля, яке містить до 40% ГК. Використання ГК як деемульгатора може покращити якість нафти і газу, зменшити кількість викидів забруднюючих речовин у атмосферу, покращити ефективність видобутку нафти та газу. [2]

Метою дослідження ГК є з'ясування їх ефективності в роз'єднанні емульсій різного походження. Під час досліджувалось механізм дії гумінових кислот на емульсії та з'ясовувалось, чи можуть вони бути ефективними деемульгаторами у реальних умовах, таких як в нафтовій та газовій промисловості або в інших промислових процесах.

Змішали буре вугілля (табл. 2,3) з 20% розчином КОН у масовому співвідношенні 1:2 та тримали при 80 °С протягом 2 годин. Після цього розчин розбавили водою у 10 разів та відфільтрували його на сітці (воронці з сіткою). Взяли аліквоту і визначили кількість 20% сірчаної кислоти, яка потрібна для досягнення рН=2. Отримали розчин з рН=2,1, після чого відстояли водний розчин на ділильній лійці. У результаті отримали осад, який послідовно промивали надлишком дистильованої води та відмивали до досягнення рН=3,1.

Таблиця 1

Технологічні властивості

Найменування	Технічний аналіз, %						Теплота згорання, Мдж/кг / (ккал/кг)	
	W_i^r	W^a	A^d	S_t^d	V^d	V^{daf}	Q_s^{daf}	Q_i^r
Буре вугілля (№1738)	9,4	6,8	40,0	2,64	42,7	71,0	32,79 / 7832	17,04 / 4070

Таблиця 2

Елементний склад

Найменування	Елементний склад (сухе, беззольний стан), %				
	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}
Буре вугілля (№1738)	40,49	3,82	0,45	2,64	12,8

На основі експерименту з розчиненням отриманого осаду гумінових кислот були вибрані наступні розчинники: піридин, 60% розчин ацетону, 2,5% розчин аміаку, ПЕГ-200 (Триоксистеаринполіетиленгліколь). На їх основі було створено композиції (табл.3).

Таблиця 3

Деемульгуючі композиції на основі гумінових кислот

№	Розчинник	Мас. част. ГК	Мас. частка розчинника	рН
1	піридин	1	1	7,48 (водний розчин 1/10)
2	ПЕГ-200	1	1	
3	60% розчин ацетону	1	1	

4	NH ₄ OH	8,9 г	22,3 г	9,64
5	NH ₄ OH	22,2 г	9 г	5,14
6	піридин	24 г	15 г	7,06 (водний розчин 1/10)

Отримані концентрати розбавили (диспергували) у дистильованій воді (0,5 г реагенту +10 мл води), з цього розчину додавали 1,2 мл на 400 г смоли.

Для проведення експерименту було взято кам'яновугільну смолу з вологістю 16% і штучно обводняли водою до обводняли водою до 35,5%, утворилася стійка емульсія без виділення води. Потім в пластикові пляшки об'ємом в 500 мл добавляли по 400 г смоли і 1,2 мл розбавлених концентратів отриманих композицій і витримували протягом 4 днів у шафі при 60-70 °С. Внаслідок витримки вода невиділилася в усіх пробах, тому було прийнято рішення провести естерифікацію отриманого осаду гумінових кислот.

Для цього у колбу Діна-Старка помістили 24,85 г гумінових кислот, 111,7 г ПЕГ-200, 1 мл концентрованої сірчаної кислоти. Зайвої води було 63,5 мл. При кип'ятінні спочатку вийшла вода 68 мл прозорого кольору, потім вийшло 13 каламутної води (легкий ефір, вода, та ін.). Воду в процесі відгону періодично видаляли. Після 2-3 годин відгін зупинили. Через 2 доби донний продукт мав ефірний запах і смолоподібну консистенцію.

Отриманий ефір (донний залишок від розгонки) не розчинявся в ксилолі, спирт розчинявся не повністю, найкраще розчинявся в суміші спирт/ксилол=2/1.

Для зневоднення взяли ту ж смолу, але обводнили її сильніше (до 41,1%). Приготували наступну композицію у пластикову пляшечку: 24 г ефіру, 16 г етилового спирту, 8 г ксилолу. Витримували нові серії протягом 3 днів у шафі при 60-70 °С.

Таблиця 4

№	2-га серія з ефіром	Комп (ГК+ розч.), мл	Комп (ефір ГК), мл
1	Проби 1-6, в яких були раніше добавлені композиції гумінові кислоти згідно табл.	7,0	12,3
2	3. В кожну пробу добавили по 1 мл	9,0	18,7
3	деемульгуючої композиції (24 г ефіру, 16 г	13	23,7
4	етилового спирту, 8 г ксилолу)	0	5,6
5		11	21,4
6		25,8	36,4

За результатами проведених досліджень можна зробити висновок про властивості гумінових кислот. Отримані дані свідчать про те, що ці речовини мають властивості до деемульгації, тобто здатні роз'єднувати емульсії на окремі компоненти. Крім того, естерифікація гумінових кислот покращує їх властивості, що може бути корисним у ряді процесів.

Отже, гумінові кислоти є важливими речовинами з унікальними властивостями, які можуть знайти застосування в різних галузях промисловості та науки. Результати досліджень свідчать про те, що дослідження цих речовин має значний науковий та практичний потенціал для подальшого розвитку і застосування.

Список літератури:

1. Паламарчук Л.В. Гумусові речовини як ефективні деемульгатори нафти та газу. / Л.В. Паламарчук // Нафтогазова енергетика. – 2017. – №1. – С. 26-32.
2. Панків В.І. Дослідження властивостей гумінових кислот торфу та їх застосування як деемульгаторів при видобутку нафти та газу / В.І. Панків // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. – 2016. – №855. – С. 117-124.

Study of the properties of isolated humic acids from lignite.

V.V. Savchenkois

Humic acids were obtained from brown coal using the sol-gel method. Based on humic acids, demulsifying compositions were developed.

Esterification of humic acids was carried out with further creation of demulsifying compositions from them.

Keywords: brown coal, humic acids, esterification of humic acids, demulsifier.

УДК 622.1

Фізичні та технологічні фактори впливу на гранулометричний склад готової шихти на коксування.

В.В. Коваль¹, Вейсберг О.В.²

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, 61000, Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна, e-mail: kovalen79@gmail.com

Наведені результати досліджень щодо впливу певних фізичних (виходу летких речовин (V^{daf}), суми пісних компонентів (ΣOK), середнього показника відображення вітриніту (R_0) та вмісту класу $<0,5$ мм у вихідній сировині) та технологічних (кількості поданого на дроблення продукту та його вологість) факторів на гранулометричний склад готової шихти. Показано, що підвищення ступеня метаморфізму вугілля, виражене зниженням показника виходу летких речовин та зростанням показника відображення вітриніту, призводить до збільшення вмісту класу менше 0,5 мм. До аналогічного результату призводить також підвищення вмісту фюзенізованих компонентів.

Ключові слова: вугілля, гранулометричний склад, схема підготовки, графічні залежності, математичні рівняння, фактори впливу.

Розроблені графічні та математичні залежності, дозволяють за результатами визначення у вугільних концентратах виходу летких речовин (V^{daf}), суми пісних компонентів, (ΣOK) та середнього показника відображення вітриніту (R_0), з задовільною точністю прогнозувати відсотковий вміст у них класу $<0,5$ мм.

Математично зазначені вище залежності виражені рівнянням (1):

$$<0,5_{ш.г.} = -1,1694 + 0,01527 \cdot \gamma + 3,1509 \cdot W_t^r + 0,08817 \cdot (<0,5_{ш.в.}), \quad (1)$$

де $<0,5$ ш. г. - вміст класу $<0,5$ мм у готовій шихті на вежу, %; W_t^r – робоча волога вихідної шихти, %; $<0,5_{ш.в.}$ – вміст класу $<0,5$ мм у вихідній шихті, %; γ – навантаження вугільної шихти на стрічку, т/годину.

Аналіз значень коефіцієнтів у рівнянні (1) дозволяє зробити висновок, що збільшення навантаження на стрічку з 300 до 500 т/год призводить до збільшення вмісту класу менше 0,5 мм у готовій шихті на $\sim 3\%$; збільшення

вмісту вологи з 8 до 10% – на 6,3%; збільшення вмісту класу менше 0,5 мм у вихідній шихті з 25 до 35% – на ~1%.

На рис. 1 наведено графічні, а у табл. 1 математичні залежності вмісту класу <0,5 мм у вугільних концентратах від показників виходу летких речовин (V^{daf}), середнього показника відображення вітриніту (R_0) та суми фіузенізованих компонентів (ΣOK).

Отримані дані вказують на те, що збільшення навантаження на дробарку призводить до зростання як вмісту пилоподібних класів (<0,5 мм), так і загального помелу в цілому (<3,0 мм). Зроблено припущення, що при збільшенні навантаження на дробильний агрегат має додаткове взаємне стирання вугільних частинок за рахунок повнішого заповнення дробильної камери.

З метою вивчення впливу кількості поданого на дроблення матеріалу на вміст класу менше 0,5 мм у подрібненій шихті була складена дослідна вугільна шихта, що відповідає промисловій. (ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС») на момент проведення дослідження, наступного марочного складу: Г-5,1%; ГЖ-19,4%; Ж-24,0%; К-42%; ПС-9,5%.

Таблиця 1. Математичні залежності та їх статистична оцінка

№ рів-ня	Вигляд рівняння	Статистична оцінка	
		r	D, %
2	$<0,5 \text{ мм} = 0,0499(V^{daf})^2 - 3,7104V^{daf} + 86,298$	0,95	90,36
3	$<0,5 \text{ мм} = 22,245 (R_0)^2 - 26,733 R_0 + 25,066$	0,87	76,51
4	$<0,5 \text{ мм} = 0,3067\Sigma OK + 12,961$	0,81	66,23

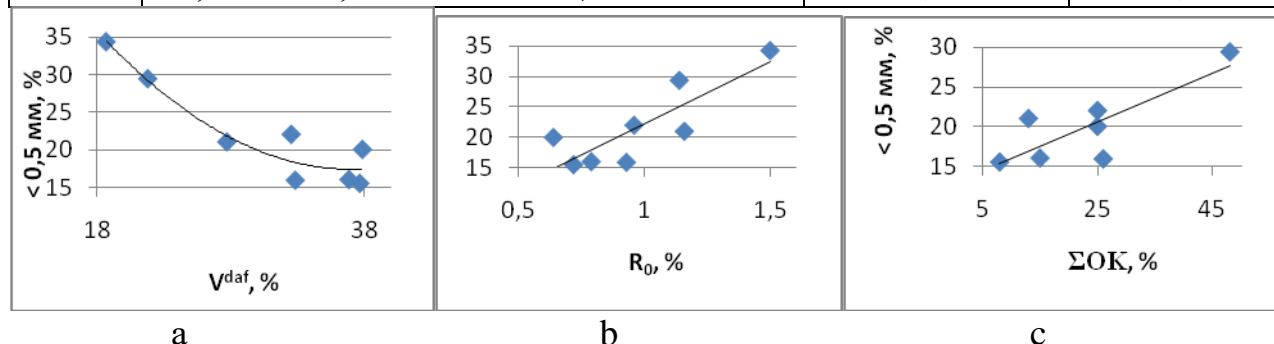


Рис.1 Графік залежності вмісту класу <0,5 мм у вугільних концентратах від V^{daf} (a), R_0 (b) та від ΣOK (c)

У табл. 2 представлені результати гранулометричного аналізу п'яти усереднених варіантів проб після їх дроблення, а на рис. 2– графік залежності вмісту класу <0,5 мм у подрібненій пробі від навантаження на дробарку, кг/с. Як видно з наведених даних, вміст пилоподібних класів (<0,5 мм), так і загальний помел в цілому (<3,0 мм) зростає зі збільшенням навантаження на дробарку, що лише підтверджує отриману нами раніше залежність (рівняння 1). Відповідно зростатиме і вміст класів <0,5 мм та <3,0 мм у загальній пробі (об'єднаній з відсіяною раніше частиною підгратного продукту) при

використанні схеми з попереднім відсівом дрібних класів. Можна припустити, що при збільшенні навантаження на дробильний агрегат має додаткове взаємне стирання вугільних частинок за рахунок повнішого заповнення дробильної камери.

Таблиця 2. Гранулометричний склад дослідних проб після дроблення

Варіант	Гранулометричний склад (мм), %											Середній діаметр часточок, мм
	>25	13 – 25	6–13	3–6	1–3	0,5 – 1,0	0,2 – 0,5	<6, 0	<3, 0	<0, 5	<0, 2	
Вихідна шихта	13,3	3,1	29,1	27,0	20,1	0,4	1,3	54,5	27,5	7,0	5,7	9,97
1	0	0	18,6	36,4	32	5,9	3,1	81,4	45,0	7,1	4,0	4,11
2	0	3,2	23,6	32,8	27,4	4,5	3	73,2	40,4	8,5	5,5	4,90
3	0	0,6	13,8	32,3	37,1	7,8	3,8	85,6	53,3	8,4	4,6	3,69
4	0	0	14,1	31,1	37,2	8,4	4,2	85,9	54,8	9,2	5,0	3,57
5	0	0	15,0	29,8	35,7	9,1	5,4	85,0	55,2	10,4	5,0	3,56

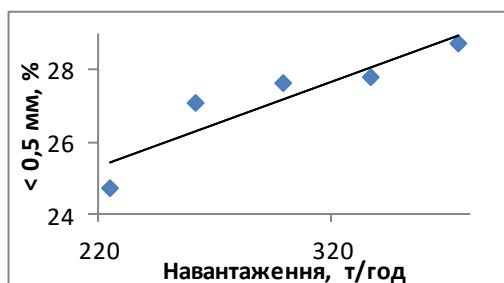


Рис. 2 Графік залежності вмісту класу <0,5 мм від навантаження на дробарку, кг/с

Також нами було досліджено вплив вмісту води в шихті на вміст пилоподібних класів (<0,5 мм) та загальну величину помелу при її подрібненні в молотковій лабораторній дробарці. З цією метою шихту вищезазначеного марочного складу піддавали

аналогічно з попереднім випробуванням подрібненню в молотковій лабораторній ударній дробарці ДМУЛ-200 при незмінному навантаженні на стрічку 300 т/годину, умовно моделюючи її подрібнення в промисловій дробарці ДМ 1500 x 1500. Було проведено 5 випробувань по дробленню шихтизі вмістом робочої води в ній: 6%; 8%; 10%; 12%; 14%.

У табл. 3 представлені результати гранулометричного аналізу п'яти варіантів проб після їх дроблення.

Таблиця 3. Гранулометричний склад досліджених варіантів дослідних вугільних шихт

Варіант	Волога (W ^r), %	Гранулометричний склад (мм), %									Середній діаметр часточок, мм
		6–13	3–6	1–3	0,5–1,0	0,2–0,5	<3,0	<0,5	<0,2		

Вихідна шихта	7,5	17,1	17,4	26,1	19,7	14,2	65,5	19,7	5,5	3,13
1	6	0	2,9	23,3	28,1	22,8	97,1	45,7	22,9	0,91
2	8	0,3	4,0	29,8	31,5	21,6	95,7	34,4	12,8	1,13
3	10	0	2,3	18,9	39,1	22,4	97,7	39,7	17,3	0,87
4	12	0,5	1,8	9,3	22,1	40,7	97,7	66,3	25,6	0,65
5	14	0	1,3	7,3	21,3	34,9	98,7	70,1	35,2	0,52

Як видно з наведених даних, зі збільшенням вологості вугільної шихти, що подається в дробарку, від 9% і більше, зростає помел дробленої шихти, вміст у ній класів <0,5 мм і <0,2 мм і, як наслідок, зменшується середній діаметр вугільних частинок. Це на нашу думку в першу чергу пов'язане із «залипанням» надмірно вологої шихти в бункері дробарки, що тягне за собою зниження її пропускної здатності, і передрібнення, у тому числі і взаємне стирання вугільних часточок, що в ній знаходяться, за рахунок повнішого заповнення дробильної камери.

Однак, у діапазоні вологості шихти від 6 до 9 % спостерігається зниження у дробленій шихті вмісту класів <0,5 мм та <0,2 мм, та її загального помелу.

Таким чином, можемо спостерігати оптимальний діапазон від 7% до 9% вологості шихти, при якому досягається мінімальний вміст у подрібненій шихті класів <0,5 мм та <0,2 мм і не відбувається її переподрібнення. Це особливо добре помітно на наведеній графічній залежності 3в.

Таблиця 4. Математичні залежності середнього діаметра вугільних зерен, вмісту класу <3,0 мм, <0,5 мм та <0,2 мм у подрібненій пробі від робочої вологи вугільної шихти, що подається на дроблення та їх статистична оцінка

№ Рівня	Вид рівняння	Статистична оцінка	
		r	D, %
5	$d_{cp} = -0,0118 W^{r^2} + 0,1727 W^r + 0,3617$	0,92	84,19
6	$<3 \text{ мм} = 0,05 W^{r^2} - 0,74 W^r + 99,38$	0,82	67,33
7	$<0,5 \text{ мм} = 0,9196 W^{r^2} - 14,358 W^r + 95,497$	0,90	81,62
8	$<0,2 \text{ мм} = 0,7714 W^{r^2} - 13,559 W^r + 75,031$	0,97	93,60

За нашою думкою викладені результати лабораторних досліджень мають в умовах вуглепідготовчого цеху надати основу в розробці/підборі оптимального навантаження на дроблення, що в свою чергу дозволить максимально знизити витрату електроенергії при мінімально можливій кількості класу менше 0,5 мм., що утворюється.

Література:

1. Ковалев Е.Т. Особенности формирования угольной сырьевой базы коксохимических предприятий Украины в современных условиях / Е.Т. Ковалев, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан // Углекимический журнал. –2015. – №3. – С. 8-13.

2. Дроздник И. Д. Совершенствование схем подготовки углей в условиях межбассейновой сырьевой базы коксования / И.Д. Дроздник, Д.В.

Мирошниченко, В.М. Ладыжинский, Ю.В. Бесчастный, Н.И. Топоркова // Углехимический журнал. – 2010. – №3-4. – С.17-24.

3. Войтенко Б.И. Совершенствование схемы подготовки угольной шихты на ОАО «Запорожжкокс» /Б.И.Войтенко, Ю.А. Чернышов, Ю.В. Ермак, А.В. Подлубный, И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан, В.М. Ладыжинский, Ю.В. Бесчастный //Углехимический журнал. – 2009. – №1-2. – С.37-47.

4. Десна Н.А. Вплив вологості вугільної шихти на її насипну густину / Н.А. Десна, Д.В. Мірошниченко, І.В. Мірошниченко, В.І. Мещанін, В.В. Коваль // ВуглеХімічний журнал. – 2021. – № 1. – С. 10-1

Physical and technological factors affecting the granulometric composition of the finished charge for coking

The results of research on the impact of certain physical (yield of volatile substances (V_{daf}), sum of lean components ($\square OK$), average index of vitrinite reflection (R_0) and content of grade <0.5 mm in the raw material) and technological (amount of product submitted for crushing and its moisture) factors on the granulometric composition of the finished charge. It is shown that an increase in the degree of coal metamorphism, expressed by a decrease in the index of release of volatile substances and an increase in the index of vitrinite reflection, leads to an increase in the content of the class less than 0.5 mm. An increase in the content of fused components also leads to a similar result.

Keywords: coal, granulometric composition, preparation scheme, graphical dependencies, mathematical equations, influencing factors.

УДК 66.074.382:665.004.12

Якість вбирної оливи для уловлювання бензольних вуглеводнів з точки зору абсорбційної здатності

А.Л. Банніков

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

Банніков Артем Леонідович, аспірант, e-mail: artiksmartik@gmail.com

Розглянуто застосовність коефіцієнтів активності для використання закону Рауля щодо вилучення бензольних вуглеводнів із вбирної оливи. Виконано аналіз проб оборотної оливи хроматографічним методом, результати дали змогу розрахувати ефективність виділення компонентів бензольних вуглеводнів. Ці дані добре корелюють із коефіцієнтами активності. Запропоновано розглядати якість вбирної оливи за визначенням коефіцієнтів активності компонентів бензольних вуглеводнів.

Ключові слова: бензольні вуглеводні, якість вбирної оливи, коефіцієнти активності, міжмолекулярна взаємодія

Загальноприйняті графіки для визначення рівноважних концентрацій бензольних вуглеводнів у коксовому газі та вбирній оливі базуються на законі Рауля з урахуванням експериментально встановленого поправочного коефіцієнта (1,25):

$$p = 1,25 \times P_0 \times x, \quad (1),$$

де p – пружність пари бензольних вуглеводнів у вбирній оливі, P_0 – пружність пари чистої речовини, x – мольна концентрація цієї речовини в розчині [1].

Незважаючи на поширеність цієї формули, в ній не враховується істотна відмінність у поведінці бензолу, толуолу і ксилолів під час абсорбції та дистиляції. У літературі є формули для розрахунку цієї специфіки за допомогою коефіцієнтів активності, що враховують відхилення від ідеальності закону Рауля [2]:

$$y_i \times \Phi_i \times p = x_i \times \gamma_i \times P_i \quad (2),$$

де y_i , x_i –мольні частки компонентів сирого бензолу в газі та оливі відповідно; p –загальний тиск; Φ_i –коефіцієнт летючості (фугітивності) компонента в газовій фазі (практично дорівнює одиниці [2]); P_i –тиск парів чистого компонента; γ_i – коефіцієнт активності компонента в оливі, який оцінює взаємодію компонента з молекулами вбирної оливи.

При цьому коефіцієнт активності для бензолу становить 1,7, для толуолу 2,7 і м-ксилолу 4,6. Значення коефіцієнтів показують, наскільки активний компонент бензольних вуглеводнів порівняно з його ідеальною поведінкою. З цього випливає, що м-ксилол проявляє найбільшу активність у поглинальній оливі, ніж це б очікувалося від ідеального розчину, через це зростає його тиск пари над оливою і погіршується його абсорбція.

Для перевірки значень коефіцієнтів активності взяли проби вбирної оливи на бензольній установці, що стабільно працювала, та хроматографічним методом визначили концентрації бензольних вуглеводнів у насиченій та знебензоленій оливі. Ефективність абсорбції розраховали як різницю між вмістом компонентів оливи в першій і другій пробі, віднесену до вмісту в насиченій оливі. Результати порівняли зі значеннями коефіцієнтами активності (табл. 1, рис. 1).

Таблиця 1

Визначення ефективності вилучення бензольних вуглеводнів за хроматограмами проб оборотної оливи

Бензольні вуглеводні	Вміст вуглеводнів у оливі, %		Ефективність вилучення (E), %
	насиченої	знебензоленій	
бензол	0,1131	1,46	92,3
толуол	0,1175	0,329	64,3
м+пксилоли	0,075	0,117	35,9

Порівняння зі значенням коефіцієнтів активності показує, що коефіцієнт активності бензольного вуглеводню з оливою цієї якості може бути обчислений за регресійною залежністю ($R^2=0,97$)

$$\gamma_i = -0,0515 \times E + 6,3033$$

При $E=100\%$, $\gamma \approx 1$, що підтверджує застосовність цього виразу. Використовуючи дані хроматографії оливи, можливо розрахувати коефіцієнт активності, а оскільки коефіцієнти активності враховують специфіку взаємодії оливи та компонента бензольного вуглеводню, за їхніми значеннями можна порівнювати якість оливи між різними постачальниками.

Бібліографічний список

1. Лазорин С.Н., Стеценко Е.Я. Производство сырого бензола / С.Н. Лазорин, Е.Я. Стеценко. –Х.: Техника. 1969. – 224 с.
2. Пат. US 8241429 В2США, МКИ В 08В 5/00. Removal of aromatic hydrocarbons from coke-oven gas by absorption /Diethmar Richter, Holger Thielert, Guenter Wozny (Германия); заявитель и патентообладатель UHDE GmbH.– № 12/664906; заявл. 27.06.08; опубл. 08.01.09, режим доступа к пат. :www.google.com.ua/patents/US 8241429 В2.

The quality of absorbent oil for the capture of benzene hydrocarbons in terms of absorption capacity

A.L. Bannikov, postgraduate student (NTU KhPI)

The applicability of activity coefficients for the use of Raoul's law for the extraction of benzene hydrocarbons from absorbing oil is considered. The samples of recycled oil were analyzed by chromatographic method, and the results allowed us to calculate the efficiency of separation of benzene hydrocarbon components. These data correlate well with the activity coefficients. It is proposed to consider the quality of the absorbing oil by determining the activity coefficients of the components of benzene hydrocarbons.

Keywords: benzene hydrocarbons, quality of absorbing oil, activity coefficients, intermolecular interaction.

УДК 544.723

Переробка торфу

Квіта О. П.

Національний технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут», м. Харків, студентка 3-го курсу, групи МІТ-120

Ключові слова: переробка, торф, паливо, екологія, енергетика, навколишнє середовище.

Переробка торфу - це процес, за допомогою якого торф, який є природним паливом, перетворюється на різноманітні продукти. Цей процес зазвичай включає дегідратацію торфу та його перетворення на більш високоефективне паливо.

Одним з основних продуктів переробки торфу є брикетований торф, який можна використовувати як заміник вугілля або деревини в електростанціях та інших теплогенеруючих установках. Брикетований торф має більш високу енергетичну щільність, ніж природний торф, тому його ефективність як палива вища.

Інші продукти переробки торфу включають різноманітні хімічні речовини, які можуть використовуватися в промислових процесах. Торфова кислота може бути використана в якості кислотного каталізатора в хімічних реакціях, а також для виробництва косметики та лікарських засобів.

Однак, переробка торфу є досить енергозатратним процесом і може мати негативний вплив на навколишнє середовище. Внаслідок процесу виробництва

брикетованого торфу можуть виділятися парникові гази, такі як вуглекислий газ, які сприяють зміні клімату. Тому, з точки зору екології, переробка торфу може бути проблематичною.

Отже, хоча переробка торфу може мати деякі переваги, такі як більш висока ефективність як палива та виробництво хімічних речовин, її потрібно розглядати з урахуванням екологічних наслідків.

Проблематика переробки торфу включає наступні аспекти:

Екологічні наслідки: Виробництво брикетів з торфу може мати негативний вплив на навколишнє середовище, зокрема, викликати забруднення ґрунту та води. Торф є важким матеріалом, і його добування може призвести до руйнування природних місцевостей, таких як болота. Крім того, виробництво брикетів з торфу може виділяти парникові гази, що змінюють клімат.

Енергоефективність: Хоча брикетований торф є високоефективним паливом порівняно з природним торфом, його ефективність все ж менша, ніж вугілля або інші види палива.

Альтернативні рішення: Замість переробки торфу, існують альтернативні рішення для вирішення проблем енергетичної потреби та екологічних проблем, наприклад, використання відновлювальних джерел енергії, таких як сонячна та вітрова енергія.

Соціальні наслідки: Торф являє собою важливий джерело робочих місць для місцевих жителів у деяких країнах, і перехід до альтернативних енергетичних джерел може призвести до втрати робочих місць та зменшення економічного зростання в деяких регіонах.

Отже, проблематика переробки торфу полягає в поєднанні екологічних, енергетичних та соціальних аспектів, що потребує балансування різних інтересів та розроблення комплексної стратегії для вирішення цих проблем.

Висновуючи з проблематики переробки торфу, можна стверджувати, що цей процес має значний негативний вплив на довкілля та суспільство в цілому. Зокрема, переробка торфу сприяє забрудненню навколишнього середовища, втраті природних ресурсів та зміні клімату. Тому важливо шукати альтернативні методи виробництва енергії, що будуть менш шкідливими для довкілля та допоможуть забезпечити сталі розвиток. Особливо важливо розглядати використання відновлюваних джерел енергії, таких як сонячна, вітрова, гідро та геотермальна енергія, які можуть зменшити негативний вплив на довкілля та створити нові можливості для розвитку економіки та суспільства.

Peat processing

Kvita O.P.

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 3rd year student, MIT-120 group

Peat processing involves the extraction, drying, and conversion of peat into various useful products. Peat is a type of soil that is made up of partially decayed vegetation and is commonly

found in wetlands. The process of peat processing is complex and involves various stages, including extraction, transportation, drying, and milling.

The extracted peat is transported to a processing plant where it is dried and milled into different grades depending on its intended use. Peat can be processed into a variety of products, including horticultural peat, fuel peat, and litter peat.

Peat processing can have both positive and negative impacts on the environment. On one hand, the extraction of peat can lead to the destruction of wetlands and the release of carbon dioxide into the atmosphere. On the other hand, peat processing can provide an alternative source of energy and reduce the dependence on fossil fuels.

Overall, peat processing is an important industry that has both economic and environmental implications. Proper management of peatlands and responsible peat processing practices can help minimize the negative impacts and ensure sustainable use of this valuable resource.

Keywords: processing, peat, fuel, ecology, energy, environment.

УДК 662.749.2

Дослідження реологічних властивостей електродних пеків для просочення

Є.І. Малий¹, М.С. Чемеринський²

Український державний університет науки і технологій, Інститут промислових та бізнес технологій, 49600 м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4, Україна

¹Малий Євген Іванович, проф., доктор. техн. наук, e-mail: nmetau_mtv@i.ua

²Чемеринський Михайло Сергійович, доц., канд. техн. наук, e-mail: nmetau_mtv@i.ua

Досліджено фізико-хімічні процеси, що проходять між розплавленим пеком і твердими наповнювачами – компонентом графітованих електродів, та запропоновано методи визначення реологічної поведінки пеку. Визначено, що крайовий кут змочування не може бути абсолютним показником його якості, оскільки він залежить від адгезійної активності пеку з вуглецевими наповнювачами.

Ключеві слова: крайовий кут змочування, індекс змочування, графітовані електроди, електродний пек, реологічні характеристики.

Пек для просочення або імпрегнат має дуже істотне значення при виробництві графітованих виробів[1,2]. Його використання поліпшує експлуатаційні властивості виробів відносно, таких показників, як густина, поруватість, питомий електроопір та реакційна здатність. Процес просочення відбувається в спеціальному апараті – «автоклав», куди пек подається у плинному стані – псевдо Ньютонівської рідини. Характеристика дослідного пеку наведена в таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристика середньозваженої проби електродного пеку для просочення

Показники	Імпрегнат	
	1	2
Температура розм'якшення, °С	60	61
Вихід летких речовин,%	61	61
Зольність,%	0,3	0,2
Масова частка речовин,%		

нерозчинних: в толуолі в хіноліні	17 3,0	19 2,5
--------------------------------------	-----------	-----------

Дослідження реологічних властивостей пеку для просочення відбувалося з використанням розроблених нами методів визначення крайового кута змочування та індексу змочування [3,4].

Визначення крайового кута змочення відбувалось наступним чином: кількість проби $1 \pm 0,1$ г завантажувалось в матрицю преса, пресують в брикет; отриманий брикет розташовують на еталонну підкладену, яка зроблена з кварцового скла.

Кварцове скло разом з брикетом вставляють в середину склянки з притертою кришкою (рис. 1). Робочу зону кварцової склянки через кран наповнюють аргоном. Пробу розташовують в сушильній шафі з дверцятами, які мають віконце. Напроти сушильної шафи встановлюють штатив з цифровою відеокамерою так, щоб монокуляр камери прямував у віконце дверцят. На моніторі камери повинен відображатися – брикет. Кожні $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається його фіксація. Температурний режим нагрівання шафи задається автоматично від 20 до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю нагріву $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Змінення контактного кута змочування у часі записується на відеокамеру. Після проведення експерименту отриманні данні вносять в програму Excel и графічно їх оброблюють, яке динаміку змінення крайового кута змочення в залежності від температури (рис.2).

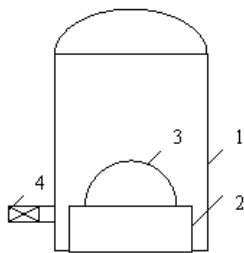


Рис. 1. Крапля пеку на кварцовому склі: 1 – склянка з притертою кришкою; 2 - підкладена; 3 – пековий брикет; 4 - кран

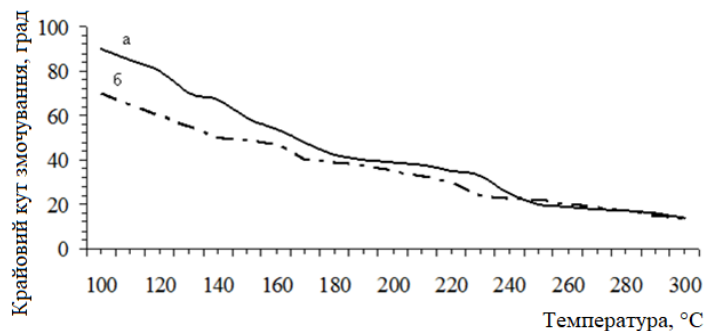


Рис.2. Крайовий кут змочення дослідних зразків: а) 1; б) 2

Індекс змочування пеку визначали з еталонним наповнювачем – гранулометричні кульки 1-2 мм з кварцового скла. Процес відбувався у трубці (рис. 3) з жаростійкого скла діаметром 12мм, ділиною 140мм та пробкою. На дно трубки завантажують кульки в кількості 6 г. Зверху завантажують імпрегнат в кількості 1 г. Трубку встановлюють в сушильну шафу та нагрівають до кінцевої температури $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Коли

температура сягає 200 °С, процес нагрівання закінчується, а трубка з дослідним матеріалом охолоджується до температури довкілля. Після цього, згвинчується пробка, змочений матеріал залишається в трубці, а не змочений вивантажується та зважується. Розрахунок проводять у відповідності з відношенням "кулька-пек", що визначається індексом (рис.4), який характеризує кількість змоченого матеріалу за формулою 1 у відсотках.

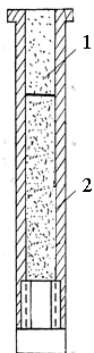


Рис.3. Трубка для визначення індексу змочування: 1 – дослідний пек; 2 – наповнювач

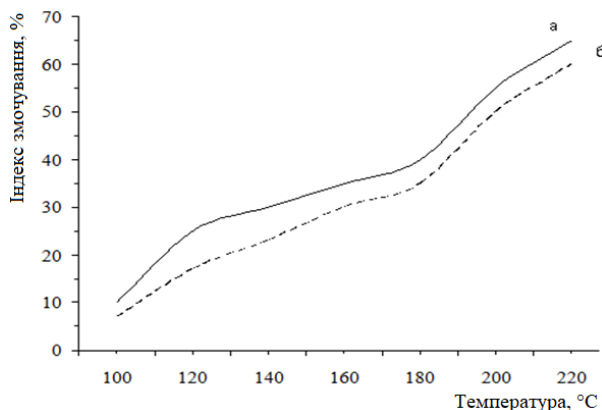


Рис.4. Індекс змочування пеків: а) 1; б) 2

$$W = \frac{M_0 - M}{M_0} \times 100,$$

(1)

де: W – індекс змочування пеків, %;
 M_0 – маса кульок, г;
 M – маса кульок не змочена пеків, г.

Аналіз результатів дає можливість встановити, що визначені реологічні показники відповідають загальним принципам явлень, що відбуваються при просочуванні та дають можливість більш достовірно оцінювати процеси, які мають місце при виробництві графітованих виробів. Практичне значення цього ствердження має наступний сенс: для оцінення ефективності пеків змочувати графітовані вироби в умовах зменшеного об'єму дуже важливо знати, що змочування це самоплинний процес склеювання, який відбувається за рахунок максимального прилипання пеків до наповнювача після твердіння, а майже цей фактор визначає адгезію зерен в процесі просочення.

Адже, встановлено, що визначені реологічні показники відповідають загальному принципу явлень, що відбуваються при просочуванні, це дає можливість більш доцільно охарактеризувати поведінку імпрегнатів при просочуванні графітованих виробів.

Бібліографічний список

1. Q. Bernabé, S. Belbachir, C. Bouché, F. Gaudière, P.-L. Perrin, L. Vonna, R. Gadiou, How to appreciate the coal tar pitch impregnation on coke material? Minerals, Metals and Materials Series (2019) 1195–1203.

2. Sarkar Arunima Coke–pitch interactions during anode preparation. / Arunima Sarkar, Duygu Kocaefe, Yasar Kocaefe, Dilip Sarkar, Dipankar Bhattacharyay, Brigitte Morais, Jérôme Chabot. // Fuel 117. – 2014. – P. 598–607.

3. Malyi E. Research of features modification for electrode pitch by carbolic acid/ E. Malyi, M. Chemerinskii, I. Holub, M. Starovoyt // Coke and Chemistry, 2018. -№ 1. P. 533-537.

4. Starovoyt A. At estimation of capacity of coal pitch to moisten hard carbon/ Starovoyt A. Malyi E. and others // Coke and Chemistry, 2004. – №6 . P. 390-392.

Research on the rheological properties of electrode pitches for impregnation

E.I. Malyi, M.S. Chemerinskii,

The physico-chemical processes that take place between the molten pitch and solid fillers - a component of graphitized electrodes are studied, and methods of determining the rheological behavior of pitch are proposed. It was determined that the marginal wetting angle cannot be an absolute indicator of its quality, as it depends on the adhesive activity of pitch with carbon fillers.

Key words: marginal wetting angle, wetting index, graphite electrodes, electrode pitch, rheological characteristics.

УДК 577.352.2

Розробка гібридних полімерних нанокompозитних матеріалів на основі функціональної гібридної модифікації полілактиду гуміновими речовинами

Д.В. Сагалай¹, Д.В. Мірошніченко², В.В. Лебедев³

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичева, 2, Україна

¹ Сагалай Дарина Володимирівна, аспірант кафедри Технології переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: darinasagalay@gmail.com

² Мірошніченко Денис Вікторович, завідувач кафедри Технології переробки нафти, газу та твердого палива, доктор технічних наук, професор, e-mail: dymir79@gmail.com

³ Лебедев Володимир Володимирович, канд. техн. наук, доц., доцент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: vladimirlebedev1980@ukr.net

В даній роботі розроблені та дослідженні гібридні біодеградабельні нанокompозитні матеріали на основі біополімеру полілактиду та гумінових речовин. Було досліджено процеси екстракції гумінових речовин з бурого вугілля за чотирма різними способами, встановлено, що для екстрагованих нанодисперсних часток гумінових речовин розмір становить від 52 до 380 нм.

Встановлено, що наявність функціональних груп визначає здатність гумінових речовин виступати гібридним модифікатором по відношенню до полілактиду за рахунок конфірмаційні зміни його вторинної структури та диполь-дипольної взаємодії у вигляді водневого зв'язку.

Ключові слова: гумінові кислоти; гібридна модифікація; нанокompозитні матеріали; біополімери.

В останні 10-15 років найбільше застосування знайшли гібридні полімерні нанокompозитні матеріали з біологічною активністю [1, 2]. Вони мають важливі сфери застосування не тільки в сучасних наномедичних технологіях та препаратах, але і в процесах очищення та біоремедиації забруднених вуглеводнями різних об'єктів навколишнього середовища, адсорбції, розділення та зберігання газу, каталізу, зондування, електронних пристроях тощо.

Таблиця 1

Умови виконання дослідження

Стадія	Варіант			
	0	1	2*	3*
1. Визначення толуольного екстракту				
1.1 Маса проби, г	17,216	26,736	14,823	10,234
1.2 Об'єм толуолу, см ³	150	230		
1.3 Умови екстракції	4 години в екстракційному апараті	1. Однократне нагрівання ~100 °С. 2. 6 годин у сушильній шафі при 40-50 °С. 3. 18 годин при 20-22 °С. 4. Однократне нагрівання >70 °С		4 години в екстракційному апараті
2. Визначення виходу вільних гумінових кислот				
2.1 Маса проби, г	3,646	22,752	26,37	26,227
2.2 Об'єм NaOH, см ³ (%)	100(1)	200(2)		
2.3 Кипіння на водяній бані, год	2			
2.4 Промивання. Об'єм NaOH, см ³ (%)	2×100(1)	2×165(2)		
2.5 Об'єм HCl, см ³ (%)	60(5)			
3. Визначення толуольного екстракту з гумінових кислот				
3.1 Маса проби, г	Не визначали			13,030
3.2 Об'єм толуолу, см ³				230
3.3 Умови екстракції				4 години в екстракційному апараті

* стадія 2 виконувалась до стадії 1

Такі полімерні гібридні нанокompозитні матеріали привернули увагу завдяки своїм особливим структурним та поверхневим характеристикам які і зумовлюють такі широкі функціональні напрями застосування.

В роботі перспективним вигадом є створення гібридних біодеградабельних нанокompозитних матеріалів на основі гумінових речовин і раніше дослідженого нами біополімеру полілактиду [3-5].

Метою даної роботи було дослідження гібридних біодеградабельних нанокompозитних матеріалів екологічного та медичного застосування

Об'єктами дослідження були:

- полілактид марки Terramac TP-4000;
- гумінові речовини, які були отримані при добуванні бурого вугілля.

В таблиці 1 наведені умови виконання дослідження, а саме: порядок та визначення виходу толуольного екстракту та вільних гумінових кислот.

При виконанні досліджень розраховували вихід продуктів, а також показники їх технічного та елементного аналізу.

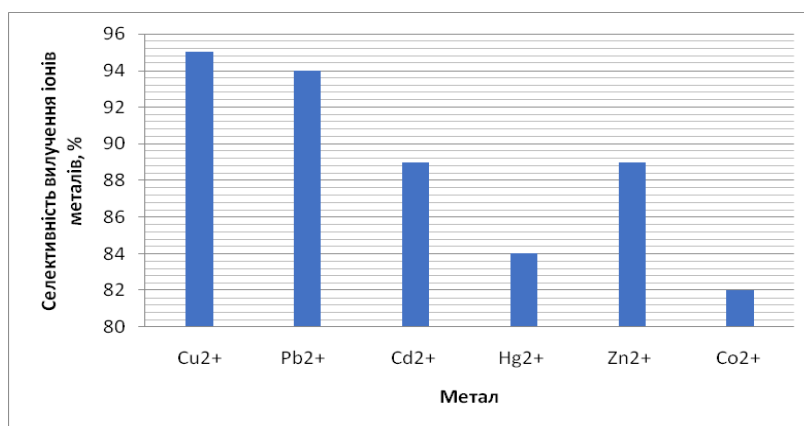


Рис. 1 Селективність вилучення іонів металів мембранними гібридними біополімерними нанокompозитними матеріалами на основі полілактиду та нанодисперсних гумінових речовин

З рисунку 1 видно, що одержанні мембрані гібридні біополімерні нанокompозитні матеріали на основі полілактиду та нанодисперсних гумінових речовин мають максимальну Селективність вилучення іонів металів по відношенню Cu²⁺ - 95 % та Pb²⁺ - 94 %; а для таких металі, як Cd²⁺, Hg²⁺, Zn²⁺, та Co²⁺ вона становить від 82 до 89%.

Розроблені гібридні біодеградабельні нанокompозитні матеріали на основі полілактиду та нанодисперсних гумінових речовин були використанні як високоефективні сорбційні матеріали для зниження вмісту важких металів у нафтовмісних природних, промислових і побутових водах та лікарські форми при одержанні медичних препаратів для виведення важких металів з організму людини.

Бібліографічний список

1. EL-Ghoul, Y.; Alminderej, F.M.; Alsubaie, F.M.; Alrasheed, R.; Almousa, N.H. Recent Advances in Functional Polymer Materials for Energy, Water, and Biomedical Applications: A Review. *Polymers* 2021, 13, 4327. <https://doi.org/10.3390/polym13244327>.
2. Zagho, M.M., Hussein, E.A., Elzatahry, A.A. Recent Overviews in Functional Polymer Composites for Biomedical Applications. *Polymers* 2018, 10, 739. <https://doi.org/10.3390/polym10070739>.

3. Lebedev, V., Tykhomyrova, T., Litvinenko, I., Avina, S., & Saimbetova, Z. (2020) Design and Research of Eco-Friendly Polymer Composites. *Materials Science Forum.*, 1006, 259–266. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1006.259>
4. Lebedev, V., Tykhomyrova, T., Filenko, O., Cherkashina, A., & Lytvynenko, O. (2021) Sorption Resistance Studying of Environmentally Friendly Polymeric Materials in Different Liquid Mediums. *Materials Science Forum.*, 1038, 168–174. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1038.168>
5. Lebedev, V., Tykhomyrova, T., Lytvynenko, O., Grekova, A., & Avina, S. (2021) Sorption characteristics studies of eco-friendly polymer composites. *E3S Web of Conferences.*, 280, 11001. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202128011001>

Development of hybrid polymer nanocomposite materials based on functional hybrid modification of polylactide with humic substances

D. Sahalai, PhD student, D. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences V.

Lebedev, PhD in technical sciences

In this work, hybrid polymer nanocomposite materials based on biopolymer polylactide and humic substances have been developed and studied. The processes of extraction of humic substances from brown coal were studied by four different methods, it was found that for the extracted nano disperse particles of humic substances the size is from 52 nm to 380 nm. It was found that the presence of these functional groups determines the ability of humic substances to act as a hybrid modifier of polylactide: conformational changes in its secondary structure and dipole-dipole interaction in the form of a hydrogen bond.

Key words: *humic acids; hybrid modification; nanocomposite materials, biopolymers.*

УДК 669.74

Вплив ступеню однорідності вугільної шихти та міцність коксу

К.О. Шмельцер¹, М.В. Кормер², Д.В. Мірошніченко³, Н.В. Дигас⁴

Навчально-науковий технологічний інститут Державного університету економіки і технологій, 50006

м. Кривий Ріг, вул. Степана Гільги, 5. Україна

¹*Шмельцер Катерина Олегівна, канд. техн. наук, в.о. завідувача кафедри хімічних технологій та інженерії, e-mail: shmelka0402@gmail.com*

²*Кормер Марина Віталіївна, доцент, канд. техн. наук, доцент кафедри хімічних технологій та інженерії, e-mail: maprina@ukr.net*

³*Мірошніченко Д.В., доктор технічних наук, професор, e-mail: dvmir79@gmail.com*

⁴*Дигас Наталія Валеріївна, магістр кафедри хімічних технологій та інженерії
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002,
м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*

Встановлено, що підвищення гомогенності шихти обумовлює збільшення механічної міцності коксу за показником дробимості M₂₅ на 2-4%, при цьому

стиранність за M_{10} зменшується на 0,5%. Рекомендовано здійснювати організоване змішування вугільної шихти за допомогою змішувальних машин.

Ключові слова: вугілля, вугільна шихта, організоване змішування, однорідність технологічних властивостей, багатобасейнова сировинна база.

Однією з важливих операцій при підготовці шихти до коксування, яка забезпечує постійність якості коксу, однорідність його структури, фізико-механічні властивості, є змішування компонентів вугільних шихт. Так, підвищення рівномірності показників якості вугільної дозволить поліпшити умови експлуатації коксових батарей, стабілізувати показники якості коксу, підвищити вихід доменного коксу за рахунок підвищення його міцності. Враховуючи, що для коксохімічних виробництв України зберігається тенденція формування багатобасейнової сировинної бази коксування, окрім усереднення шихти перед подачею на коксування, яке забезпечує стабілізацію її властивостей, важливого значення набуває підвищення ступеню однорідності вугільного завантаження в об'ємі камери коксування. Так, на коксохімічному виробництві (КХВ) ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» у силоси закритого складу надходили вугільних концентрати від близько 15 постачальників. Шихту вуглепідготовчого цеху (ВПЦ) постійно складають з 9-12 компонентів. Проаналізувавши і узагальнивши дані показників якості вугільної сировини, встановили, що ступінь змішування шихти у ВПЦ КХВ, розрахований за методикою [1] по виходу летких речовин, змінювався в межах від 84 до 88,3 %, що далеко від оптимального, економічно виправданого ступеня її змішування 97-98 %. Ступінь змішування шихти, який визначався за коливанням її вологості, знаходився в межах 74,2-77,8 %, що є небажаним, враховуючи значний вплив вологи на насипну густину шихти і якість коксу. За зольністю отримали інтервал 43-47 %, ступінь змішування за показником вмісту сірки був високим – 92,3-96 %, що пояснюється незначним коливанням вмісту сірки у вугільній шихті. Низький ступінь змішування шихти – 19,3-22 % отримали для «опіснюючого» класу 0-0,5 мм. Це пов'язано з вмістом зазначеного класу у вугільних шихтах ВПЦ КХВ в межах 40-46 %, що набагато перевищує оптимальне значення. Показник ступеня змішування шихти за зміною в пробах товщини пластичного шару дорівнює 67-70 %, а насипної густини шихти – 68-72,4 %, що також не сприяє отриманню коксу високої якості. Ступінь змішування шихти за показниками її петрографічного складу для вітриніту і суми фюзенізованих компонентів склав відповідно 87,7-91,5 і 86-90,2 %, що недостатньо для оптимального, економічно виправданого ступеня змішування.

Аналізуючи отримані результати ступеня змішування шихти, можна констатувати, що ця шихта потребує додаткового змішування перед подачею її в коксову камеру. Для дослідження впливу ступеню однорідності вугільної шихти на фізико-механічні властивості коксу здійснили дослідні ящикові коксування. Коксували проби виробничої вугільної шихти з встановленим ступенем змішування (базова шихта) та проби після додаткового перемішування. В якості кількісної оцінки ступеню змішування приймали кількість змішувань «на конус». Встановили, підвищення гомогенності шихти

обумовлює підвищення дробимості за показником M_{25} на 2-4 %, при цьому стираність за M_{10} зменшилась на 0,5 % (отримані результати ілюструють діаграми на рисунку 1).

Отже, для отримання коксу стабільної якості необхідно вирішувати проблему ефективного змішування вугільної шихти, що йде на коксування [2,3]. Для досягнення ефективного змішування компонентів шихти у виробничих умовах пропонується використовувати змішувачі роторного типу. Як можна бачити з даних таблиці 1, при застосуванні змішувача для додаткової гомогенізації вугільної шихти стабільність показників її якості підвищується. Треба зазначити, що найменший ефект від застосування змішувальних агрегатів досягається при схемі підготовки шихти ДШ (дроблення шихти), що передбачає подрібнення всіх компонентів в одній дробарці, в якій додатково здійснюється їх перемішування.

Використання змішувальних машин є обов'язковим при реалізації схем остаточного подрібнення ДК (дроблення компонентів) та ГДК (групове дроблення компонентів), які забезпечують подрібнення компонентів та сумісне подрібнення груп вугілля різних марок в окремих дробильних агрегатах. Досліджуючи вплив ступеню однорідності вугільної шихти на фізико-механічні властивості коксу встановили, що підвищення гомогенності шихти обумовлює підвищення дробимості за показником M_{25} на 2-4%, при цьому стираність за M_{10} зменшилась на 0,5%.

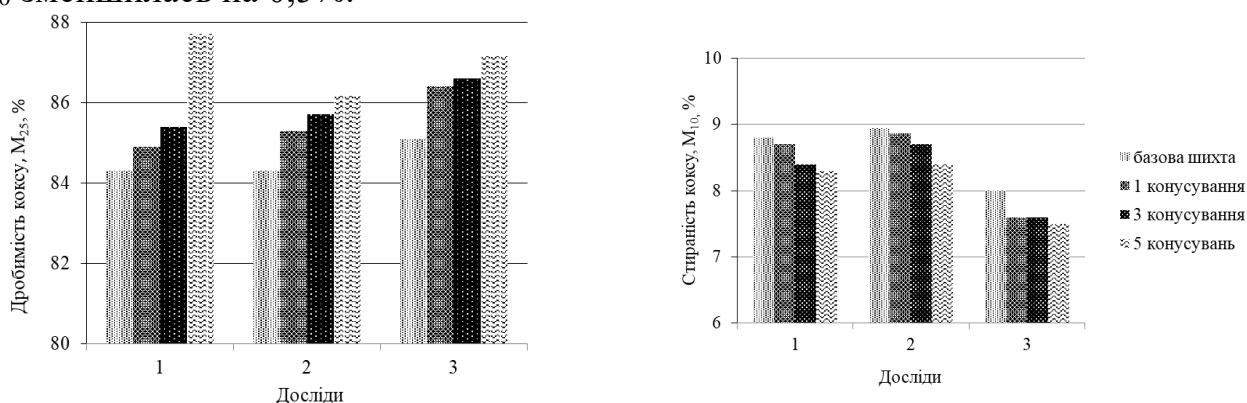


Рис. 1 – Зміна дробимості та стираності в залежності від ступеню однорідності шихти

Таблиця 1

Коефіцієнти рівномірності показників якості дослідних шихт

Номер проби	Без змішувача				З працюючим змішувачем			
	W, %	A ^d , %	S ^d , %	V ^{daf} , %	W, %	A ^d , %	S ^d , %	V ^{daf} , %
1	10,9	8,9	1,45	31,8	10,8	9,2	0,97	28,9
2	10,5	8,7	1,50	31,5	10,6	8,9	0,9	28,3
3	11,4	8,6	1,41	30,5	10,8	9,1	0,92	28,5
4	11,4	8,1	1,30	30,8	10,9	8,9	0,93	28,3
5	10,8	8,0	1,26	29,9	10,8	9,2	0,96	28,9
6	10,5	9,1	1,51	31,7	10,6	8,9	0,96	28,3
Середнє значення	10,9	9,1	0,94	28,63	10,7	9,0	0,94	28,53

Дисперсія	0,166	0,1227	0,000 9	0,1067	0,015	0,0227	0,00082	0,0867
Середньокв. відхилення □	0,407	0,349	0,03	0,326	0,122	0,15	0,028	0,294

Бібліографічний список

1. Мениович Б.И., Пинчук С.И., Дюканов А.Г. Повышение эффективности процесса слоевого коксования. К.: Техніка, 1985. 230 с.
2. Shmeltser E.O., Lyalyuk V.P., Sokolova V.P., Miroshnichenko D.V. The using of coal blends with an increased content of coals of the middle stage of metamorphism for the production of the blast-furnace coke. Message 1. Preparation of coal blends. Petroleum and coal. 2018. Vol. 60(4). P. 605–611.
3. Lyalyuk V.P., Kassim D.A., Shmeltser E.O., Lyakhova I.A. Influence of the properties raw coal materials and coking technology on the granulometric composition of coke. Message 2. Granulometric composition of the coke as a function of the coal batch properties. Petroleum and coal. 2020. Vol.62(1). P. 309-315.

Influence the degree of homogeneity coal batch on coke strength

E.O. Shmeltser, PhD in technical sciences, M.V. Kormer, PhD in chemical sciences, N.V. Digas, M.Sc. (Technology institute of State University of Economics and Technology) D.V. Miroshnichenko, Doctor of technical sciences (NTU "HPI")

It was established that the increase in the homogeneity of the batch leads to an increase in the mechanical strength of coke according to the M_{25} crushability index by 2-4%, while the abrasion resistance according to M_{10} decreases by 0.5%.

It is recommended to carry out organized mixing of the coal batch with the help of mixing machines.

Keywords: coal, coal batch, organized mixing, homogeneity of the technological properties, multi-basin coking raw material base.

УДК 665.7.032.54

Гумінові речовини: отримання, використання.

Л.А. Лисенко, Д.В. Мірошніченко, О.В. Богоявленська

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»),
61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*

Лисенко Людмила Анатоліївна, аспірантка кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» lydmilalysenko24@gmail.com

Мірошніченко Денис Вікторович, д.т.н., проф., завідувач кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива», e-mail: dvmir79@gmail.com

Богоявленська Олена Володимирівна, к.т.н., доцент кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива», e-mail: evbsob@gmail.com

Проведено оцінку запасів, перспектив та напрямків використання бурого вугілля. Розглянуто речовинний склад бурого вугілля. Наведено молекулярну структуру гумінових

кислот, розглянуто традиційну технологію їх отримання та інноваційну технологію «холодного синтезу». Наведено лабораторну методику отримання гумінових кислот

Ключові слова: *буре вугілля, гумінові кислоти, рідко фазне окислення, вуглецевий скелет, екстракція.*

Світові запаси бурого вугілля підраховані в кількості (до глиб. 600 м) у 4,9 трлн т. Основні запаси зосереджені в США, Україні, ФРН, Польщі, Чехії, Австралії. В Україні поклади бурого вугілля зосереджені в Донецькому (98 % запасів вугілля України), Дніпровському та Львівсько-Волинському буровугільних басейнах. Його розвідані поклади в Україні оцінюють до 2,5 млрд.т., які займають четверту частину території України. Буре вугілля може великою мірою замінити імпортований газ в українському теплопостачанні, а його хімічні властивості дозволяють використовувати цю копалину в різних галузях економіки, однак Україна майже не використовує своїх покладів бурого вугілля, хоча фахівці вважають його найдешевшим природним ресурсом. Низька ціна бурого вугілля пов'язана з тим, що воно залягає близько до поверхні землі і його можна видобувати відкритим способом. Саме цей чинник дає можливість відродити галузь швидко, у порівнянні з більш дорогим видобутком кам'яного вугілля.

Основні вугледобувні країни бурого вугілля використовують переважно для спалення на теплових електростанціях як побутове паливо, в менших масштабах для брикетування, газифікації, виробництва вуглелужних реагентів та монтан-воску, в Україні з нього виробляють екологічно безпечні добрива – гумати. Вони суттєво підвищують урожайність і не збільшують кількість нітратів у продовольстві.

Українським «бурим золотом» зацікавилися іноземці. Серед потенційних покупців – Індія та Китай, оскільки їхня потреба в цьому ресурсі щорічно зростає.

Досліджені українські поклади бурого вугілля, якщо їх використовувати для виробництва газу чи тепла, здатні упродовж трьох десятиліть повністю замінювати той обсяг газу, який Україна нині імпортує. Однак експерти наголошують, що це є можливим лише за умови запровадження в українській енергетиці сучасних технологій.

Буре вугілля за речовинним складом належить до гумітів. Більшість різновидів складається з мікрокомпонентів групи вітриніту (80–98 %) і тільки в юрському бурому вугіллі Середньої Азії переважають мікрокомпоненти групи фюзиніту (45–82 %); для нижньокарбонного бурого вугілля характерний високий вміст лейптиніту. З підвищенням ступеня метаморфізму у бурому вугіллі підвищуються вміст вуглецю, питома теплота згорання, знижується вміст кисню. Для бурого вугілля характерний підвищений вміст фенольних, карбоксильних і гідроксильних груп, наявність вільних гумінових кислот, вміст яких знижується з підвищенням ступеня метаморфізму від 64 до 2–3 % і смол від 25 до 5 % [1-3].

Гумінові кислоти широко використовуються в таких галузях, як промисловість, сільське господарство, медицина, охорона навколишнього

середовища тощо. Як свого роду потенційні органічні ресурси, які розробляються та використовуються, гумінові кислоти привертають все більше уваги з боку світу. Україна багата вугільними ресурсами; буре вугілля України містить багато гумінових кислот, вилучення яких з бурого вугілля створює сприятливі умови для розвитку вугільної промисловості та сільського господарства, має широку перспективу використання.

У природі найбільше гумінових кислот міститься в низькокалорійних видах палива – бурому вугіллі, торфі й ін. Для енергетики гумінові кислоти є небажаним компонентом, палива з підвищеним їх умістом є низькосортними. Проте для виробництва гуматів – що більше їх у сировині, то краще. Тож донедавна основною сировиною для їх виробництва були низькокалорійні види енергетичної сировини – буре вугілля й торф.

Багато що змінилося й за способами обробки сировини. Донедавна найпоширенішим методом отримання, наприклад добрив, було виділення гумінових речовин із сировини за наявності лугів. Залежно від лужної речовини отримували один із трьох видів гуматів: за обробки аміаком отримували гумат амонію, їдким натром – гумат натрію, їдким калієм – гумат калію. Ці три способи є найдешевшими, тому існували тільки цих три види гуматів. Найдорожчий із них – гумат амонію через різке підвищення цін на аміак. Через це гумат амонію трапляється не часто (коштує приблизно 1500 євро/т), значно поширенішими є гумати калію та натрію.

Традиційна технологія отримання передбачала рідкофазне окислення суміші сировини з лугами за температур $+170...+200$ °С і тиску 0,5–3 МПа з додаванням перекису водню й окисленням повітрям. В результаті окислення отримували чорний колоїдний розчин. Варіння відбувалося в металевому казані будь-якої конструкції, проте досконаліші є казани з можливістю обробки гострим паром: на дні такого котла зроблено змійовик з отворами, через які гострий пар добре перемішує розчин. Таку продукцію випускали під різними назвами, інколи додаючи макро- або мікро- елементи, регулятори росту, амінокислоти тощо.

Провідними виробниками застосовується інноваційна технологія під назвою «холодний синтез». Її суть – окислення сировини активним киснем в камері надзвукової кавітації з наступним механічним відділенням осаду. Ця технологія потребує недешевого обладнання, але дозволяє створювати комплексні добрива на основі гуматів із заданим умістом макро- й мікроелементів. Вона більш енергоощадна проти традиційної, дозволяє довести концентрацію гумінових речовин в кінцевому продукті до 100 г/л (раніше – не більше як 35 г/л). До того ж такий гумат не випадає в осад, має розмір часток до 60 мк, легко розчинюється у воді. Цим методом (холодного синтезу) виробляють лише гумат калію.

З виробників гумату калію можна відзначити ТОВ «Аншан» (залишалося в Криму), ТОВ «Сарниторф» (с. Чемерне, Рівненська обл.), українсько-італійське СП «Галичина» (м. Дрогобич), де гумати виготовляють на італійському обладнанні (особливо відомих фірм Umex і Chemisint) за ціною 35-50 грн/л.

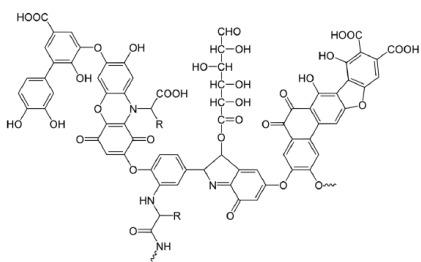


Рисунок 1. Молекулярна структура гумінової кислоти [4]

Гумінові речовини – одні з найбільш складних за будовою природних органічних з'єднань, в цьому вони перевершують навіть нафту, лігніни та вугілля. У всіх гумінових речовин (не має значення, якого походження) єдиний принцип будови: є каркасна частина – вуглецевий скелет, заміщений функціональними групами (рис. 1). Серед заміщувачів переважно карбоксильні, гідроксильні, метоксильні та алкільні групи.

Крім каркасної частини, у гумінових речовин є й периферійна, збагачена полісахаридними та поліпептидними фрагментами. Саме більша кількість тих чи інших груп, тих чи інших фрагментів і визначає функціональність гумінових речовин.

У лабораторних умовах екстракцію гумінових кислот проводили за наступним методом. Зважують наважку проби (в перерахунку на суху беззольну масу), переносять її в конічну колбу, додають лужний розчин пірофосфату натрію і перемішують 1 годину за допомогою механічного струшувача. Суспензію центрифугують і декантують розчин. Залишок, який не розчиняється, промивають розчином гідроксиду натрію. Суспензію центрифугують після кожного промивання, збираючи промивний розчин в колбу. Екстракція гумінових кислот повинна бути закінчена протягом 7 год. Вміст колби фільтрують в мірну колбу і доводять до мітки водою. Відбирають піпеткою фільтрат і переносять в стакан, потім туди додають соляної кислоти для осадження гумінових кислот. Суспензію центрифугують або фільтрують. Після центрифугування розчин відокремлюють декантацією і промивають осад гумінових кислот водою. Промивання осаду ведуть до початку пептизації гумінових кислот, яку визначають по появі слабкого жовтого забарвлення (утворення гелю або колоїду). До колоїдного розчину додають соляної кислоти для додаткового осадження гумінових кислот. Загальний осад гумінових кислот фільтрують і поміщають у зважений бюкс, який висушують при температурі $(90 \pm 5)^\circ\text{C}$ протягом 1 год, охолоджують і зважують. З огляду на масу бюкса і фільтра, визначають масу осаду. Загальну масову частку гумінових кислот $(\text{HA})_t$ і вихід вільних гумінових кислот $(\text{HA})_f$ в перерахунку на сухий беззольний (daf) або сухий, беззольний і безбітумний стан (dabf) у відсотках обчислюють за формулою:

$$\frac{100 \cdot V \cdot (m_1 - m_2)}{V_1 \cdot m}$$

де m_1 – маса сухих гумінових кислот, г; m_2 – зольність гумінових кислот, г; V – загальний об'єм лужного розчину, cm^3 ; V_1 – об'єм аліквоти лужного розчину, взятої для осадження гумінових кислот, cm^3 ; m – маса наважки вугілля в розрахунку на сухий беззольний стан, г.

Бібліографічний список

1. Coal Science: in 3 vol. / Ed. by M. Gorbaty, J. Larsen, I. Wender. New York; London: Academic Press, 1982–1984.
2. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / За ред. В. С. Білецького. Донецьк : Східний видавничий дім, 2004–2013.
3. Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В. та ін. Основи хімії і фізики горючих копалин. Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. 640 с.
4. Stevenson F.J.: Humus chemistry genesis, composition, reactions. Willey Interscience, New York 1982.

Humic substances: obtaining, use.

L.A. Lysenko, graduate student, D.V. Miroshnychenko, Doctor of Technical Sciences, O.V. Bogoyavlenska Candidate of Technical Sciences (NTU «KhPI»)

An assessment of reserves, prospects and directions for the use of lignite was carried out. The material composition of lignite is considered. The molecular structure of humic acids is presented, the traditional technology of their production and the innovative technology of «cold synthesis» are considered. The laboratory method of obtaining humic acids is presented.

Key words: brown coal, humic acids, liquid phase oxidation, carbon skeleton, functional groups, extraction.

УДК 669.014,84:662.8

Coke segregation in the dry coke quenching unit

Serhiy Kravchenko¹, Denis Miroshnichenko², Oleksandr Borisenko³

¹ Serhiy Kravchenko¹, State Enterprise "State Institute for designing enterprises of coke oven and by-product plants", 61002, Sumska street, 60, Kharkiv, Ukraine, kravchenko.sa.giprokoks@gmail.com

² Denis Miroshnichenko National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 61002, Kirpicheva street 2, Kharkiv, Ukraine, dvmir79@gmail.com

³ Oleksandr Borisenko State Enterprise "Ukrainian State Research Coal Chemistry Institute (UKHIN)", 61023, Vesnina street 7, Kharkiv, Ukraine, zd@ukhin.org.ua

The main reasons for the appearance of coke segregation when it is loaded into the chamber of a dry coke quenching unit (DCQU) are considered. The formation of the distribution of coke particles of different size along the height and cross-section of the quenching chamber begins already when the coke is unloaded into the DCQU prechamber and is determined by segregation processes. In the quenching chamber, zones with coke of different fractional composition and with different hydraulic resistance are formed, which, in the end, leads to different final temperatures of the quenched coke and, as a rule, to the need to increase the flow rate of the coolant. It is shown that the segregation of coke is already formed when it is discharged from the coking chamber into the coke carrier and then transferred to the DCQU prechamber. Methods for suppressing coke segregation occurring in a coke carrier when loading into a prechamber were tested on a scale model of the DCQU.

KEY WORDS: coke carrier, DCQU, chamber, hopper, fractional composition, coke segregation

One of the main conditions for the stable operation of the DCQU is the uniformity of the movement of coke in the quenching chamber from loading to

unloading and the uniformity of distribution of the cooling coolant in the coke layer. The speed of coke movement is determined by the productivity of the DCQU or the frequency of coke unloading. The uniformity of the distribution of the coolant, in our opinion, is directly related to the laying of pieces of coke in the prechamber of the DCQU during its loading. Since the coke is not homogeneous in terms of its granulometric composition, the segregation factor should be taken into account, especially with a significant difference in size (by analogy with the segregation of coal [1–6]). Segregation of coke leads to the emergence of zones with different grain-size distributions in the DCQU quenching chamber [7], respectively, with different porosity of coke packing, which manifests itself in the formation of zones of different hydraulic resistance, including those that prevent the passage of the coolant through the coke layer, and the creation of conditions for deteriorating technical-economic characteristics of the DCQU operation due to the increase in coke waste. The issues of coke burnout during its quenching in the DCQU are covered in sufficient detail in [8].

All seven studied design variants of the loading hopper do not eliminate the segregation of coke formed in the coke wagon and the weighted average diameter of coke particles in sector 1 (coke side) is always smaller than their diameter in sector 2 (boiler side).

However, the loading funnel of the last seventh variant - the confuser-diffuser funnel from others is favorably distinguished firstly, rather flat surface of filling in a prechamber and secondly, big uniformity of distribution of particles of different size on section DCQU.

In the studied model, the backfill surface in a confusing-diffuse funnel is characterized by the presence of a central funnel with a depth in the center of 20 mm. The annular top of the funnel is 80 mm from the edge of the prechamber and drops to the edge by 35–40 mm.

In the studies, the weighted average segregation diameter of the model coke particles was chosen as the segregation measure, since this value is the statistical distribution of particles in the cross section of the prechamber. The ratio of the weighted average diameters of the wall and central coke layers, which is a measure of segregation, for the loading funnel of the confuse-diffuser type gives a ratio of 1.1–1.2, while for all other variants of the loading funnel.

At the next stage of research, the uniformity of the distribution of model coke particles along the height of the DCQU model after full loading and subsequently when issuing equal portions of coke through the unloading device was checked.

This is confirmed by the practical equality of fractional compositions and weighted average coke diameters in the sectors at all three levels of measurement. Also, the arithmetic mean deviation of the coke sieve data of different zones on the height of DCQU is 1.7%.

The almost uniform distribution of coke particles of different sizes in the cross section of the prechamber, provided by the confusing diffuser loading funnel is a guarantee of maintaining this uniformity as the coke is lowered in the quenching chamber and provide, therefore, equality of resistance to the passage of coolant ensuring uniformity of washing of coke by the heat carrier.

Thus, the effect of segregation of coke loaded into the prechamber, which is operated in the CDCPs operated, namely, the concentration of smaller fractions of coke in the central part of the prechamber is quite successfully overcome by design solutions, namely:

- loading of coke from the furnace to the center of the coke wagon;
- use of a loading device of confusing-diffuser type with a divider in the diffuser part.

The formation of the value of the specific flow rate of the coolant is influenced not only by the resistance of the coke layer, determined by the fractional composition, but also by the field of velocities of vertical movement of coke in the quenching chamber.

Dispensing coke from the coking chamber to the coke wagon leads to coke segregation. The coke of large fractions is collected on the opposite side from the unloading, and the trifle (mainly the area of the coke pie opposite the extreme verticals) on the edge of the loading car from the side of the dispensed coke. This distribution is transferred to the DCQU prechamber when unloading coke from the loading car. In this case, the created distribution of coke fractions is preserved when it is moved vertically before unloading.

Methods have been developed to suppress segregation, increasing the uniformity of the fractional composition of stewed coke in different sectors of the DCQU quenching chamber. Which contributes to the equality of resistance to the passage of the coolant from the blast head to any oblique motion, ie. ensuring uniformity of washing of coke by the heat carrier.

Бібліографічний список

1. Zolotarev I.V., Yatsenko Yu.A., Bulanyi S.M., Toryanik E.I., Zhuravskiy A.A. Efficiency of batch preparation at Makeevka Coke Plant. *Coke and Chemistry*. 2017; 60: 411–418.

2. Fatenko, S., Miroshnichenko, D. Estimation of the Efficiency of Use of Sizing Out of Small Classes before Final Grinding of Coals. *Petroleum and Coal*. 2020; 62(4): 1595–1600.

3. Fatenko, S., Miroshnichenko, D. Optimal Coal Preparation Scheme in the Conditions of the Azovstal Metallurgical Plant. *Petroleum and Coal*. 2020; 62(4): 1517–1522.

4. Drozdnik, I.D., Miroshnichenko, D.V., Shmeltser, E.O., Kormer, M.V., Pyshyev, S.V. Investigation of possible losses of coal raw materials during its technological preparation for coking Message 2. The actual mass variation of coal in the process of its storage and crushing. 2019. *Petroleum and Coal*; 61(3): 631–637.

6. Drozdnik, I.D., Miroshnichenko, D.V., Shmeltser, E.O., Kormer, M.V., Pyshyev, S.V. Investigation of possible losses of coal raw materials during its technological preparation for coking message 1. The actual mass variation of coal in the process of its defrosting. *Petroleum and Coal*. 2019; 61(3): 537–545.

6. Shmeltser, E.O., Lyalyuk, V.P., Sokolova, V.P., Miroshnichenko, D.V. The using of coal blends with an increased content of coals of the middle stage of

metamorphism for the production of the blastfurnace coke. Message 1. Preparation of coal blends. Petroleum and Coal. 2018; 60(4): 605–611.

7. Fidchunov A.L. The results of the study of the process of coke motion on a large-scale 3d model of USGK. Progress in the oil refining and petrochemical industry. Conference proceedings: Lviv, May 14–18, 2018, p. 242–246.

8. Fidchunov A.L., Vasil'ev Yu.S., Fidchunov L.N., Shulga I.V. On coke burnout and productivity of the USTK. Coal Chemical Journal. 2016; (2): 8–12.

Виділення коксу в установці сухого гасіння коксу

1 Сергій Кравченко Державне підприємство «Державний інститут по проектуванню підприємств коксохімічної промисловості»,

2 Денис Мірошніченко Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 3 Олександр Борисенко Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)».

Розглянуто основні причини виникнення виділень коксу при його завантаженні в камеру установки сухого гасіння коксу (СУГК). Формування розподілу частинок коксу різного розміру по висоті та перерізу камери гасіння починається вже при вивантаженні коксу в форкамеру ДКВ і визначається процесами сегрегації. У камері гасіння утворюються зони з коксом різного фракційного складу і з різним гідравлічним опором, що в кінцевому результаті призводить до різної кінцевої температури гасіння коксу і, як правило, до необхідності збільшення витрати теплоносії. Показано, що сегрегація коксу вже утворюється, коли він вивантажується з камери коксування в коксоносій, а потім передається в передкамеру DCQU. Методи придушення сегрегації коксу, що відбувається в коксоносій при завантаженні у форкамеру, перевірені на масштабній моделі DCQU.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: коксовик, ДККВ, камера, бункер, фракційний склад, сегрегація коксу

УДК 628.3

Дослідження впливу зовнішніх факторів на вміст заліза в промислових і водопровідній водах

Є.І. Збиковський¹, І.Б. Швець²

*Державний вищий навчальний заклад «Донецький національний технічний університет», 85300,
м. Покровськ, пл. Шибанкова, 2, Україна*

¹Збиковський Євген Іванович, докт. техн. наук, проф., завідувач кафедри «Хімічні технології та хімічне машинобудування», e-mail: zeixtt@gmail.com

²Швець Ірина Борисівна, докт. екон. наук, проф., проректор, e-mail: irina_shvets13@ukr.net

Робота присвячена вирішенню актуальної проблеми щодо визначення масової концентрації загального заліза у воді та встановлення факторів, які впливають на її властивості. Визначено масові концентрації загального заліза з ортофенантроліномфотометричним методом при кімнатній температурі з плином часу. Встановлено зменшення вмісту заліза приблизно на 0,05 мг/дм³ протягом півтори-дві години та його подальша стабілізація.

Ключові слова: масова концентрація загального заліза, ортофенантролін, фотометричний метод

Забруднення води залізом залежить від багатьох факторів: джерел водопостачання, методів попередньої очистки, стану резервуарів зберігання і стану трубопроводів. У великій кількості залізо згубно впливає на якість рідини та на здоров'я людини. За ступенем поширення в земній корі залізо займає четверте місце серед всіх хімічних елементів, до того ж залізо вважається найпоширенішим у навколишньому середовищі важким металом; він присутній у природі в основному у вигляді Fe (II) або Fe (III).

Залізо є важливим елементом гемоглобіну, міоглобіну і ряду ферментів, і його дефіцит призводить до анемії та втрати самопочуття. Однак, перевантаження організму людини залізом може привести до суттєвих проблем зі здоров'ям і стати причиною виникнення таких важких захворювань як рак печінки, діабет, цироз печінки, серцево-судинні захворювання та інші. Присутність високих концентрацій заліза у воді змінює її колір, смак, запах, визиває корозію водопроводів. При високій концентрації (> 0,3 ppm) вода буде мати металевий присмак і металевий запах.

За санітарно-хімічними нормами допустима концентрація сумарного заліза в питній воді становить 0,3 мг/дм³. Підвищена концентрація заліза у питній воді являє собою третій клас небезпеки.

Існує декілька прискорених способів визначення масової концентрації загального заліза у воді із застосуванням фотометричного методу: з сульфосаліциловою кислотою, ортофенантроліном та 2,2- дипіридиллом. Для визначення концентрації заліза у воді було вибрано метод з ортофенантроліном, який вважається найбільш надійним і точним. Дослідження здійснювалось у присутності солянокислого гідроксиламіну, що дає можливість перевести іони трьохвалентного заліза в двовалентне, тому що тільки двохвалентне залізо реагує з ортофенантроліном. Для досягнення повноти реакції необхідно було витримати розчин з реагентом протягом 10-15 хвилин.

Працівники англійської компанії WaterLens експериментальними дослідженнями зміни хімічного складу води встановили, що під впливом зовнішніх факторів багато критичних параметрів якості води швидко змінюються. Також встановлено, що дослідні зразки води, які прибувають в лабораторію з пунктів відбору проби, мають значно нижчі значення показників якості. Зокрема, концентрації заліза (II) та (III) інтенсивно зменшуються в перші 2 години після відбору проби, далі на протязі 8 годин концентрації продовжують зменшуватися, але більш повільно.

На основі цих спостережень для запобігання спотворення результатів вимірювання показників якості води працівниками компанії WaterLens розроблено технологію і прилад, що дає змогу визначати концентрацію багатьох речовин у польових умовах. Їх методика передбачає проведення першого аналізу у пункті відбору води швидкими реагентами, а далі у лабораторії дослідження зразків води проводиться більш деталізовано.

При проведенні I етапу - швидкого дослідження - концентрація загального заліза у воді швидко зменшується протягом приблизно двох часів. Це можна пояснити тим, що розчинне двовалентне залізо знаходиться у нестабільному стані і при контакті з зовнішнім середовищем реагує з киснем повітря, утворюючи трьохвалентне нерозчинне залізо у вигляді гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Гідроксид швидко випадає в осад та заважає дослідженню на вміст заліза у воді. Тому багатьма методами дослідження передбачено використання реагентів, що реагують тільки з іонами двовалентного заліза з утворенням комплексних з'єднань. За твердженнями фахівців компанії WaterLens концентрація одного із компонентів складу води, а саме іонів заліза (II) та (III), може різко зменшуватись протягом 2-4 годин в статичному стані. Тому, було прийнято рішення переконатись особисто існуванні проблеми зниження кількості заліза у воді під впливом зовнішніх факторів (час, зміна температури) і виявити причину цього явища. Для встановлення концентрації іонів Fe^{3+} та Fe^{2+} було використано фотометричний метод визначення концентрації іонів заліза з ортофенантроліном у якості хімічного реагента з двохвалентним залізом.

Для визначення вмісту загального заліза у воді фотометричним методом попередньо було побудовано градувальний графік на основі декількох розчинів залізоамонійних квасців з відомою стабільною концентрацією.

У якості досліджуваної води нами використовувалася звичайна питна вода з водопроводу.

Визначення концентрації заліза у вихідній пробі проводилося одразу після відбору водопровідної води з крану. Показник C (мг/дм^3) знаходився за градувальним графіком, а масова концентрація загального заліза X визначалась в залежності від C .

Визначення концентрацій заліза у вихідній пробі, що була витримана певний час, проводилося після витримки води через кожні 30 хвилин. Таким чином для аналізу можливих змін вмісту загального заліза було отримано 9 зразків. Перші півтори години після відбору проби води концентрація загального заліза швидко зменшувалась з $C=0,065 \text{ мг/дм}^3$ до $C=0,040 \text{ мг/дм}^3$ та при розгляданні масової концентрації - з $X=0,130 \text{ мг/дм}^3$ до $X=0,080 \text{ мг/дм}^3$. Зниження концентрації загального заліза за цей час склало майже 40%. Але на протязі наступного часу було досягнуто рівноваги. Це пояснюється тим, що у вихідній воді одночасно були присутні як іони двовалентного (розчинного), так й іони трьохвалентного (нерозчинного) заліза. Іони Fe^{2+} є дуже нестабільними та при взаємодії з киснем повітря швидко переходять у іони Fe^{3+} (нерозчинні).

Ортофенантролін, який додається до води, не встигає прореагувати за 10 хвилин з іонами 2-валентного заліза та утворити з ними комплексні з'єднання. Це було підтверджено проведенням декількох паралельних аналізів.

Повторні аналізи води щодо зміни вмісту загального заліза з часом завжди підтверджували попередньо отримані результати. Наприклад, при початковій концентрації загального заліза у воді $X=0,080 \text{ мг/дм}^3$ за перші дві години її витримки концентрація заліза швидко зменшилась більше ніж у 2,5 рази до масової концентрації заліза $X=0,030 \text{ мг/дм}^3$. Далі вміст заліза у воді стабілізувався: максимальне зниження становило $X=0,028 \text{ мг/дм}^3$.

Результати зміни концентрації заліза у часі двох аналізів відображено на графіку(рис. 1), де по осі ординат надано значення сумарної концентрації загального заліза X , а по осі абсцис – час витримки води при кімнатній температурі у годинах.

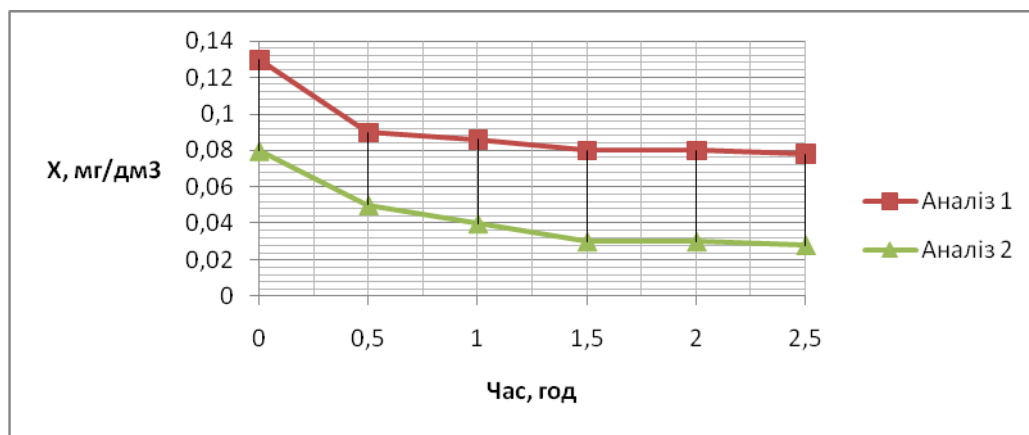


Рисунок 1 – Зміна концентрації загального заліза у воді в залежності від часу витримки при кімнатній температурі

На графіку наведено результати двох паралельних дослідів з різною початковою концентрацією заліза. Характер змін концентрацій заліза у воді у часі при кімнатній температурі для двох проб виявився ідентичним. Обидва досліді показали, що через півтори-дві години вміст заліза зменшився приблизно на $0,05 \text{ мг/дм}^3$ у обох випадках та у подальшому стабілізувався. Тобто у подальшому концентрація заліза не змінювалась.

Отриманий результат пояснюється тим, що дослідна вода знаходилась у відкритому доступі та активно контактувала з киснем повітря і температура води не змінювалась (21°C). Показник рН для водопровідної води становив 8,2, що відповідає слабко лужному середовищу. За таких умов двовалентне залізо при взаємодії з киснем повітря легко перетворюється на нерозчинне трьохвалентне залізо ($4\text{Fe}(\text{OH})_3^+$). Утворений гідроксид трьохвалентного заліза у воді випадає в осад у вигляді нерозчинних рудих пластівців. З часом кількість Fe^{3+} збільшувалась, який осаджувався на дні посуду. Так як концентрація заліза у воді була малою, осад був невидимим. Цей осад можна було побачити на стінках та на дні стакану при видаленні води. Осад мав білий колір із злегка помаранчевим відтінком.

Research of the influence of external factors on the iron content in industrial and tap water

Zbykovskyy Y., Prof., Doctor in technical sciences, Shvets I., Prof., Doctor in economic sciences (DonNTU)

The work is devoted to solving the actual problem of determining the mass concentration of total iron in water and establishing the factors that affect the properties of water. Mass concentrations of total iron with orthophenanthroline were determined by the photometric method at room

temperature over time. It was established that after one and a half to two hours, the iron content decreases by approximately 0.05 mg/dm^3 and stabilizes in the following time.

Keywords: mass concentration of total iron, orthophenanthroline, photometric method

УДК 662.61.747

Технологія комплексної переробки низькосортного вугілля і відходів вуглезабагачення

В.О. Пінчук¹, О.В. Тутова², С.А. Пінчук³

Український державний університет науки і технологій, 49010, м. Дніпро, вул. Лазаряна, 2, Україна

¹ Пінчук Валерія Олександрівна, доктор техн. наук, проф., завідувач кафедри енергетичних систем та енергоменеджменту (ЕС та ЕМ), e-mail: valeriya.a.pinchuk@gmail.com

² Тутова Олена Валеріївна, аспірант кафедри ЕС та ЕМ, e-mail: riasnovaelen@gmail.com

³ Пінчук Софія Андріївна, магістр кафедри ЕС та ЕМ, e-mail: sofiya.pinchuk@gmail.com

Для реалізації технології комплексного використання низькосортного вугілля і відходів вуглезабагачення запропоновано енерготехнологічний комплекс, що забезпечує повну утилізацію побічних і вторинних енергетичних ресурсів у власному виробництві. Технологія використання генераторного газу реалізується на базі парогазової установки з внутрішньоцикловою газифікацією. Проведена оцінка ефективності запропонованої технології переробки вугілля та основних показників роботи комплексу.

Ключові слова: вугілля, газифікація, парогазова установка, шлак, мікроелементи, сірка, екологія.

Високозольне вугілля та відходи вуглезабагачення в даний час у своєму натуральному вигляді практично ніде не використовуються, але можуть стати сировиною для безвідходних, екологічно безпечних та економічно ефективних технологій використання вугілля. Це можливо, якщо вугілля розглядати як комплексну сировину, що містить у собі вуглець, що є джерелом теплової та хімічної енергії, зольну частину у вигляді сполук, які можуть бути використані в будівництві, рідкісні та рідкісноземельні елементи, що становлять цінність, сірку, високі концентрації якої зумовлюють доцільність її вилучення [1,2].

Одним із ефективних способів переробки вугілля є газифікація. Для комплексної переробки вугілля та відходів вуглезабагачення кращою є високотемпературна потокова газифікація [1, 3]. При цьому перспективним напрямом використання генераторного газу є його застосування в парогазових циклах з виробленням теплової та електричної енергії. Комбіновані парогазові установки порівняно з паротурбінними мають більшу маневреність та кращі техніко-економічні показники під час роботи у змінній частині графіка електричних навантажень. Генерація чистого палива для газових турбін шляхом газифікації дозволяє вирішувати проблему захисту довкілля від шкідливих викидів теплових електростанцій. У зв'язку зі зростанням нерівномірності графіка електричних навантажень на перспективу потреба в таких установках зростає [4-6].

Принципова схема переробки вугілля та відходів вуглезбагачення на базі парогазової установки із внутрішньоцикловою газифікацією представлена на рис. 1. Умовно схему можна розбити на такі функціональні модулі: газифікація та утилізація фізичного тепла продуктів газифікації; очищення газу від зольного винесення; очищення газу від сірчаних сполук та їх утилізація; газотурбінний цикл; паротурбінний цикл. Кожен функціональний модуль характеризується певним набором технологічних параметрів.

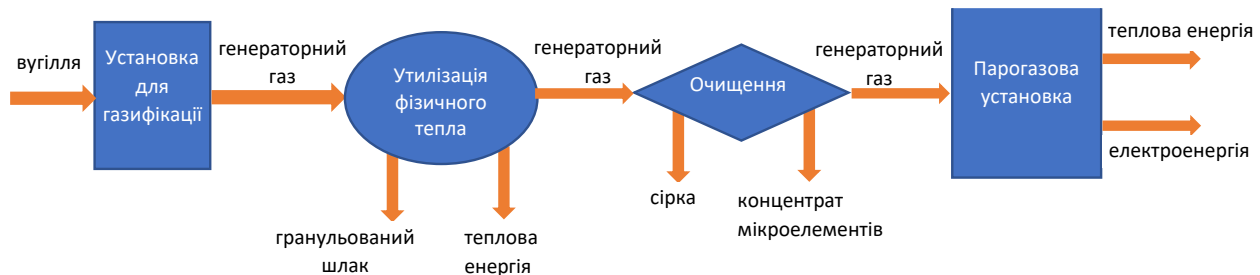


Рис. 1 Принципова схема комплексної переробки низькосортного вугілля та відходів вуглезбагачення

При включенні системи газифікації до циклу парогазової установки слід мати на увазі деякі особливості цієї технології:

- при вибраних параметрах процесу газифікації досягається майже повна конверсія вуглецю в газ. Високі швидкості хімічних реакцій, що протікають у газовій сфері, роблять склад генераторного газу близьким до рівноважного, що підтверджується результатами проведених досліджень [3];

- у схемі передбачається використання високосірчистого вугілля та відходів з технологією запобігання шкідливим викидам у навколишнє середовище, заснованої на початковій газифікації палива з подальшим спалюванням очищеного від пилу та сірки генераторного газу в камерах згоряння газотурбінної установки;

- процес газифікації здійснюється за достатньої температури, щоб отриманий газ не містив будь-яких конденсованих смол або органічних сполук, тому в схемі можуть бути використані високотемпературні методи очищення, що забезпечує більш високу ККД комплексу, ніж низькотемпературні;

- охладження продуктів газифікації, що містять CO , H_2 і H_2S , не може здійснюватися газом-окислювачем щоб уникнути вибухонебезпечних ситуацій і середовищами, що мають температуру вище $400\text{ }^\circ\text{C}$, через високу швидкість сірководневої корозії металу поверхні нагріву, що має температуру вище $450\text{ }^\circ\text{C}$;

- основна частка тепла, що виділяється в системі отримання очищеного газу генераторного газу, передається поживній воді паротурбінного циклу і використовується для отримання перегрітої пари.

Безвідходність та повна утилізація побічних продуктів запропонованої схеми забезпечується такими заходами:

- розплав золи, що отримується при газифікації, охолоджується, утилізуючи свою теплоту, гранулюється і використовується як будівельний матеріал, а не

викидається в шлакові відвали, тим самим забруднюючи навколишнє середовище [7];

-при очищенні від сірки генераторного газу істотно знижується забруднення атмосфери оксидами сірки. Сірка в генераторному газі міститься у вигляді сірководню, а це дозволяє використовувати очищення газу з конверсією сірководню в товарну сірку;

-уловлена зола з генераторного газу є сировиною, багатою на рідкісні та рідкоземельні елементи, продаж яких підвищить ефективність технології [2].

Проведена оцінка ефективності технології комплексної переробки вугілля та відходів вуглезбагачення показала, що ККД бруто представленої системи становить 60 %. При цьому спостерігаються такі види втрат у комплексі: у паровому циклі (20,5 % від приходу енергії), у котлі – утилізаторі та з газами, що відходять (12,3 %), у системі валкових охолоджувачів та з гранульованим шлаком (3,0 %), в охолоджувачі генераторного газу та (2,1 %), у газогенераторі (1,0 %), у газотурбінному циклі (0,5 %), у системі очищення газу (0,5 %).

Як впливає з розрахунків, ККД нетто представленого комплексу становить 38-41%, що на 10% вище за ККД стандартного виробництва електроенергії шляхом спалювання пиловугільного палива. Основна частка витрат енергії на власні потреби припадає на привід компресорів (50 %), решта виробництва кисню в блоці поділу повітря (27 %), на хімівоочищення (16 %), на газифікацію та інше обладнання (7 %). Проведена оцінка технології комплексної переробки вугілля та відходів показала технічну можливість реалізації схеми та використання стандартного обладнання.

Впровадження комплексної технології переробки вугілля дозволить:

-розширити паливно-енергетичну базу промисловості за рахунок залучення низькосортного вугілля та відходів вуглезбагачення;

-упорядкувати та оптимізувати паливно-енергетичний баланс підприємств за критерієм мінімуму споживання природного газу з включенням до нього генераторного газу власного виробництва з низькосортного вугілля;

-повністю або частково перейти на самозабезпечення підприємств вугледобувної та вуглезбагачувальної галузі та їх соціальної сфери електричною та тепловою енергією;

-знизити викиди в атмосферу пилу та токсичних газів у перерахунку на 1 кВт·год електроенергії, що виробляється на теплових електричних станціях, звільнити величезні території від відходів вуглезбагачення та усунути забруднення ними навколишнього простору.

Бібліографічний список

1. Pinchuk V. A. Complex rehash technology of inferior coals / V. A. Pinchuk, B. B. Potapov, T. A. Sharabura, S. G. Zhyvolup // Acta Metallurgica Slovaca SI, 15. – 2009. – P. 251 - 257.

2. Потапов Б. Б., Пинчук В. А. Извлечение микроэлементов при высокотемпературной газификации углей /Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины. – Днепропетровск. НМетАУ, 2003. – 219 с.

3. Потапов Б. Б., Пинчук В. А. Исследование и разработка режимов поточной газификации углей украинских месторождений. // *Металлургическая теплотехника/ Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины*. – Днепропетровск. НМетАУ, 2000. – 219 с.

4. Халатов А.А., Карп И.Н., Куцан Ю.Г. Энергетическое газотурбостроение: Перспективы использования в энергетике Украины // *Вісн. НАН України*. 2015. № 11. С.52-58.

5. Carapellucci, R. Performance of gasification combined cycle power plants integrated with methanol synthesis processes / R. Carapellucci, G. Cau, D. Cocco // *Journal of Power and Energy*. – 2001. Т. 215 – № 3. – С. 347 - 356.

6. Someus, G. E. Clean coal: preventive pretreatment solid fuel cleaning technology for 50 MW-300 MW solid fuel clean power generation Текст. / G. E. Someus // *World Sustainable Energy Journal*. – 2001. – Т. 5 – № 2. – С. 16 - 18.

7. Потапов Б. Б. Исследование режимных и конструктивных параметров валковых охладителей золы расплава / Б. Б. Потапов, В. А. Пинчук // *Металлургическая теплотехника : сб. науч. трудов Национальной металлургической академии Украины*. В двух томах. Том второй. – Днепропетровск: «Пороги», 2005. – С. 225 - 233.

Technology of complex conversion of lower-grade coal and coal beneficiation waste

V.O.Pinchuk, Doctor of Technical Sciences, O.V. Tutova, PhD student, S.A. Pinchuk, master's student

(Ukrainian State University of Science and Technologies)

To implement the technology of integrated use of lower-grade coal and coal beneficiation waste, the energy technology complex is proposed. It ensures full utilization of companion and secondary energy resources in the production. The technology of using generator gas is implemented on the basis of a combined-cycle plant with integrated gasification. The efficiency estimate of the proposed coal conversion technology and the main performance indicators of the complex was carried out.

Keywords: coal, gasification, combined-cycle plant, slag, trace elements, sulfur, ecology.

УДК 577.352.2

Дослідження хімічно-фізичних особливостей похідних бурого вугілля для оцінки потенціалу їх гібридної функціональності

В.В. Лебедєв¹, Д.В. Мірошніченко², Д.О. Савченко³, Є.І. Литвиненко⁴

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61000, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

¹ *Лебедєв Володимир Володимирович, канд. техн. наук, доц., доцент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: vladimirlebedev1980@ukr.net*

² *Мірошніченко Денис Вікторович, докт. техн. наук, доц., проф., завідувач кафедри Технології переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: dvmir79@gmail.com*

³ *Савченко Дмитро Олександрович, студент кафедри Технології жирів та продуктів бродіння, e-mail: dmitriy.savchenko2002@gmail.com*

⁴ Литвиненко Євгенія Ігорівна, канд. техн. наук, доц., доцент кафедри Інтегрованих технологій, процесів і апаратів, e-mail: gutentagfater@gmail.com

В даному дослідженні проведено аналіз бурого вугілля та його похідних у вигляді гумінових кислот в аспекті їх використання для гібридної модифікації різнофункціональних матеріалів. Тематика дослідження пов'язана з неенергетичним та непаливним напрямом використання копалин вугілля, який відноситься до найбільш перспективних напрямів промисловості, яка дозволяє отримувати товарну продукцію, що користується підвищеним попитом, вартість якої значно перевищує вартість вихідної сировини. В рамках проведених якісних, кількісних та спектроскопічних аналізів гумінових кислот різних типів бурого вугілля доведено, що за рахунок наявності великої кількості різних функціональних груп в їх складі, такі гумінові похідні бурого вугілля мають значну гібридну функціональність. Показано, що серед найбільш характерних функціональних груп гумінових кислот бурого вугілля є фенольні гідроксильні –ОН групи, карбоксильні COO–, NH₂ деформаційні групи, фенольні та аліфатичні СО групи. За рахунок наявності такої кількості різних функціональних груп визначає здатність гумінових кислот бурого вугілля виступати гібридним модифікатором по відношенню до широкого кола речовин за рахунок таких механізмів: хімічної взаємодії, диполь-дипольної взаємодії у вигляді систем водневих зв'язків, конфірмаційних змін структури різних матеріалів та речовин.

Ключові слова: гумінові кислоти, гібридна функціональність, модифікація, полімери, властивості

Буре вугілля вважається одним із найпоширеніших і найважливіших видів викопного палива для виробництва різних типів енергії. Однак просте спалювання цієї сировини є вкрай неефективним, через те, що буре вугілля може використовуватися як універсальна та цікава речовина в кількох сферах застосування завдяки своїм специфічним властивостям і складу. Саме тому, сьогодні неенергетичне та непаливне використання копалин вугілля відноситься до найбільш перспективних напрямів промисловості, яка дозволяє отримувати товарну продукцію, що користується підвищеним попитом, вартість якої значно перевищує вартість вихідної сировини.

Одним з перспективних, але практично не досліджених, напрямків використання бурого вугілля та його похідних для модифікації різнофункціональних біодеградабельних матеріалів з метою покращення комплексу їх властивостей та забезпечення екологічної безпеки.

В рамках проведених якісних, кількісних та спектроскопічних аналізів гумінових кислот різних типів бурого вугілля доведено, що за рахунок наявності великої кількості різних функціональних груп в їх складі, такі гумінові похідні бурого вугілля мають значну гібридну функціональність. Було встановлено, що в гумінових кислот бурого вугілля превалюють карбоксильна та фенольна групи, також в значній кількості присутні карбонільна та гідроксильна групи. Наявність різних функціональних груп визначає здатність гумінових кислот бурого вугілля виступати гібридним модифікатором по відношенню до широкого кола речовин за рахунок таких механізмів: хімічної взаємодії, диполь-дипольної взаємодії у вигляді систем водневих зв'язків та викликати конфірмаційних змін структури.

Research of chemical and physical characteristics of lignite derivatives to assess the potential of their hybrid functionality

V.V. Lebedev, PhD in technical sciences, D.V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences, D.O. Savchenko, E.I. Lytvynenko, PhD in technical sciences, (NTU «KhPI»)

In this study, an analysis of brown coal and its derivatives in the form of humic acids was carried out in terms of their use for hybrid modification of multifunctional materials. The topic of the research is related to the non-energy and non-fuel direction of using coal minerals, which is one of the most promising directions of industry, which allows obtaining commercial products with high demand, the cost of which significantly exceeds the cost of raw materials. As part of the conducted qualitative, element and spectroscopic analyzes of humic acids of different types of brown coal, it was proved that due to the presence of a large number of different functional groups in their composition, humic derivatives of brown coal have significant hybrid functionality. It is shown that among the most characteristic functional groups of brown coal humic acids are phenolic hydroxyl –OH groups, carboxyl COO–, NH₂ deformation groups, phenolic and aliphatic CO groups. Due to the presence of such a number of different functional groups, the ability of brown coal humic acids to act as a hybrid modifier in relation to a wide range of substances is determined by the following mechanisms: chemical interaction, dipole-dipole interaction in the form of hydrogen bond systems, confirmatory changes in the structure of various materials and substances.

Key words: humic acids, hybrid functionality, modification, polymers, properties

УДК 669.74

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ЗГОРЯННЯ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ТА ДЕРЕВИННОГО ВУГІЛЛЯ

Мірошніченко Д.В., Малік І.К.

1. Мірошніченко Денис Вікторович, завідувач кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, доктор технічних наук, професор, НТУ «ХПІ», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна, e-mail: dvmir79@gmail.com

2., Малік Іван Костянтинівич аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, НТУ «ХПІ», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна, e-mail: greenpower.ukr@gmail.com

Метою роботи стало встановлення взаємозв'язку даних експрес-аналізу (вологість, зольність, вихід летких речовин, вміст нелеткого вуглецю) та елементного (вміст вуглецю, водню, азоту, сірки, кисню) складу різних видів рослинної сировини та деревинного вугілля з їхньою вищою теплотою згоряння, а також вплив зміни показників технічного та елементного аналізів на величину вищої теплоти згоряння (Q_s^{daf}) досліджуваних зразків. Розроблено математичні залежності для прогнозування вищої теплотворної здатності рослинної сировини та деревинного вугілля з високою точністю (коефіцієнти кореляції перевищують величину $r > 0,5$) на основі вмісту вуглецю та кисню, атомних співвідношень між вуглецем та киснем.

Ключові слова: рослинна сировина, біомаса, деревинне вугілля, елементний склад, показники якості, теплота згоряння, математичні залежності.

Теплота згоряння є важливою властивістю рослин, яка може відображати здатність фіксувати сонячну радіацію під час фотосинтезу. Теплота згоряння також є важливим показником для оцінки матеріального циклу і перетворення енергії в лісових екосистемах.

В роботі [4] показано, що теплота згоряння хвойних порід деревини вище, ніж листяних, причому, різні компоненти деревини, такі як, пень, стовбур, вершина, кора, листя і гілки також мають різну теплоту згоряння.

Теплота згоряння рослинної сировини пов'язана з його елементним складом, зокрема вмістом вуглецю, водню і кисню. Різні види рослинної сировини характеризуються різним елементним складом і, отже, мають різну величину теплоти згоряння [5–10].

В роботі [7, 8] наведені рівняння (1) і (2), що дозволяють прогнозувати вищу теплоту згоряння рослинної сировини за даними його елементного складу:

$$Q_s^d = 0,3491 \cdot C^d + 0,1783 \cdot H^d + 0,1005 \cdot S^d - 0,1034 \cdot O^d - 0,0151 \cdot N^d - 0,0211 \cdot A^d, \quad (1)$$

$$Q_s^d = 0,2949 \cdot C^d + 0,8250 \cdot H^d, \quad (2)$$

де Q_s^d – вища теплота згоряння на сухий стан, МДж/кг;

C^d, H^d, S^d, O^d, N^d – вміст вуглецю, водню, сірки, кисню та азоту на сухий стан, %;

A^d – зольність, %.

Коефіцієнти в рівняннях (1) і (2) показують, що вміст вуглецю, водню і сірки має позитивний вплив на величину вищої теплоти згоряння, а вміст азоту і кисню – негативний.

В роботі [11] в результаті аналізу більше 150 різних рівнянь, що дозволяють прогнозувати величину вищої теплоти згоряння рослинної сировини, показано, що тільки 3 рівняння (3) – (5) характеризуються найменшою похибкою розрахунку, що не перевищує 5–6 %:

$$Q_s^d = 0,4373 \cdot C^d - 1,6701, \quad (3)$$

$$Q_s^d = 0,00355 \cdot (C^d)^2 - 0,232 \cdot C^d - 2,230 \cdot H^d + 0,0512 \cdot C^d \cdot H^d + 0,131 \cdot N^d + 20,6, \quad (4)$$

$$Q_s^d = 0,328 \cdot C^d + 1,4306 \cdot H^d - 0,0237 \cdot N^d + 0,0929 \cdot S_t^d - \left(1 - \frac{A^d}{100} - \frac{40,11 \cdot H^d}{C^d}\right) \quad (5)$$

Теплота згоряння рослинної сировини також залежить від її хімічного складу, зокрема, вмісту в ньому целюлози, лігніну, геміцелюлози і смолистих речовин [5, 12, 13].

Вища теплота згоряння целюлози і геміцелюлози становить 18–19 МДж/кг, лігніну – 24–27 МДж/кг, а смолистих речовин – 32–38 МДж/кг.

В роботі [14] розроблено наступне рівняння:

$$Q_s^d = 32,3 \cdot Ext + 24,5 \cdot L + 18,6 \cdot Cell, \quad (6)$$

де, Q_s^d – вища теплота згоряння на сухий беззолний стан, МДж/кг;

Ext , L и $Cell$ – вміст смолистих речовин, лігніну і суми целюлози і геміцелюлози в рослинній сировині.

В роботі [15] при аналізі взаємозв'язку вищої теплоти згоряння 17 проб деревного палива і вмісту в ньому лігніну і смолистих речовин було отримано рівняння (3.7):

$$Q_s^d = 14,3366 + 0,1228 \cdot L + 0,3553 \cdot Ext; R^2 = 0,915, \quad (7)$$

де, Q_s^d – вища теплота згоряння на сухий беззолний стан, МДж/кг;

L и Ext – вміст лігніну і смолистих речовин в рослинній сировині.

В рамках цього дослідження аналізували взаємозв'язок показників технічного (W_t^r , A^d , V^{daf}) і елементного (C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , S^{daf} , O_d^{daf}) аналізів, а також атомних відносин C/H , C/N , C/S и C/O різних видів рослинної сировини з величиною його вищої теплоти згоряння (Q_s^{daf}).

Необхідно відзначити, що хоча вміст кисню і є розрахунковою величиною, проте його роль у формуванні величини теплоти згоряння рослинної сировини можна порівняти тільки з вмістом вуглецю, так як його зміст може доходити до 50 % і більше.

Необхідно відзначити також, що включення вмісту кисню в формули для розрахунку теплоти згоряння палива є загальноприйнятою практикою, зокрема, Д.І. Менделєєв включив вміст кисню в широко відому формулу для розрахунку теплоти згоряння рідкого і твердого палива:

$$Q_s^{daf} = 0,339 \cdot C^{daf} + 0,3 \cdot H^{daf} - 0,109(O_d^{daf} - S^{daf}), \quad (8)$$

де Q_s^{daf} – вища теплота згоряння на сухий беззолний стан, МДж/кг;

C^{daf} , H^{daf} , S^{daf} , O_d^{daf} – вміст вуглецю, водню, сірки, кисню та азоту на сухий беззолний стан, %;

Для аналізу скористалися унікальною базою даних [16], яка містить інформацію про склад і властивості рослинної сировини, яку можна використовувати для виробництва біогазу, деревного вугілля і торрефіцированої біомаси [17–19]. Всього було вивчено 362 проби, серед яких були такі зразки:

– необроблена деревина, яка включала в себе свіже дерево, відходи паркових господарств і лісопилот. Представлені проби твердих (листяних) і м'яких (хвойних) порід деревини;

– оброблена деревина – компостна деревина, деревина під спіл, консервована деревина і ДСП;

– солома – залишки зернових культур, таких як пшениця, ячмінь, рис і кукурудза, а також ріпаку, жита, сорго, соняшнику, вівса, квасолі та інших невизначених сільськогосподарських культур;

– трава і рослини – різні суміші різних (невизначених) видів трави, а також конопель, джуту, кенафа, фруктів, овочів і квітів;

– лушпиння, шкаралупа, кісточки – тверді частини різних горіхів (волоський горіх, мигдаль, лісовий горіх, какао і т.д.), а також відходи оливкової промисловості.

– морські водорості – листя, стебла, коріння і частини судинної системи морських рослин.

Статистичний аналіз досліджуваних залежностей показує, що вони, як правило, характеризуються задовільною точністю, про що свідчать високі значення коефіцієнтів кореляції та детермінації.

Виходячи з даних, наведених у таблиці 6, можна зробити висновок, що прогнозування теплоти згорання із задовільною точністю можна здійснити відповідно до даних про вихід летких речовин або нелеткого вуглецю. Коефіцієнт детермінації в цьому випадку становить 0,8002.

Виконано статистичний аналіз взаємозв'язку показників технічного і елементного аналізів, а також вищої теплоти згорання 362 проб рослинної сировини для виробництва біогазу, деревного вугілля і торрефіцірованої біомаси.

Встановлено, що найбільш тісно в органічній масі рослинної сировини пов'язані показники вмісту вуглецю і кисню. Показано, що залежність вмісту вуглецю від вмісту кисню носить лінійний характер ($R^2=0,898$), а залежність атомної відносини вуглецю до кисню (C/O) від вмісту вуглецю і кисню – квадратичний ($R^2=0,946$ і $R^2=0,965$).

Розроблено математичні та графічні залежності, що дозволяють з високою точністю ($R^2>0,849$) прогнозувати величину вищої теплоти згорання рослинної сировини за даними його елементного аналізу, а саме: за вмістом вуглецю, кисню і атомного відношення вуглецю до кисню.

Проведено статистичний аналіз взаємозв'язку між показниками технічного та елементного аналізів, а також теплоти згорання 73 зразків деревинного вугілля.

Виявлено, що показники вмісту вуглецю та кисню найбільш тісно пов'язані в органічній масі деревного вугілля ($R^2=0,987$). Залежність атомних співвідношень (C/H і C/O) від вмісту вуглецю та кисню має ступеневий характер, а також залежність теплоти згорання від цих співвідношень.

Прогноз теплоти згорання з найвищою точністю можна здійснити за даними визначення виходу летких речовин ($R^2=0,8002$) або нелеткого вуглецю ($R^2=0,8002$) у деревному вугіллі.

Бібліографічний список

1. Balaeva Y.S., Miroshnichenko D.V., Kaftan Y.S. Method for Calculating the Gross Calorific Value of coal on a moist Ash-free basis. *Solid Fuel Chemistry*. 2018. Vol. 52. P. 279–288.
2. Balaeva Y.S., Miroshnichenko D.V., Kaftan Y.S. Forecast of the Gross calorific value of coking coals. *Solid Fuel Chemistry*. 2017. Vol. 51. P. 141–146.
3. Bao Y.J., Li Z.H., Han X.G., Song G.B., Yang X.H., Lu H.Y. Plant calorific value and its bio-ecological attributes. *Chinese Journal of Ecology*. 2006. Vol. 25(9). P. 1095–1103.
4. Singh T., Kostecy M.M. Calorific value variations in components of 10 Canadian tree species. *Canadian Journal of Forest Research*. 1986. Vol. 16(6). P. 1378.
5. Demirbas A. Relationships between heating value and Lignin, Moisture, Ash and Extractive contents of biomass fuels. *Energy, Explorations and Exploitation*. 2002. Vol. 20(1). P.105–111.
6. Gaur S., Reed T.B. An atlas of thermal data for biomass and other fuels. NREL/TB-433-7965. National renewable Energy Laboratory. Golden. Colorado. USA. 1995.
7. Channival S.A., Parikh P.P. A Unified Correlation for Estimating HHV of Solid, Liquid and Gaseous Fuels. *Fuel*. 2001. Vol. 81. P. 1051–1063.
8. Yin C. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*. 2011. Vol. 90(3). P. 1128–1132.
9. Demirbas A., Demirbas A.H. Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. *Energy, Exploration and Exploitation*. 2004. Vol. 22(2). P. 135–143.
10. Jover J., Antal K., Zsembeli J., Blasko L., Tamas J. Assessment of gross calorific value of crop and bio-energy residues. *Research in Agricultural Engineering*. 2018. Vol. 64(3). P. 121–127.
11. Bychkov A.L., Denkin A.I., Tikhova V.D., Lomovsky O.I. Prediction of higher heating values of plant biomass from ultimate analysis data. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. Vol. 130(3). P. 1399–1405.
12. Рустамов Н.А., Зайцев С.И., Чернова Н.И. Биомасса – источник энергии. *Энергия*. 2005. № 6. С. 20–28.
13. White R.H. Effect of Lignin content and extractives on the higher heating value of wood. *Wood and Fiber Science*. 1987. Vol. 19(4). P. 446–452.
14. Pettersson F. Long-term growth effects following forest nitrogen fertilization in *Pinus sylvestris* and *Pices abies* stands in Sweden. *Scandinavian Journal of Forest Research*. 2004. Vol. 19(4). P. 339–347.
15. Akpınar A., Komurcu M.I., Kaukal M., Ozoker I.H., Kaygusuz K. Energy situation and renewables in Turkey and environmental effects of energy use. *Renewable Sustainable Energy Reviews*. 2008. Vol. 12(8). P. 2013–2039.
16. Database for the physico-chemical composition of (treated) lignocellulosic biomass, micro- and macroalgae, various feedstocks for biogas production and biochar // <https://phyllis.nl/>

DESIGN OF THE HEAT OF THE BURNING OF ROSLINNO SIROVIN TA WOODEN WOOGILL

Miroshnichenko D.V., Malik I.K.

1. Miroshnichenko Denis Viktorovich, head of the department of technology processing of oil, gas and solid fire, doctor of technical sciences, professor, NTU "KhPI", 61002, m. Kharkiv, vul. Kirpichova, 2, Ukraine, e-mail: dvmir79@gmail.com

2., Malik Ivan Kostyantynovich postgraduate student of the Department of Technologies for the Processing of Oil, Gas and Solid Fire, NTU "KhPI", 61002, m. Kharkiv, vul. Kirpichova, 2, Ukraine, e-mail: greenpower.ukr@gmail.com

The method of work was the establishment of an interrelationship between data on express analysis (water content, ash content, the presence of summer woods, instead of non-flying coal) and elemental (instead of coal, water, nitrogen, sulfur, sour) warehouse of various types of dewy wood and wood wood combustion, as well as influx of changes in the indicators of technical and elemental analyzes on the value of the main heat of combustion () of the remaining sparks. Mathematical fallows have been analyzed to predict the overall calorific value of woody syrovina and wood charcoal with high accuracy (coefficient of correlation to outweigh the value) on the basis of charcoal and sour, atomic spivvidnoshenie and kizh.vizh.

Key words: growing syrovina, biomass, village vugillya, elemental warehouse, signs of vigor, warmth of burning, mathematical fallows.

УДК 665.7.032.54

Використання вуглеводневих продуктів коксохімічного виробництва в якості з'в'язуючого для брикетування частини вугільної шихти або її компонентів.

О.Л. Борисенко¹, Ю.С. Кафтан², Н.А. Десна³, Соловйов Є.Л.⁴

1. Борисенко Олександр Людвікович, канд. техн. наук, с.н.с., заст. директора з наукової роботи та управління системою якості досліджень, Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна

e-mail: zd@ukhin.org.ua

2. Кафтан Юрій Степанович, канд. техн. наук, с.н.с., провідний наук. співр. УВ, Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна e-mail: yo@ukhin.org.ua

3. Десна Наталія Анатоліївна, канд. техн. наук, в.о. зам. зав. УВ, Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» 61023, м.

Харків, вул. Весніна, 7, Україна

e-mail: desnana@ukr.net

Показана можливість отримання брикетів з вугільних шихт і концентратів з використанням як сполучна кам'яновугільна смоли; суміші смоли з кислотою смолкою цеху уловлювання, полімерами бензолного відділення, смол та масел біохімустановки у співвідношенні 50:20:20:10; а також відходів із накопичувача та термопласту. Додавка відходів із накопичувача децю підвищує вміст сірки та вихід летких речовин із частково брикетованої шихти. До підвищення виходу летких речовин наводить також додавка термопласту. Відсутність помітних змін технологічних властивостей частково брикетованих шихт зумовлює позитивний вплив на їх коксування лише підвищення насипної щільності за рахунок присутності брикетів у шихті.

Ключові слова: коксохімічне виробництво, вуглеводневі продукти, термопласт, вугільні концентрати, вугільна шихта, брикетування, міцність брикетів, властивості частково брикетованих шихт.

В даний час починає відроджуватися інтерес до використання технології часткового брикетування шихти, що дозволяє або поліпшити характеристики металургійного коксу міцності, або кваліфіковано вирішити питання утилізації неліквідних продуктів коксохімічного виробництва. До вуглеводневих продуктів коксохімічного виробництва, які можуть бути використані в якості сполучного для брикетування, можуть бути віднесені кам'яновугільна смола, пек, фуси, кисла смола цехів уловлювання і ректифікації, полімери бензольного відділення, смоли та олії біохімічної установки, а також ряд малотон, утворюються при очищенні ємностей для зберігання смол та ін.

У зв'язку з тим, що ресурси сполучних, отриманих в результаті переробки нафти та її продуктів, практично відсутні в Україні, було прийнято рішення випробувати як добавку термопласт марки ЗСВ. Термопласт ЗСВ є водним розчином суміші натрієвих і поліалкеленоксидних похідних поліметиленафталін сульфокислот і похідних глікозидів. Він є сполучною добавкою при виробництві металургійних брикетів різного призначення і має ряд властивостей, які дають підставу вважати можливим його використання як добавка при брикетуванні [5].

Для отримання брикетів з вугільної шихти з використанням коксохімічного зв'язуючого як останній використовувалися продукти такі як смола до/в, ПБО, КСУ смоли та олії, БХУ, відходи з накопичувача, термопласт. Зазначені добавки були проаналізовані за найбільш важливими фізикохімічними показниками, що впливають на міцність вугільних брикетів та технологічні параметри процесу коксування, а саме: масова частка води, водорозчинних сполук (ВРС), сірки та іонів натрію, вихід летких речовин, кислотність, зольність, рН водний, в'язкість умовна.

З урахуванням результатів дослідження, як сполучний для отримання вугільних брикетів використовували по черзі 4 продукти: - Кам'яновугільна смола (КУС); - Відходи з накопичувача; - суміш, що складається з, % за масою: КУС - 50; ПБО – 20; КСУ – 20; смол та олій БХУ – 10; - Термопласт. Зміст добавки КУС у частині шихти, що брикетується, було прийнято на рівні 5 %, а трьох інших добавок – 8 %. Брикетування піддавали 20% вугільної шихти. Вугільну шихту або суміш окремих компонентів, що входять до шихти, подрібнювали до вмісту класу 3-0 мм, що дорівнює 80 %. Потім шихту або суміш окремих компонентів розстиляли на деко тонким шаром і наносили сполучне методом розпилювання, після чого перетирали вугільний матеріал з сполучною для рівномірного розподілу останнього в об'ємі проби. Отриману обмаслену шихту або суміш вугілля брикетували на лабораторному пресі при тиску 20 МПа. На жаль, підвищити тиск пресування понад 20 МПа на лабораторному пресі неможливо. У зв'язку з цим була відсутня можливість підвищити у разі потреби міцність одержуваних брикетів. Отримані брикети мали діаметр 50 мм, а висота становила 10 мм. Разова завантаження в прес-

форму дорівнювала 20 г. Таким чином, щільність брикетів склала 1019 кг/м³. При застосуванні методу брикетування було використано два різні підходи. Перший - брикетування 20% загальної шихти, змішання отриманих брикетів з рештою шихти та коксування цієї суміші. Другий - брикетування 20% малометаморфізованих і слабоспікання вугілля високої стадії метаморфізму, що входять до складу загальної шихти, змішання брикетів з частиною компонентів шихти, що залишилася, і коксування цієї суміші. Порівняно невисока (20 %) кількість вугільного матеріалу, що йде на брикетування, зумовлена дуже обмеженою кількістю вуглеводневих відходів коксохімічного виробництва.

Таким чином, для отримання високоякісного металургійного коксу з дослідних шихт необхідні додаткові технологічні прийоми підготовки до коксування. У зв'язку з цим використання методу часткового брикетування шихт зі сполучною, як показали проведені раніше дослідження, має сприяти поліпшенню міцності одержуваного коксу по дроблення та стирання.

З урахуванням наведених вище даних про властивості шихти та брикетів із шихти з вуглеводневими добавками були розраховані показники технологічних властивостей суміші, що включає 80% дослідних шихт та 20% вугільних брикетів із цих шихт. Аналізуючи отримані дані, можна назвати, що показники технологічних властивостей частково брикетованих шихт мало змінилися порівняно з вихідними шихтами. Можна відзначити при цьому, що у шихтах з брикетами дещо зріс вихід летких речовин на величину від 0,3 до 0,9% залежно від використаної добавки. Крім того, у варіантах шихт з використанням як добавки відходів із накопичувача, вміст сірки зріс на 0,13%.

Проведені дослідження показали можливість отримання брикетів з концентратів і вугільних шихт з використанням вуглеводневмісних продуктів коксохімічного виробництва та термопласту як сполучного. При тиску пресування 20 МПа були отримані брикети щільністю 1019 кг/м³.

Міцність одержаних брикетів на скидання невисока. Брикети зберігають свою форму та розміри лише після одного-двох скидань з висоти 1,5 м. Надалі при скиданні вони утворюють брикетну крихту. На нашу думку, брикети відразу після отримання повинні вантажитися на стрічку подачі шихти на вежу з мінімальною кількістю навантажень для забезпечення їх максимальної безпеки.

Використання в якості сполучного смоли або суміші смоли, полімерів бензольного відділення, кислотої смолки і смол і масел біохімустановки практично не змінює зольність і вміст загальної сірки частково брикетованих шихт порівняно з вихідними. У той же час добавки відходів із накопичувача та термопласту підвищують вміст сірки та вихід летких речовин із частково брикетованої шихти. Товщина пластичного шару шихт трохи підвищується при додаванні вуглеводневих добавок КУС та суміші КУС, ПБО, КСУ та СМБХУ. У той же час добавки відходів із накопичувача та термопласту знижують товщину пластичного шару дослідних шихт на незначну величину 1-2 мм.

Виявлені відмінності технологічних властивостей частково брикетованих шихт, порівняно з вихідними, невеликі. На кінцевий результат при коксуванні частково брикетованих шихт вирішальний вплив матимуть підвищення

насищеної маси шихти за рахунок використання брикетів та покращення контактів деструктуючих зерен вугілля.

Бібліографічний список

1. Васючков Е.И. Исследование возможности использования отходов коксохимического производства в шихте для коксования / Е.И. Васючков, В.Д. Музычук, Л.А. Журавлева [и др.] // Кокс и химия. – 1985. – № 11. – С. 16-18.
2. Браун Н.В. О возможности использования отходов коксохимического производства в качестве связующего при брикетировании угольной шихты / Н.В. Браун, И.М. Глущенко, Н.И. Панченко, А.Ю. Ивченко // Кокс и химия. – 1986. – № 5. – С. 16-19.
3. Крышень И.Г. Использование установки частичного брикетирования шихты для утилизации отходов коксохимического и прокатного производств / И.Г. Крышень, Э.И. Торяник, А.Г. Старовойт, И.З. Шатоха // Кокс и химия. – 1996. – № 5. – С. 25-27.
4. 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 [и др.] // Углекислотный журнал. – 2012. – № 5- 6. – с. 71-79.
5. Кийк А.А. Внедрение полимерных связующих в производство металлургических брикетов / А.А. Кийк, С.В. Маркова, И.В. Кормина // Вісник НТУ «ХП». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2013. – № 57 (1030). – С. 31-37.

Use of hydrocarbon products of coke production as a binder for briquetting part of the coal charge or its components.

O.L. Borysenko¹, Yu.S. Kaftan², N.A. Gum³

1. Borysenko Oleksandr Ludvikovich, candidate technical Science, S.N.S., Deputy. Director of Scientific Work and Research Quality System Management, State Enterprise "Ukrainian State Research Coal Chemical Institute (UKHIN)" 61023, Kharkiv, str. Vesnina, 7, Ukraine

e-mail: zd@ukhin.org.ua

2. Yuriy Stepanovych Kaftan, candidate technical Science, S.N.S., leading science. co. State Enterprise "Ukrainian State Scientific and Research Coal Chemical Institute (UKHIN)" 61023, Kharkiv, st. Vesnina, 7, Ukraine e-mail: yo@ukhin.org.ua

3. Desna Nataliya Anatoliivna, candidate technical of Science, Acting deputy chief State Enterprise "Ukrainian State Scientific and Research Coal Chemical Institute (UKHIN)" 61023, Kharkiv, st. Vesnina, 7, Ukraine

e-mail: desnana@ukr.net

The possibility of obtaining briquettes from coal charges and concentrates using coal tar as a binder is shown; mixture of resin with acid resin of the trapping workshop, polymers of the benzene department, resins and oils of the biochemical plant in a ratio of 50:20:20:10; as well as waste from storage and thermoplastic. The addition of waste from the accumulator slightly increases the sulfur content and the yield of volatile substances from the partially briquetted charge. The addition of thermoplastic also leads to an increase in the yield of volatile substances. The absence of noticeable changes in the technological properties of partially briquetted charges causes a positive

effect on their coking only by the increase in bulk density due to the presence of briquettes in the charge.

Key words: coke production, hydrocarbon products, thermoplastic, coal concentrates, coal charge, briquetting, strength of briquettes, properties of partially briquetted charges.

УДК 669.014,84:662.8

Коксування трамбованих вугільних шихт. Вихід хімічних продуктів

Мукіна Н.В.¹, Мірошніченко Д.В.²

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
61002, м. Харків, вул. Кирпичева, 2, Україна*

1. Мукина Наталья Владимировна, начальник технического отдела, коксохимическое производство ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», Украина, 50095, г. Кривой Рог, ул. Криворожстали, 1, email: Natalia.Mukina@arcelormittal.com

2 Мірошніченко Денис Вікторович, завідувач кафедри Технології переробки нафти, газу та твердого палива, доктор технічних наук, професор, e-mail: dvmir79@gmail.com

Враховуючи можливе окислення вугільної сировини, а також неможливість прогнозувати вихід аміаку та сірководню за величиною виходу летких речовин, були розроблені математичні залежності, що описують вихід усіх основних хімічних продуктів коксування за даними елементного складу вихідних трамбованих вугільних шихт.

Встановлено, що з підвищенням вмісту газового вугілля (виходу летких речовин) у трамбованих вугільних шихтах знижується вихід коксу, а також підвищується вихід смоли, бензолу, вуглекислого газу, пірогенетичної вологи та коксового газу.

Ключові слова: *вугільна шихта, трамбування, вихід хімічних продуктів коксування, математичні рівняння*

Вихід та якість основних видів коксохімічної продукції є одними з найважливіших факторів, що визначають техніко-економічні показники роботи коксохімічного виробництва. Аналіз літературних джерел показав, що розробці методів прогнозування виходу коксу та основних хімічних продуктів коксування приділяється велика увага [1-4].

Останнім часом прогноз виходу коксу та основних хімічних продуктів коксування ускладнився внаслідок істотних змін складу вугільних шихт, що відбулися останнім часом, зумовлених все більшою участю у сировинній базі коксохімічних заводів України імпортного вугілля. Багато хто з завезених в Україну вугілля неоднорідний за петрографічним складом, внаслідок чого відрізняється від донецького вугілля технологічними властивостями, елементним складом та особливостями поведінки при коксуванні [5,6].

Дані елементного складу досліджених вугільних проб підтвердило відоме положення, що з підвищенням ступеня метаморфізму (виражене зниженням виходу летких речовин) відбувається збільшення вмісту вуглецю, а також зменшення вмісту водню та кисню. Вміст азоту та сірки практично не змінюється.

Слід зазначити, що з загальної кореляції змісту елементів із зміною стадії метаморфізму, що характеризується виходом летких речовин, є точка, нехарактерна загальної залежності. При більш детальному аналізі цієї проби

спливає дещо підвищене значення аналітичної вологи (2,7 %), що може свідчити про її окислення [7].

Проведене визначення ступеня окиснення за ДСТУ 7611:2014 [21] підтвердило, що ця проба частково окислена ($\Delta t=8$ оС). Це зумовило підвищений вміст кисню (9,05%) у цій пробі за загального зниження рівня вуглецю і водню.

Враховуючи наявну окислену пробу вугілля, а також неможливість прогнозувати вихід аміаку та сірководню за величиною виходу летких речовин, були розроблені математичні рівняння, що описують вихід ГПК за даними елементного складу вихідного вугілля. Розроблені математичні рівняння, а також показники детермінації (R2) та стандартної помилки (SE) представлені у табл.

№	Вид рівняння	Статистичні показники	
		R ² , %	SE, %
(1)	$\text{Кокс} = 50,403 + 0,709 \cdot C^{daf} - 6,301 \cdot H^{daf} + 0,058 \cdot O_d^{daf}$	83,3(82,7)	1,236
(2)	$\text{Смола} = 10,020 - 0,193 \cdot C^{daf} + 2,019 \cdot H^{daf} - 0,146 \cdot O_d^{daf}$	85,0 (74,5)	0,286
(3)	$C_6H_6 + C_mH_n = 8,141 - 0,115 \cdot C^{daf} + 0,701 \cdot H^{daf} - 0,088 \cdot O_d^{daf}$	84,2 (79,8)	0,139
(4)	$CO_2 = 8,050 - 0,104 \cdot C^{daf} + 0,284 \cdot H^{daf} + 0,027 \cdot O_d^{daf}$	92,6 (64,0)	0,071
(5)	$H_2O = 16,244 - 0,189 \cdot C^{daf} + 0,616 \cdot H^{daf} + 0,053 \cdot O_d^{daf}$	92,4 (68,2)	0,136
(6)	$\text{Газ} = 16,030 + 0,126 \cdot C^{daf} + 2,875 \cdot H^{daf} + 0,323 \cdot O_d^{daf}$	46,2 (44,0)	0,711
(7)	$NH_3 = 0,130 + 0,076 \cdot N^{daf}$	44,1 (-)	0,057
(8)	$H_2S = 0,325 - 0,020 \cdot S_f^d$	94,6 (-)	0,068

З підвищенням ступеня метаморфізму відбувається зростання виходу коксу з одночасним зниженням виходу смоли, сирого бензолу, вуглекислого газу, пірогенетичної вологи та газу.

Встановлено, що з підвищенням вмісту газового вугілля (виходу летких речовин) у трамбованих вугільних шихтах знижується вихід коксу, а також підвищується вихід смоли, бензолу, вуглекислого газу, пірогенетичної вологи та коксового газу.

Доведено, що вихід основних хімічних продуктів коксування підпорядковується правилу адитивності і, отже, може бути розрахований загалом підприємства з урахуванням показників якості та відсоткової участі насипних і трамбованих вугільних шихт.

Бібліографічний список

1. Sciazko M., Mertas B., Kosyrzyk L., Sobolewski A. A predictive model for coal coking based on product yield and energy balance // Energies. 2020. Vol. 13 (18). 4953.

2. Golovko M.B., Drozdник I.D., Miroschnichenko D.V., Kaftan Y.S. Predicting the yield of coking byproducts on the basis of elementary and petrographic analysis of the coal batch // Coke and Chemistry. 2012. Vol. 55 (6). P. 204–214.

3. Miroshnichenko D.V., Golovko M.B. Predicting the yield of coke and its byproducts on the basis of elementary and petrographic analysis // *Coke and Chemistry*. 2014. Vol. 57 (3). P. 117–128.

4. Golovko M.B., Miroshnichenko D.V., Kaftan Y.S. Predicting the coke yield and basic coking byproducts: An analytic review // *Coke and Chemistry*. 2011. Vol. 54 (9). P. 331–338.

5. Романюк И.В., Сикан И.И., Мукина Н.В., Селин С.С., Дроздник И.Д., Мирошниченко Д.В. Особенности формирования и перспективы развития угольной сырьевой базы коксохимического производства КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» // *Углекимический журнал*. 2016. №3. С.12–17.

6. Попов Е.С., Гаврилюк В.И., Мукина Н.В., Ковалев Е.Т., Дроздник И.Д., Бидоленко Н.Б. Межбассейновая сырьевая база коксохимического производства Украины: проблемы формирования шихт, их подготовки и коксования // *Углекимический журнал*. 2018. №5. С.3–7.

7. Desna N.A., Miroshnichenko D.V. Oxidized coal in coking: A review // *Coke and Chemistry*. 2011. Vol. 54 (5). P. 139–146.

Coking of rammed coal charges. Yield of by-products

Natalya Mukina, head of the technical department, coke-chemical production PJSC ArcelorMittal Kryvyi Rih, Denis Miroshnychenko, Head of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, Doctor of Technical Sciences, Professor,

Taking into account the possible oxidation of coal raw materials, as well as the impossibility of predicting the yield of ammonia and hydrogen sulfide by the value of the yield of volatile substances, mathematical relationships have been developed that describe the yield of all the main chemical products of coking according to the elemental composition of the initial compacted coal charges.

It was found that with an increase in the content of gaseous coals (the yield of volatile substances) in the rammed coal charges, the yield of coke decreases, and the yield of tar, benzene, carbon dioxide, pyrogenetic moisture and coke oven gas also increases.

Key words: coal charge, compaction, yield of coking chemical products, mathematical equations

УДК 577.352.2

Дослідження смарт біологічно активних полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів, модифікованих гуміновими кислотами

К.О. Лебедева¹, Г.М. Черкашина², А.А. Воронкін³, Д.О. Савченко⁴

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61000, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

¹ Лебедева Катерина Олександрівна, аспірантка кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: oazis.ruk@gmail.com

² Черкашина Ганна Миколаївна, канд. техн. наук, проф., завідувач кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: annikcherkashina@gmail.com

³ Воронкін Андрій Анатолійович, доктор філософії, асистент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: andriivoronkin@gmail.com

⁴ Савченко Дмитро Олександрович, студент кафедри Технології жирів та продуктів бродіння, e-mail: dmitriy.savchenko2002@gmail.com

В даній роботі освітлені структура, властивості та окремі застосування гідрогелів у косметичці. Також наведено докладні приклади з наукової літератури. Детально представлені найбільш поширені біополімери, які використовуються в косметичці, а також питання, пов'язані з доглядом за шкірою та кондиціонуванням волосся. Охарактеризовано гідрогелі на основі колагену, хітозану, гіалуронової кислоти та інших полісахаридів. Показано нові напрямки отримання гідрогелів на основі біополімерних сумішей, а також бігелів. Крім того, згадується використання біополімерних гідрогелів для капсулювання. Було виготовлено полімерні трансдермальні гідрогелеві патчі, використовуючи техніку мікроформування, де 3D-принтер SLA використовувався для друку майстер-форми. Виконано моделювання форми у Autodesk Fusion 360. Показано, що застосування нових смарт біологічно активних полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів на основі желатину, гідроксипропілметилцелюлози та альгілату натрію, модифікованих гуміновими кислотами, дозволяє поліпшити волого-ліпідний баланс шкіри.

Ключові слова: гумінові кислоти, смарт, біологічно активні, полімерні, гідро гелеві, трансдермальні матеріали

Дуже важливе значення на сьогодні мають екологічно безпечні біополімерні системи трансдермальної доставки ліків та біологічно активних речовин за допомогою гідрогелевих полімерних композицій, наприклад, системи трансдермального масопереносу цитостатика через частково пошкоджену шкіру при накладенні аплікації з гідрогелем (нанесеним на текстильну основу, плівку) на область максимально близьку до ураженої тканини (шкіра, молочна залоза і т.д.). Будучи технологією, що забезпечує максимальну концентрацію ліків та біологічно активних речовин у зоні аплікації, системи трансдермальної доставки передбачають імпрегнування (введення) препарату в гель полімеру.

Надсучасним представником екологічно безпечних біологічно-активних біополімерних трансдермальних систем доставки речовин є патчі та пластирі, які містять мікроголки мікронного розміру. Основним завданням систем трансдермальних мікроголок патчів та пластирів є створення мікроскопічних отворів та перенесення молекул у глибші шари шкіри, при цьому одна з найчастіше використовуваних стратегій є «poke and release».

Було виготовлено полімерні трансдермальні гідрогелеві патчі, використовуючи техніку мікроформування, де 3D-принтер SLA використовувався для друку майстер-форми. Виконано моделювання форми у Autodesk Fusion 360. Показано, що застосування нових смарт біологічно активних полімерних гідрогелевих трансдермальних матеріалів на основі желатину, гідроксипропілметилцелюлози та альгілату натрію, модифікованих гуміновими кислотами, дозволяє поліпшити волого-ліпідний баланс шкіри.

Study of smart biologically active polymer hydrogel transdermal materials modified with humic acids

K.O. Lebedeva, , G.M. Cherkashina, PhD in technical sciences, A.A. Voronkin, PhD in technical sciences, D.O. Savchenko (NTU «KhPI»)

In this work, the structure, properties, and individual applications of hydrogels in cosmetics are explained. Detailed examples from scientific literature are also given. The most common biopolymers used in cosmetics are presented in detail, as well as issues related to skin care and hair conditioning. Hydrogels based on collagen, chitosan, hyaluronic acid and other polysaccharides are characterized. New directions for obtaining hydrogels based on biopolymer mixtures, as well as bigels, are shown. In addition, the use of biopolymer hydrogels for encapsulation is mentioned. Polymeric transdermal hydrogel patches were fabricated using a micromolding technique where an SLA 3D printer was used to print the master mold. Shape modeling was performed in Autodesk Fusion 360. It was shown that the use of new smart bioactive polymer hydrogel transdermal materials based on gelatin, hydroxypropylmethylcellulose and sodium alginate, modified with humic acids, improves the moisture-lipid balance of the skin.

Key words: *humic acids, smart, biologically active, polymer, hydrogel, transdermal materials*

УДК 577.352.2

Вплив тривалості електрохімічного синтезу на вихід хелатних сполук гумінових кислот з металом

Руднєва К.Є., Сінкевич І.В

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
ІРуднєва Катерина Євгенівна аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та
твердого палива., старший судовий експерт ННЦ «ІСЕ» ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса» e-mail:
rudneva770@ukr.net*

*Сінкевич Ірина Валеріївна професор кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого
палива. e-mail: ivsaaam@gmail.com*

*Встановлено залежність утворення хелатних сполук заліза з гуміновими кислотами
від
тривалості електрохімічного синтезу. Показано, що зі збільшенням тривалості
електрохімічного синтезу відбувається насичення екстракту гумінових кислот іонами
заліза з подальшим утворенням осаду.*

*Ключові слова: торф, гумінові кислоти, залізо, хелатні сполуки, електрохімічний
синтез.*

Основними носіями біологічної активності у торфі є гумінові кислоти. В даний час спостерігається зростання числа досліджень в галузі хімії гумінових кислот. Це пояснюється можливістю їх застосування в багатьох сферах діяльності людини, зокрема це пов'язано зі здатністю гумінових кислот утворювати хелатні сполуки з металами. У хелатних сполуках, які називають комплексними сполуками, гумінові кислоти несуть функцію комплексоутворювача. Вони використовуються для доставки мікроелементів в органічній формі до клітин тканин рослин і тварин, що збільшує їх засвоюваність живими організмами. На цьому засноване застосування хелатних сполук гумінових у тваринництві, рослинництві як детоксикуючого агента на забруднених ґрунтах. Крім гумінових кислот як комплексоутворювач застосовують і інші речовини. Однак, при комплексній переробці торфу з одночасним отриманням інших корисних продуктів синтез хелатних сполук гумінових кислот найбільш економічно вигідний.

Основним способом отримання хелатних сполук є хімічний спосіб, оскільки він найпростіший у виконанні та можливий для реалізації на невеликих підприємствах.

Хімічний спосіб здійснюється, як правило, механічним змішуванням солей мікроелементів із торфом або його екстрактом. При цьому можна відзначити низку недоліків отримання хелатних сполук цим способом. Хімічний спосіб не дозволяє отримувати чисті хелатні сполуки через присутність надлишку солей, що не вступили в реакцію. Присутність домішок може бути несприятливим фактором при застосуванні хелатовмісних продуктів. Також легко здійсненні процеси хімічного синтезу в невеликих обсягах, при укрупненні виробництва стають високо енерговитратними та екологічно небезпечними.

Електрохімічний спосіб отримання хелатних сполук гумінових кислот має низку переваг у порівнянні з хімічним способом. Реалізація електрохімічного способу практично не вимагає високих концентрацій лугів і кислот, що знижує навантаження на довкілля. Сутність способу отримання полягає в дифузії з електродів іонів заліза екстракт гумінових кислот під впливом електричного поля. При електрохімічному способі одержання речовин їх вихід залежить від фізико-хімічних параметрів та тривалості процесу. Раніше авторами проводилося дослідження утворення хелатних сполук гумінових кислот, залежно від сили струму при електрохімічному синтезі. Встановлено, що кількість хелатних сполук збільшується із підвищенням сили струму до певного значення, яке взаємопов'язане із вмістом гумінових кислот в екстракті.

На графіку, що відображає зміни вмісту заліза в гумінових кислотах, залежно від тривалості електрохімічного синтезу (рис.1), по досягненню 5 годин електрохімічного синтезу з'являється точка перегину, після якої графік набуває пологої форми, що може свідчити про насичення розчину гумінових кислот залізом.

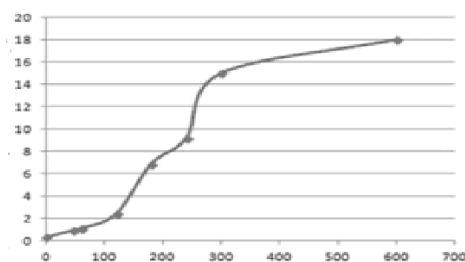


Рис. 1 – Залежність вмісту заліза у гумінових кислотах залежно від тривалості електролізу

Дослідження вмісту загального заліза в осаді, що утворилося, показало що, непромитий осад містив 13,49 мг/г заліза. Екстракт, що залишився після відділення осаду, містив 0,3 мкг/л заліза, що відповідає початковому вмісту заліза в екстракті торфу до початку електролізної обробки. Осад промитий дистильованою водою містив 13,2 мкг/г заліза. Вміст заліза у промивній воді – 0,43 мкг/л.

З отриманих даних можна зробити висновок, що з початком утворення осаду в екстракті знижується вміст заліза в розчиненій формі. Слід зазначити, що утворення осаду гумінових кислот із залізом у результаті електрохімічної

обробки не можна назвати негативним явищем. З опадів можливе отримання порошкоподібних продуктів, які можна використовувати як суху кормову добавку для тварин. Хелатні сполуки гумінових кислот із залізом у рідкій формі доцільніше застосовувати для обробки ґрунтів та посівного матеріалу у сільському господарстві.

Встановлено залежність утворення хелатних сполук заліза із гуміновими кислотами від тривалості електрохімічного синтезу.

Показано, що при збільшенні тривалості електрохімічного синтезу відбувається насичення екстракту гумінових кислот іонами заліза з подальшим утворенням осаду та збільшенням виходу.

The influence of the duration of electrochemical synthesis on the yield of chelate compounds of humic acids with metal

Rudnieva K.E., PhD student, Sinkevych I.V., PhD in technical sciences

It has been defined the relation between synthesis of chelate compounds of humic acids with iron ions and duration of the synthesis. It has been shown that humic acid extract is saturated by iron ions with following precipitation, when the time of electrochemical synthesis is increase.

Key words: peat, humic acids, iron, chelate compounds, electrochemical synthesis

УДК 622.273:622.7

Перспективи комплексного освоєння родовищ бурого вугілля України з метою отримання буровугільного воску

О.О. Шустов¹, О.П. Белов², А.А. Адамчук¹

¹ Національний технічний університет «Дніпровська політехніка (НТУ ДП)», 49005, м. Дніпро, просп. Д.Яворницького, 19, Україна

² ПрАТ «Техенерго», 79000, м. Львів, просп. Шевченко, 21, Україна

¹ Шустов Олександр Олександрович, канд. техн. наук, доц., доцент кафедри відкритих гірничих робіт, e-mail: shustov.o.o@nmu.one

² Белов Олександр Павлович, головний спеціаліст, e-mail: al.p.belov@gmail.com

¹ Адамчук Андрій Андрійович, канд. техн. наук, доцент кафедри відкритих гірничих робіт, e-mail: adamchuk.a.a@nmu.one

Проаналізовано якісні характеристики бурого вугілля України. Представлені технологічні рішення щодо гірничого хіміко-технологічного комплексу підприємств з отримання буровугільного воску. Наведені пропозиції щодо комплексного освоєння бурого вугілля та перспективи відновлення його видобування відкритим способом. Виконано попередню техніко-економічну оцінку привабливості проєкту з комплексного використання буровугільних ресурсів на основі порівняння отримання монтан-воску за етапами розвитку технологій непаливного використання бурого вугілля.

Ключові слова: буре вугілля, відкрита розробка родовищ, викопне паливо, комплексне освоєння, бітум, гірський віск, буровугільний віск, непаливна переробка вугілля.

Вступ. Надра України містять значні поклади бурого вугілля, які залягають близько до поверхні. Відносно невелика глибина залягання (середня

70–90 м) обумовлює його видобування найбільш економічно вигідним способом – відкритими гірничими роботами (розрізами) [1]. Буре вугілля, у порівнянні з кам'яним, відноситься до молодого типу твердої горючої корисними копалини з відрізними від кам'яного вугілля технічними показниками та технологічними властивостями. Відомо, що у бурому вугіллі Дніпробасу містяться так звані бітуми, котрі є компонентом даного типу викопного палива. Бітум бурого вугілля, що вилучається органічним розчинником при атмосферному тиску (Бітум А), на ринку хімічних продуктів, завдяки наявності корисних властивостей, має назву буровугільний чи гірський віск (від німецького Montanwachs).

Проблематика дослідження. Станом на 2023 р. перспективні родовища Дніпробасу не розробляються, а частина їх знаходяться в стадії пошуку і детальної розвідки [2]. Критерієм економічної доцільності видобування корисної копалини відкритим способом є граничний коефіцієнт розкриву [3]. Він показує, при якому об'ємі екскавації гірничої маси тонна собівартості видобутку сировини буде дорівнювати або нижчою ніж її комерційна вартість на ринку. Одним з напрямків покращення економіки гірничого підприємства, залучення до видобутку супутніх корисних копалин (вуглистих глин, пісковиків, глин, суглинків) [4]. Другим напрямком, що позитивно впливає на ціну видобутого вугілля, а звісно і на валовий дохід від видобутку основної корисної копалини, є можливий напрямок переробки сировини. Отже, варто розглядати вартість бурого вугілля не тільки з точки зору фізичної маси, а й отримання корисних речовин з органічної маси. Врахування у вартості вугілля інших корисних компонентів можливо через селективний видобуток. Зростання доходу від реалізації як бурого вугілля так і супутніх корисних копалин безумовно сприятиме покращенню економіки гірничого підприємства та прямо впливатиме на доцільність експлуатації родовища.

Тому **метою дослідження** є розробка пропозицій з видобування та комплексного освоєння буровугільних ресурсів України. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити **задачу**, яка полягає у попередній техніко-економічній оцінці запропонованих технологічних рішень з комплексного освоєння покладів бурого вугілля та супутніх корисних копалин (речовин), для забезпечення якісною сировинною базою майбутніх підприємств непальної переробки бурого вугілля.

Аналіз якісних характеристик бурого вугілля України.

Українське буре вугілля, марки Б-1, є типовим представником твердого палива низького рангу та характеризується такими показниками: висока природна вологість (W_r) у межах 45-65%, у середньому 55-58%; зольність (A_d) від 8 до 45%, у середньому 15-25%; високий вихід летких речовин (V_{daf}), від 60 до 72%; високий вміст сірки (S_d) від 2 до 4,8%; вміст вуглецю (C_{daf}) у середньому 65-70%; водню (H_{daf}) - 5,3-6,6%; низька теплотворна здатність на робочу масу (Q_r) 1800-2200 ккал/кг; вміст гумінових кислот (H_{daf}) - 55-75%; вміст бітуму (B_d) у вугіллі окремих родовищ досягає 10,4% і більше; вихід смоли напівкоксування - до 23% [5].

Широкий діапазон технічних показників та вмісту хімічних елементів у бурому вугіллі вказує, що воно неоднорідне у своїй масі і має складний генезис. Українське буре вугілля, в силу процесів вугленакопичення, відноситься до так званого м'якого землистого бурого вугілля і поділяється на два класи: гумітові та гуміто-ліптобіолітові. Гумітове вугілля поділяються на чотири групи: щільні, землисті, лігнітові та зольні різновиди. Гуміто-ліптобіолітові поділяються тільки на землисті та щільні. Землисті та щільні види вугілля класу "гуміти" складаються головним чином з мікрокомпонентів групи вітриніту (близько 75%). Вміст мікрокомпонентів інших груп відзначено в значно менших кількостях, ліптиніту до 20%, а фюзиніту – до 4 %. У гуміто-ліптобіолітовому класі вміст мікрокомпонентів групи ліптиніту вже до 40%, фюзиніту – сліди чи відсутність, а решта – група вітриніту [5].

Різний петрографічний склад вугілля показує на її відмінності у груповому складі, тобто поділу складних гетеромолекулярних речовин на групи, що мають однакові властивості по відношенню до дії органічних розчинників, лугів, неорганічних кислот та ряду інших реагентів.

Так, гуміто-ліптобіолітове вугілля мають підвищений вихід бітуму, який виділяється при екстракції органічним розчинником. Деякі зразки вугілля Дніпробасу показували вихід «Бітуму А» 15% і більше. При цьому вміст смол у бітумі становить 15-25%. Цей параметр вказує на необхідність промислового застосування цього вугілля як сировини для отримання буровугільного воску. Інші зразки гумітового вугілля, показують вміст гумінових кислот до 80% на органічну масу, що наближає буре вугілля до такого різновиду як леонардит (природний окислений лігніт) [5].

Високий рівень кореляції дає можливість складання більш точної картини придатності бурого вугілля до екстракційної переробки та можливість його селективного видобутку відкритим способом у необхідних обсягах.

Варто відзначити, виходячи з існуючих залежностей, вмісту бітуму в бурому вугіллі та умов вугленакопичення, бітумвміщуюче вугілля розподіляється нерівномірно в шарах. Геологічні дослідження та практика роботи "Олександріявугілля" та Семенівського заводу гірського воску (СЗГВ) показали, що з одного і того ж родовища (гірничого підприємства) може бути видобуто буре вугілля з широким діапазоном вмісту бітуму. Спостерігається, що в одному пласті вугілля вміст бітуму змінюється як за глибиною, так і простяганням пласта [5].

Дослідження щодо прямої залежності від глибини пласта чи простягання не виявлено, що свідчить про труднощі видобутку підземним способом кондиційного вугілля у промисловому масштабі. Тим не менш, чітко простежується залежність від петрографічних особливостей та технологічних параметрів вугілля. Наприклад, простежується пряма залежність від виходу летких речовин [5].

Огляд технологічних рішень щодо гірничого хіміко-технологічного комплексу підприємств з отримання буровугільного воску.

Відомо, що отримання буровугільного воску є складним дифузійно-масообмінним процесом, на який впливає ряд факторів: 1. Фізичні – розмір

зерен та вологість; 2. Фізико-хімічні та хімічні – вік вугілля, природа розчинника, попередня хімічна та термічна підготовка вугілля; 3. Технологічні – час екстрагування, температура процесу, тиск, співвідношення фаз, тип екстракційного апарату.

Всі ці чинники напряму впливають на техніко-економічні показники підприємства з отримання воску. Тим не менш, рівень наявності бітуму у вхідній сировині має загальний пріоритет. Наприклад, у Німеччині, з початку розвитку вуглепереробних підприємств з отримання монтан-воску, на межі XIX-XX сторіч, прийнятним до переробки вважалося вугілля з вмістом від 15 до 18%. З часом, по мірі погашення запасів бурого вугілля та збільшення об'ємів видобутку воску, до переробки вже приймали сировину з вмістом до 15%, для чого вдосконалювались технології екстракційної переробки. Таким чином, за більш ніж 100 років історії виробництва монтан-воску, в Німеччині, як у країні родоначальника даної переробки вугілля, можна виділити три етапи технологічного вдосконалення.

1-й (до 1933-44 року) – екстракція монтан-воску в апаратах періодичної дії системи Хайманна.

2-й - (до 1995 року) - застосування апаратів (технологічних ланцюжків) безперервної дії системи Karl Gries.

3-й - (до теперішнього часу) – застосування протиточного стрічкового екстрактора продуктивністю близько 1000 тон на добу.

Зараз, в Німеччині, на рівні дослідно-промислового обладнання, розробляється нова технологічна лінія, яка дозволяє ефективно переробляти буре вугілля з вмістом бітуму значно менше 8%.

Не винятком аналогічні питання про наявність бітумвміщуючого вугілля з високим вмістом монтан-воску були і у інших країнах таких як: США, Чехія, Китай. У останній, взагалі, до переробки застосовують буре вугілля з вмістом бітуму 5-5,5%.

В Україні (м. Олександрії) виробництво монтан-воску було розпочато ще у 30-х роках минулого сторіччя як цеху при брикетній фабриці. Другий, більш сучасний та продуктивний СЗГВ функціонував з 1959 року до початку 21 століття. Фактично, СЗГВ був копією німецької технології 2-го етапу розвитку, оскільки його було споруджено на базі демонтованого обладнання заводу фірми Riebeck'schen Montanwerke AG (Німеччина). СЗГВ було введено в експлуатацію продуктивністю 5000 тонн монтан-воску на рік. Однак, за весь час роботи, максимальна продуктивність підприємства становила 2475,6 тон в 1971 році, а у останні десятиріччя стабільної роботи - не вище 1650 тонн на рік. Причиною такого стану стало, як помилки у проектуванні підприємства так і при обрахунку і обранні сировинної бази. Так, замість поставки на завод вугілля з вмістом бітуму 12-15%, гірничі підприємства “Олександріявугілля” постачали сировину з вмістом менше 8%, а наміри селективної виїмки бітумвміщуючого вугілля, по причинам технічного характеру, майже не здійснювались. Низька продуктивність СЗГВ та, як наслідок, економічна неефективність, плюс фактори фізичного зносу обладнання і призвели до банкрутства єдиного на теренах колишнього союзу унікального підприємства.

Не дивлячись на наявність великої кількості високоякісного бітумвміщуючого вугілля, неодноразові наміри щодо збільшення продуктивності Семенівського заводу чи будівництва нового, як у радянські часи, так і в новий час, залишилися без впровадження.

Технологічні рішення щодо розробки буровугільних покладів відкритим способом.

Враховуючи досвід відкритої розробки, в основу дослідження закладено підхід, що роздільна (селективна) розробка складноструктурних буровугільних родовищ з м'якими породами може бути реалізована на мінімально необхідному рівні при поетапному відпрацюванні покладів [2]. Як основний варіант може розглядатись схема видобутку з використанням обладнання у складі компактних роторних або ланцюгових екскаваторів та стрічкових конвеєрів з організацією проміжних складів розроблюваних порід чи, у разі потреби, техногенних родовищ для використання у майбутньому. При розробленні технології ведення гірничих робіт та видобутку твердих корисних копалин слід врахувати технічні рішення щодо використання водних ресурсів, визначення рівня хімічного та механічного забруднення, проведення техніко-економічної оцінки можливих варіантів та надання пропозицій щодо найбільш раціонального використання підземних вод.

Пропозиції з комплексного освоєння буровугільних родовищ.

Існуючі технології переробки бурого вугілля не дозволяють широко використовувати його, як паливо для існуючих теплоелектростанцій великої потужності у зв'язку з його непроєктними якісними характеристиками. У той же час, буре вугілля містить в органічній масі такий компонент як бітум, котрий можливо вилучити на переробному підприємстві та отримати високоліквідний та дефіцитний продукт який має товарну назву буровугільний віск. Залишок вугілля після вилучення бітуму може використовуватись як енергетичний ресурс для комунальної енергетики чи гумусова речовина «збагачена» гуміновими кислотами.

Обґрунтування новизни технологічних схем комплексного промислового освоєння родовища може базуватись на оцінці можливих варіантів використання видобутої вуглецевої маси (різний вміст корисних компонентів) в залежності від її якісних показників. Використання продукції малого гірничого підприємства можливе як у якості паливного брикету, так і промислових об'єктах потенційних споживачів продуктів переробки бурого вугілля та мінеральних ресурсів.

Очікувані переваги технологічних рішень, які будуть розроблені авторами роботи, над існуючими полягають у залученні до паливної та сировинної баз країни ділянок покладів, які раніше рахувались як неперспективні для видобутку відкритими гірничими роботами (розрізами) за рахунок залучення супутніх корисних копалин, включаючи рекомендації їх переробки для отримання нових продуктів.

Отримання бітумвміщуючого вугілля, з підвищеним вмістом корисної речовини дозволить використовувати даний ресурс для непаливної переробки, що особливо актуально у векторі декарбонізації економіки країни.

Попередня техніко-економічна оцінка технологічних рішень.

Для наглядної попередньої економічної оцінки та привабливості проєкту з комплексного використання буровугільних ресурсів, доцільно порівняти валовий об'єм продукції який можна отримати застосовуючи ту чи іншу технологію (рис.). Так, при моделюванні отримання монтан воску згідно розвитку технології екстракційної переробки, було виконано порівняльний аналіз де за 100% по вилученню бітуму було прийнято ГОСТ 10969-87 (стандарт). Вихід продукту у тонах показано з урахуванням технології вилучення корисного компоненту. Всі значення приведені та розраховані як для українського бурого вугілля. Для 4-го етапу розвитку технології прийняті значення які базуються на даних німецьких винахідників (варіант 1) та на вітчизняному досвіді (варіант 2). Для варіанту 3 показано дані з урахуванням як новітніх технічних рішень так із застосуванням селективного видобутку корисної копалини.

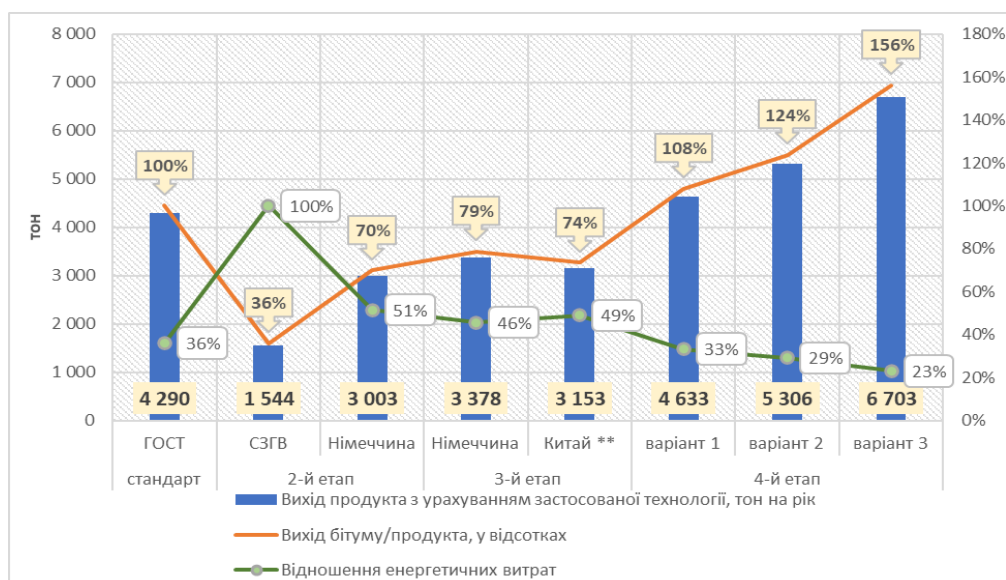


Рис. Залежність вилучення монтан-воску з українського бурого вугілля від технологій, що розглядаються

Аналіз даних, показаних на рисунку вказує, що при переробці 150 тис. т рядового бурого вугілля на рік, як по аналогії з СЗГВ, тільки за рахунок застосування нової техніки та технології можна підвищити продуктивність заводу з виготовлення монтан-воску у 2 рази з 1544 тонн на рік до майже 3000 тон (китайська технологічна лінія). Застосування більш сучасної технології розробленої у Німеччині дозволяє ще збільшити вихід корисного продукту та досягти рівня 4600 тонн на рік, що на 200% вище у порівнянні з СЗГВ. Поліпшення технологічних рішень за рахунок застосування нового експериментального розчинника призводить до вилучення додаткових 15% монтан-воску (варіант 2). Однак, найбільш ефективним є постачання вугілля з максимальним вмістом бітуму (варіант 3. Це дозволяє, відносно варіанту 2, підвищити отримання продукції на 26%.

Дані вказують, що при зростанні на 1% вилучення бітуму, валовий дохід від отримання монтан-воску збільшується на 8,8 USD на тонні рядового вугілля. Таким чином, якщо за варіантом СЗГВ дохід від воску у розрахунку на тонну рядового вугілля, при ціні на монтан-віск 2000 USD/тонна, становить 20,6 USD/тонна вугілля, то при застосуванні технології по «варіанту 1» дохід від монтан воску збільшується до 61,8 USD/тонна вугілля. При застосуванні селективного видобутку бурого вугілля, дохід на тонну рядового вугілля становитиме майже 90 USD/тонна.

Таке зростання отримання валового продукту тільки від збільшення обсягів отримання монтан-воку дає можливість підняти вартість рядового бурого вугілля щонайменше на 4-5 USD за 1% додатковий відсоток вмісту бітуму, що може бути вилучений. Таким чином, якщо прийняти вартість рядового бурого вугілля на рівні поточних цін ЄС та США у 20 USD за тонну, то селективне вилучення бітумвміщуючого вугілля дозволить підняти вартість до 35 USD за тонну. Наприклад, при видобутку 150 тис. т вугілля, що містить бітум із розрізу загальною продуктивністю 300 тис. т на рік, річний валовий дохід по гірничому підприємству збільшиться з 6 до 8,25 млн USD, чи більше на 37,5%. Постачання такого вугілля на переробне підприємство дозволяє підвищити продуктивність більш ніж на 2,1 тис. т монтан-воску, чи на 4,1 млн USD на рік.

Висновки.

Проблема, що вирішується в роботі, пов'язана з недооцінкою комплексного використання буровугільних ресурсів України для отримання високоліквідних та дефіцитних продуктів на світовому ринку.

Для вирішення завдання з комплексного освоєння буровугільних родовищ необхідно виконати наступні етапи: розробити технологічні схеми ведення гірничих робіт на основі моделювання перспективних ділянок; визначити перспективні напрями переробки бурого вугілля згідно їх якісних характеристик; попередньо розрахувати техніко-економічні показники, соціальну та економічну ефективність експлуатації родовища за варіантами розвитку гірничих робіт.

Встановлено, що розширення використання буровугільної сировини за рахунок супутніх корисних речовин (бітуму) призведе до збільшення валового доходу по гірничому підприємству від 30 до 50%, а в деяких випадках, можливо, і більше.

Виконана попередня економічна оцінка привабливості отримання похідних продуктів переробки бурого вугілля. При загальних об'ємах видобування у 300 тис. т/рік річний додатковий грошовий дохід від селективного видобутку становитиме 2,25 млн USD. Соціальний ефект полягає у створенні сучасного комплексу вугледобувного та переробного підприємств як бази для нових робочих місць і бюджетних надходжень.

Технологічні рішення з комплексного освоєння буровугільних родовищ будуть корисними для вирішення питання розширення ресурсної бази країни за рахунок селективного видобування вугілля, що містить бітум.

Бібліографічний список

1. Shustov, O.O., Bielov, O.P., Perkova, T.I., Adamchuk, A.A. (2018). Substantiation of the ways to use lignite concerning the integrated development of lignite deposits of Ukraine. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 3, pp. 5-18. DOI: [10.29202/nvngu/2018-3/6](https://doi.org/10.29202/nvngu/2018-3/6).
2. Babets, Ye.K., Bielov, O.P., Shustov, O.O., Barna, T.V., Adamchuk A. A. (2019). The development of technological solutions on mining and processing brown coal to improve its quality. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 6, pp. 36-44. <https://doi.org/10.29202/nvngu/2019-6/6>
3. Pavlychenko, A., Shustov, O., Bielov, O., Adamchuk, A., & Kozhantov, A. (2023). Integrated use of lignite resources to provide fuel for the energy sector of Ukraine in the war and post-war periods. *Technology Audit and Production Reserves*, 1(1(69)). <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.274484>
4. Shustov, O., Pavlychenko, A., Bondarenko, A., Bielov, O., Borysovska, O., & Abdiev, A. (2021). Substantiation into Parameters of Carbon Fuel Production Technology from Brown Coal. *Materials Science Forum*, 1045, 90–101. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1045.90>.
5. Belov, O., Shustov, O., Adamchuk, A. & Hladun, O. (2018). Complex Processing of Brown Coal in Ukraine: History, Experience, Practice, Prospects. *Solid State Phenomena*, 277, 251-268. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.277.251

Prospects for the integrated development of brown coal deposits in Ukraine for the purpose of production of brown coal wax

O.O. Shustov, PhD in technical sciences (Dnipro University of Technology), O.P. Bielov (PJSC «Tehenergo»),
A.A. Adamchuk, PhD in technical sciences (Dnipro University of Technology)

The qualitative characteristics of brown coal of Ukraine are analyzed. Technological solutions for the mining chemical-technological complex of enterprises to produce brown coal wax are presented. Proposals for the integrated development of brown coal and the prospects for the resumption of its surface mining are given. A preliminary technical and economic assessment of the attractiveness of the project for the integrated use of brown coal resources was carried out based on comparing the production of montane wax in stages of development of technologies for the non-fuel use of brown coal.

Keywords: brown coal, surface mining, fossil fuel, complex development, bitumen, mountain wax, brown coal wax, non-fuel coal processing.

СЕКЦІЯ II НАФТОПЕРЕРОБКА І НАФТОХІМІЯ, ХІМОТОЛОГІЯ ПАЛЬНО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 378.17:665.347

Визначення критичного числа обертів при переході роторного апарату в кавітаційний режим при обробці нафтових дистилатів.

І.О.Лаврова¹, С.О.Копилов², Г.М.Черкашина³,

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
61002м. Харків, вул. Кирпичова, 2*

Лаврова Інна Олегівна, канд. техн. наук, доц., заступник директора навчально-наукового інституту хімічних технологій та інженерії, e-mail: inlavr68@gmail.com

Копилов Сергій Олександрович, аспірант каф. кафедри технології пластичних мас та біологічно активних полімерів, e-mail: serhii.kopylov@iht.khpi.edu.ua

Черкашина Ганна Миколаївна, канд. техн. наук, доц., доцент кафедри технології пластичних мас та біологічно активних полімерів, e-mail: annikcherkashina@gmail.com

Теоретично розраховано і експериментально визначено критичну частоту обертання ротора в залежності від гідродинамічних факторів та характеристик оброблюваного середовища. Визначені параметри переходу апарату від режиму емульгації до кавітаційного режиму при обробці Перещепинської нафти та дистилатів, отриманих з неї, у суміші з альтернативним паливом.

***Ключові слова:** кавітація, роторний апарат, критерій Рейнольдса, ротор, частота обертання.*

Як відомо з літературних джерел, особливості гідродинаміки, що визначають структуру потоку в кожному конкретному випадку залежать від конструктивних особливостей апарату та властивостей оброблюваного середовища [1, 2]. Для апаратів всіх типів, де збурення створюється обертювими механізмами, для характеристики границь переходу від одного режиму до іншого використовується відцентровий критерій Рейнольдса Re_{ω} [3]. Початок кавітаційного режиму визначають за критичним значенням відцентрового критерію $Re_{\omega_{кр}}$, тобто кавітаційний режим роботи гідродинамічного пристрою розпочинається за умови: $Re_{\omega} > Re_{\omega_{кр}}$. Визначається по формулі:

$$R_{\omega_{кр}} = d_m [p_a + \gamma \cdot h_m - p_{нп} + 4\sigma_{\Pi} / (3R_s)]^{0.5} \cdot [0,5\pi^2 \cdot \mu^2 \cdot \rho (2 \cdot Str \cdot \zeta_l / k_f - 1)]^{-0.5}, \quad (1)$$

де μ – динамічна в'язкість середовища, Па·с;

γ – питома вага рідини, Н/м³;

p_a – тиск у пристрої, Па;

$p_{нп}$ – тиск насиченої пари, Па;

σ_{Π} – поверхневий натяг рідини, Н/м;

ζ_l – коефіцієнт опору лопаті,

k_f – коефіцієнт форми лопаті;

ρ – густина середовища, кг/м³;

Str – критерій Струхалія;

R_3 – радіус кавітаційного зародка, $R_3 = [3 \cdot 10^5; 4 \cdot 10^5]$, м;

З рівняння (1) виведено формулу для розрахунку критичного значення частоти обертання ротора, при досягненні якої, розпочинається кавітаційний режим роботи обладнання:

$$n_{кр} = \frac{1}{\pi \cdot d_m} \cdot \sqrt{\frac{p_a + \gamma_p \cdot h - p_{vap} + \frac{4}{3} \cdot \frac{\sigma_{II}}{R_3}}{0,5 \rho \zeta_l}} \quad (2)$$

Аналіз рівняння (2) підтверджує положення про те, що на границю початку кавітаційного режиму істотно впливають діаметр обертового пристрою, його конструктивні та геометричні характеристики, а також фізико-хімічні властивості оброблюваного середовища.

На рис. 1 представлено розрахункову залежність критичного числа обертів у порівнянні з експериментальними даними, виконану для модельних стендових апаратів у залежності від їх діаметрів. Оброблюване середовище – легка нафта Перещепинського родовища із додаванням альтернативного пального та води. Розраховувалися апарати з діаметрами крильчаток від 0,1 до 0,35 м. Результати серії експериментальних досліджень, отримані на лабораторних стендах загалом збігаються з розрахунковими параметрами, розбіжність не перевищує 8%.

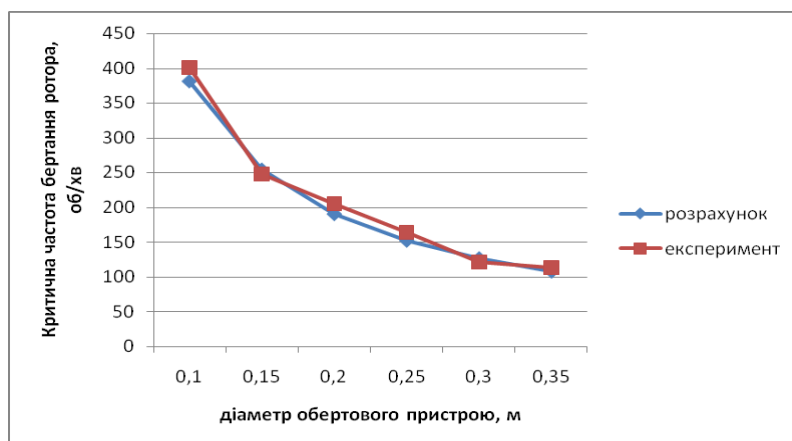


Рис.1 – Залежність значень критичної частоти обертання ротора від діаметра обертового пристрою досліджуваного динамічного кавітаційного апарата

Бібліографічний список

1. Вітенько Т.М. Гідродинамічна кавітація у масообмінних, хімічних і біологічних процесах / Т.М. Вітенько - Тернопіль. : Вид. ТДТУ ім. І.Пулля, 2009. - 239 с.

2. Аммар В. Саїд. Дослідження впливу технологічних факторів на ефективність процесу кавітаційної обробки нафтопродуктів / І. О. Лаврова, Аммар В. Саїд // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологічний центр, 2013. – 6/6 (66). – С. 47 – 51.

3. Аммар В. Саїд. Апаратурне оформлення процесу кавітаційної обробки нафтових фракцій та дистилатів / І. О. Лаврова, Аммар В. Саїд, К.М. Сорокотяга, В.В. Владимиренко //Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ «ХПІ»; 2015. –№2. – С. 67 – 73.

Determination of the critical number of revolutions during the transition of the rotor apparatus to the cavitation mode during the processing of petroleum distillates.

I.O. Lavrova, S.O. Kopylov, H.M. Cherkashina.

The critical rotation frequency of the rotor was theoretically calculated and experimentally determined, depending on the hydrodynamic factors and characteristics of the processed medium. The parameters of the transition of the apparatus from the emulsification mode to the cavitation mode during the processing of Pereshchepyna oil and distillates obtained from it, mixed with alternative fuel, are determined.

Key words: *cavitation, rotor apparatus, Reynolds criterion, rotor, rotation frequency.*

УДК 665.7

Отримання гідроізоляційних матеріалів з вторинної сировини

А.Б. Григоров¹, А.Г.Тульська², Д.О. Гордієнко³

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

¹*Григоров Андрій Борисович, докт., тех., наук, проф.кафедри ТПНГтаТП, e-mail: grigorovandrey@ukr.net*

²*Тульська Альона Геннадіївна, канд. тех. наук, доц. кафедри ТПНГтаТП, e-mail: fuel.khpi@gmail.com*

³*Гордієнко Денис Олександрович, студент групи ХТ-321, e-mail: gordienkod222@gmail.com*

Розглянуто можливість отримання з вторинної сировини, представленої відпрацьованими змащувальними оливами, автомобільними шинами та полімерними виробами, гідроізоляційних матеріалів. Дані матеріали за своїми властивостями є аналогами бітумних мастик та можуть бути використані для гідроізоляції підземних комунікацій різного функціонального призначення

Ключові слова: *гідроізоляційні матеріали; вторинна сировина; відпрацьовані змащувальні оливи; полімер; автомобільні шини; компаундування; водостійкість.*

Сьогодні все більше країн в світі замислюються над підвищенням енергоефективності виробництва шляхом зниження витрат на сировину. Основною тенденцією в цьому питанні, яка сформувалася за останнє десятиріччя, є використання в технологічному процесі вторинної сировини, яка представлена відходами виробництва та споживання [1-3].

В сучасних умовах вторинна сировина, на нашу думку, є основною альтернативою до класичної вуглеводневої сировини (нафти або газового конденсату), яка перероблялася на підприємствах нафтопереробної на нафтохімічної галузі України.

Використання вторинної сировини замість класичної нафтової набуло особливої актуальності в умовах гострого дефіциту власної нафтової сировини в Україні та геополітичних умов, що останнім часом склалися навколо України.

Останнім часом у зв'язку з підвищеним попитом на будівельні матеріали, зокрема гідроізолюючі матеріали, досить перспективним є використання у їх виробництві вторинних матеріалів, що дозволить скоротити обсяги використання імпортованої сировини, знизити собівартість продукції. При цьому, буде спостерігатися певне покращення екологічної ситуації в країні за рахунок скорочення небезпечних для навколишнього середовища відходів.

Серед вуглеводневих вторинних матеріалів, які теоретично можуть використовуватися у технології виробництва гідроізолюючих матеріалів, є відпрацьовані змащувальні оливи, відпрацьовані автомобільні шини та полімерні вироби. При цьому, в технології виробництва гідроізолюючих захисних матеріалів відпрацьована олива виступає дисперсійним середовищем, відпрацьовані шини – наповнювачем, а полімери (HDPE) – загусниками.

Використовуючи означені компоненти при їх компаундуванні в температурних інтервалах від 130°C до 150 °C, нами було отримано наступні композиції:

- Композиція №1: 60% (олива): 26% (автомобільна шина):14% (HDPE).
- Композиція №2: 64% (олива): 26% (автомобільна шина):10% (HDPE).

Знімки отриманих композицій, нанесених на металеві пластини, представлено на рис. 1.

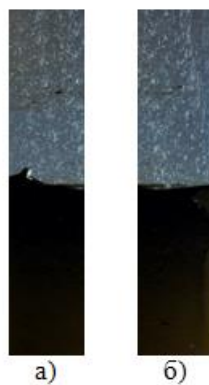


Рис. 1. Знімки композицій нанесених на металеві пластини:
а) Композиція №1; б) Композиція №2

Отримані композиції мали однорідну консистенцію (див. рис. 1), а при нанесенні на металеву поверхню (нанесення відбувалося методом занурення металевієї пластини в розігріту до 100 °C композицію) створювали цілісне покриття.

Додатково було визначено здатність до водопоглинення матеріалів при 20 °C: для «Зразок №1» вона склала 0,038%, для «Зразок №2» - 0,058%. Це пояснюється меншим (на 4 %) вмістом HDPE, який здатен формувати міцний просторовий каркас матеріалу, в якому утримуються інші компоненти. Такий каркас має досить низьку водопроникність (в наслідок гідрофобності) та,

водночас з цим, запобігає вимиванню компонентів з загальної структури матеріалу.

При визначенні водостійкості отриманих матеріалів було встановлено, що при кип'ятінні пластин з нанесеними композиціями у дистильованій воді протягом 60 хв. не спостерігалось здуття або відшарування шару нанесених композицій.

Таким чином, на базі такої вторинної сировини як відпрацьовані змащувальні оливи, автомобільні шини та полімерні матеріали (наприклад, HDPE), шляхом їх компаундування при температурах 130-150 °C можна отримати композиції, які за своїми властивостями можуть бути використані для гідроізоляції підземних комунікацій різного функціонального призначення.

Бібліографічний список

1. Gruhler K., Bimesmeier T., Deilmann C. Secondary Materials in the Building Sector – Energy and Material Flows // Central Europe towards Sustainable Building. 2019. V. 290, 1-6.

2. Klovas A., Daukšys M., Venčkauskas L. The usage of plastic waste as a secondary raw material for the modification of sandcrete properties // Conference: APMAS. 2014. 1653, 020060.

3. Smolka R., Sobotka J. Secondary Raw Materials in Construction // Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. 728, 012005.

Production of waterproofing materials from secondary raw materials

A.B. Grigorov, doctor of technical sciences, professor, (NTU "KhPI")

A.G. Tulka, Ph.D. technical Sciences, associate professor, (NTU "KhPI")

D.O. Gordienko, student, (NTU "KhPI")

The possibility of production of waterproofing materials from secondary raw materials which are represented by used lubricating oils, car tires and polymer products was considered. These materials, by their properties, are analogues of bituminous mastics and can be used for waterproofing underground communications of various functional purposes

Keywords: *waterproofing materials; secondary raw materials; spent lubricating oils; polymer; automobile tires; compounding; water resistance*

УДК 683.875

Дослідження енергетичних параметрів парафінових автономних обігрівачів пристроїв (окопних свічок)

С.В. Зайченко¹, Жукова Н.І.², Б.В. Стратіла³

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, Україна

¹ *Зайченко Стефан Володимирович, доктор техн. наук, професор, професор кафедри автоматизації електротехнічних та мехатронних комплексів, e-mail: zstefv@gmail.com*

² *Жукова Наталія Іванівна, канд. техн. наук, доц., доцент кафедри геоінженерії, e-mail: nataliaz127@ukr.net*

³ *Стратіла Богдан Валерійович, магістр, магістр кафедри автоматизації електротехнічних та мехатронних комплексів, e-mail: kkizima@gmail.com*

Представлено загальну концепцію створення парафінових автономних обігрівачих пристроїв. Встановлено головні закономірності теплового випромінювання парафінових автономних обігрівачих пристроїв з врахуванням особливостей взаємодії складових елементів, що дозволить встановити взаємні впливи різних частин об'єкту дослідження на його стан. Вперше експериментально досліджено процес горіння парафінової свічки різної потужності. Визначено питомі показники потужності горіння, передачі тепла і ККД парафінової свічки. Встановлено рекомендації, що до оптимізації конструкції парафінових автономних обігрівачих пристроїв, що дозволить знизити витрати парафіну. Розроблена нова конструкція багатофункціонального ПАОП, що суміщає в собі декілька функцій: джерело тепла для приміщення; джерело світла; акумулятор тепла.

Ключові слова: : окопна свічка, потужність, ККД, парафін, гніт, парафіновий автономний обігрівачий пристрій.

В умовах військової агресії, що викликає руйнування енергетичної структури, особливої уваги потребують питання, пов'язані з виробництвом і використанням автономних джерел енергії[1, 2]. Окремим важливим питанням забезпечення енергією є забезпечення тепловою енергією військових на ділянках з відсутністю енергопостачання[3]. Для вирішення даної проблеми став корисний досвід першої світової війни, зокрема використання каталітичних обігрівачів і “окопних свічок”. Каталітичні обігрівачі не знайшли широкого застосування з причини високої вартості і вузького функціоналу. Сучасні розробки націлені на розвиток електричних нагрівальних пристроїв, що стримується питомими енергетичними показниками акумуляуючих пристроїв. Головними перевагами окопних свічок стало: висока надійність, низька вартість, багатофункціональність(джерело світла і тепла), низькі антимаскуючі ознаки(відсутність диму).

Десятки груп волонтерів з різних куточків України виготовляють з підручних засобів сотні тисяч “окопних свічок”, що є незамінною допомогою захисникам на передовій. Тільки волонтери Київського політехнічного інституту імені Ігоря Сікорського КПІ за добу 3 грудня 2022 року виготовили понад 5300 свічок[4].

Попри відомість даного способу забезпечення тепловою енергією військових матеріалів і рекомендації, що до параметрів конструкції параметрів парафінових автономних обігрівачих пристроїв(окопних свічок) достатньо обмежена. Також слід відзначити відносно вузьке коло розроблених пристроїв, що використовують парафін у якості джерела енергії. Саме ці обставини змусили авторів статті приділити стільки уваги простому, на перший погляд, питанню.

При вирішенні задачі обґрунтування параметрів конструкції параметрів парафінових автономних обігрівачих пристроїв(окопних свічок) необхідно врахувати накопичений більше ніж сторічний досвід виготовлення і використання парафінових свічок, а також провести аналітичні дослідження, що до оптимальності розмірів і можливих варіантів конструкції, що дозволить розширити функціональне призначення. Розглядаючи окопну свічку при різних варіантах її призначення, можливо розробити загальні рекомендації, що до проектування і виготовлення даного виду автономного обігрівачого пристрою

в комбінації різних пристроїв. Оптимізувати конструкційні параметри і запропонувати нові конструкції парафінових автономних обігрівачих пристроїв можливо при розгляді об'єкта в цілому з дослідженням теплових процесів які відбуваються при генерації, акумулюванні та споживанні тепла.

Мета і завдання дослідження

Метою даного дослідження є розробка нових конструкції парафінових автономних обігрівачих пристроїв з врахуванням особливостей теплових процесів які відбуваються при генерації, акумулюванні та споживанні тепла.

Для досягнення поставленої мети у роботі вирішувались наступні задачі:

Розробка структурної схеми джерел теплового випромінювання парафінових автономних обігрівачих пристроїв з врахуванням особливостей взаємодії складових елементів, що дозволить встановити взаємні впливи різних частин об'єкту дослідження на його стан;

Експериментально дослідити процес горіння парафінової свічки різної потужності. Визначити ККД процесу нагрівання парафіною свічкою;

Встановити рекомендації, що до оптимізації конструкції парафінових автономних обігрівачих пристроїв, що дозволить знизити витрати парафіну.

Матеріал і результати дослідження

Основним питанням, що дозволяє визначити основні параметри парафінових автономних обігрівачих пристроїв є потужність процесу горіння гніту у парафіні. Процес горіння парафіну у свічці складний і багатоетапний. Спочатку парафін під дією теплового потоку і випромінювання переходить з твердого стану у рідкий. Рухаючись по порам гніту у гору він випаровується. Пари парафіну перемішуючись з повітрям потрапляють у полум'я свічі і згорають[3]. Навіть у такій простій постановці даний процес тепломасопереносу з фазовими і хімічними перетвореннями складно описати у аналітичній постановці задачі, не кажучи про її вірне рішення.

Враховуючи обставини пов'язанні зі складністю аналітичного визначення потужності горіння парафінової свічки, авторами проведено ряд експериментальних досліджень.

У якості матеріалів використано парафін марки Т-1 ДСТУ ДСТУ 4153-2003, з температурою плавлення 52°C, щільність при 20°C, 0,826 г/см³ [5]. Гніт ДСТУ 7957-56 виконано з чистого хлопку шириною 22мм[6].

Цілком очевидно, що потужність процесу горіння пропорційна ширині гніту при повному забезпеченні процесу горіння киснем. Проте конструкції свічок, що масово виготовляються мають гніт, що повністю покриває площу свічки у формі “равлика”, чи “зірки”. Такі форми призводять до не повного згорання парафіну з перевитратами останнього і утворенням на поверхнях продуктів не повного згорання. Враховуючи вказану особливість використання парафінових автономних обігрівачих пристроїв, що призводить до суттєвого зменшення потужності процесу горіння, проведено ряд опитів, метою яких визначення взаємного впливу гніту. Сутність дослідів полягала у визначенні витрат парафіну і фіксації збільшення зростання температури нагрівання ємності з водою(рис. 1).

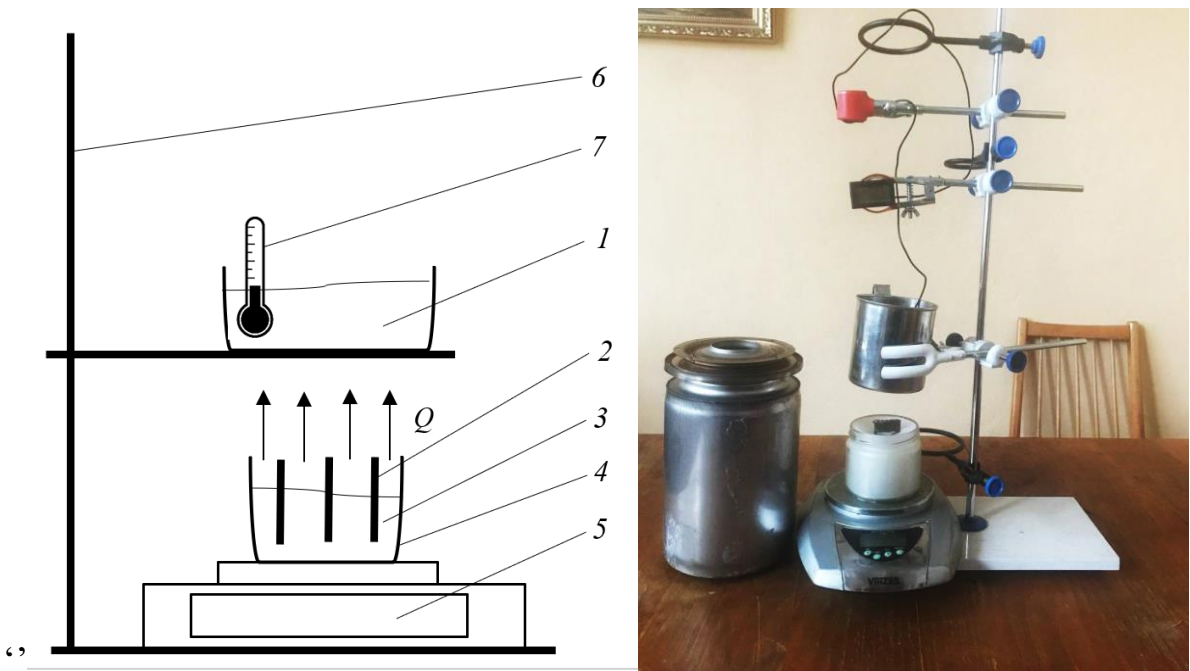
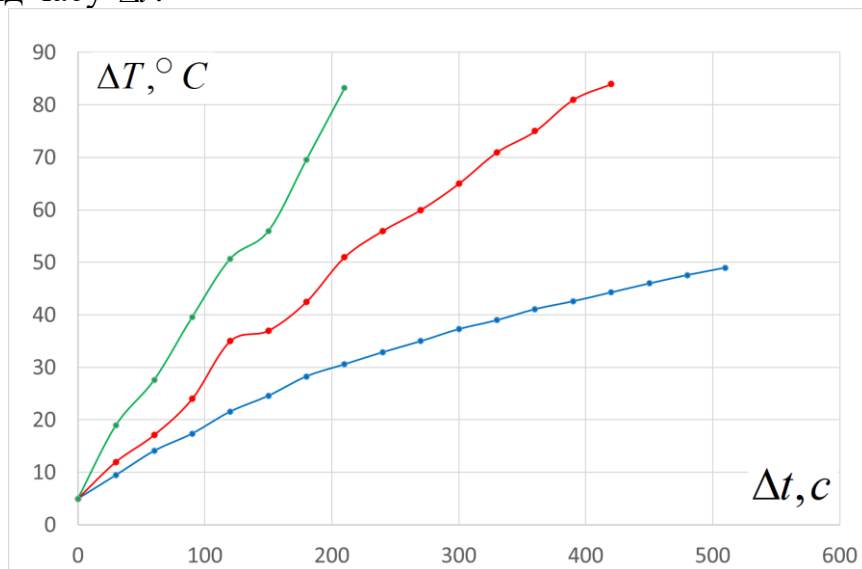


Рис. 1 Схема і зовнішній вид експериментальної установки парафінових автономних обігриваючих пристроїв:
 1 – ємність з водою; 2 – гніт; 3 – парафін; 4 – корпус свічки; 5 – ваги; 6 – штатив; 7 – термометр; (захисний тепловий екран не зображено)

Експерименти проводились при встановленому процесі горіння і розплавленні верхнього шару парафіну у оточенні теплового екрану. Термометр і ваги фіксувалися зміну температури води ΔT і маси парафіну Δm від часу Δt .

На рис. 2, а, б представлені діаграми зміни температури води ΔT і маси парафіну Δm від часу Δt .



a

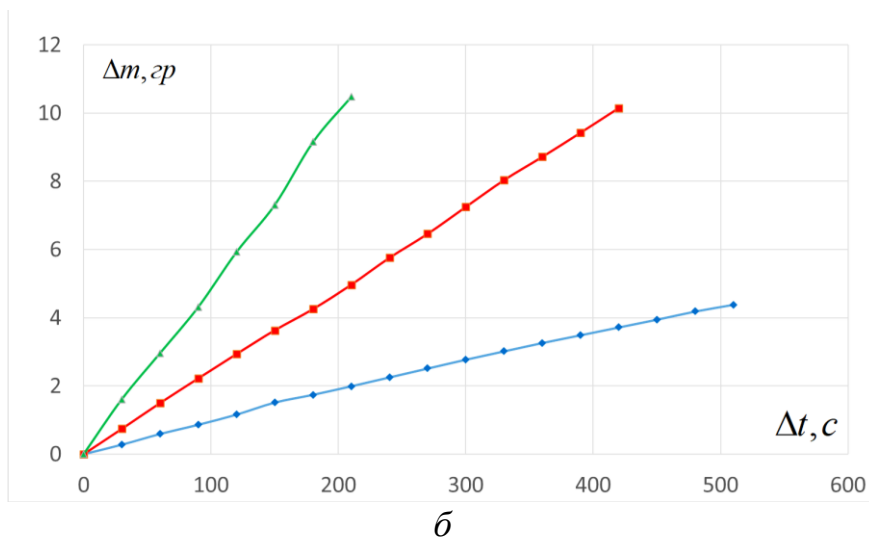


Рис. 2 Діаграми зміни температури води $\Delta T, ^\circ C$ (а) і маси парафіну $\Delta m, gr$ (б) від часу $\Delta t, c$:
 ----- – один гніт; - - - - - – два гніти; - - - - - – три гніти
 (маса води 400гр, відстань від гніту 0,05м)

Висновки

- Встановлено головні закономірності теплового випромінювання парафінових автономних обігрівачих пристроїв з врахуванням особливостей взаємодії складових елементів, що дозволить встановити взаємні впливи різних частин об'єкту дослідження на його стан;

- Вперше експериментально досліджено процес горіння парафінової свічки різної потужності. Визначено питомі показники потужності горіння, передачі тепла і ККД парафінової свічки. Так питома ефективна потужність горіння керосинового гніту у парафіні склала від 6,5 до 7,1Вт/мм;

- Встановлено рекомендації, що до оптимізації конструкції парафінових автономних обігрівачих пристроїв, що дозволить знизити витрати парафіну.

- Розроблена нова конструкція багатофункціонального ПАОП, що суміщає в собі декілька функцій: джерело тепла для приміщення; джерело світла; акумулятор тепла.

Бібліографічний список

1. Zaichenko S. et al. Determining The Effect of Load on Synchronous Generator With Spark-Ignition Engine Energy Efficiency //Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. – 2022. – Т. 59. – №. 6. – С. 43-51.
2. Zaichenko S. et al. Comparison of energy efficiency of a synchronous electric generator with a spark ignition engine using liquefied petroleum gas and gasoline //2022 IEEE 8th International Conference on Energy Smart Systems (ESS). – IEEE, 2022. – С. 297-301.
3. Сенявская Е. С. Окопный быт Первой мировой войны: очерк фронтовой повседневности //Историческая психология и социология истории. – 2014. – Т. 7. – №. 1. – С. 192-219.
4. Рекорд з виготовлення окопних свічок. <https://kpi.ua/node/19711>.

5. Вплив електричного поля на характеристики плавлення та горіння парафіну / С. Г. Орловська // Фізика і хімія твердого тіла. - 2015. - 16, № 4. - С. 747-750.
6. ДСТУ 4153-2003 Парафіни нафтові тверді. Технічні умови. З поправкою. Дата початку дії, 01.01.2004. Дата прийняття, 24.02.2003.
7. ДСТУ 7957-56 Гноти для газових ламп.

Research of energy parameters of paraffin autonomous heating devices (trench candles)

S.V. Zaichenko, Doctor of Technical Sciences, N.I. Jukova, PhD in technical sciences, B.V. Stratila master (Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute)

The general concept of creating paraffin autonomous heating devices is presented. The main regularities of thermal radiation of paraffin autonomous heating devices were established, taking into account the peculiarities of the interaction of the constituent elements, which will allow establishing the mutual influence of various parts of the research object on its condition. For the first time, the process of burning a paraffin candle of different power was experimentally investigated. The specific indicators of burning power, heat transfer and efficiency coefficient of a paraffin candle were determined. Recommendations have been established to optimize the design of paraffin autonomous heating devices, which will allow to reduce the consumption of paraffin. A new design of multifunctional paraffin autonomous heating devices has been developed, which combines several functions: a heat source for the room; light source; heat accumulator.

Key words: trench candle, power, paraffin, paraffin autonomous heating device.

УДК 665.614

Прогнозування агрегації асфальтенів у нафтових дисперсних системах

О.В. Тертишна¹, К.О. Замікула², К.В. Роєнко³, В.В. Ведь⁴

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет (ДВНЗ УДХТУ), 49005, м. Дніпро, пр.Гагаріна, 8, Україна

¹ Тертишна Олена Вікторівна, доктор техн. наук, проф., заступник проректора з науково-педагогічної роботи ДВНЗ УДХТУ, e-mail: elenateert@gmail.com

² Замікула Костянтин Олександрович, аспірант ДВНЗ УДХТУ, e-mail: zamikula_1994@ukr.net

³ Роєнко Катерина Володимирівна, кандидат техн. наук ДВНЗ УДХТУ, e-mail: katia_i@i.ua

⁴ Ведь Віктор Вікторович, старший викладач ДВНЗ УДХТУ, e-mail: 251277ved@gmail.com

Встановлено закономірності агрегації асфальтенів, виділених з нафти типу BLEND, методом вимірювання оптичної густини при довжинах хвиль 700 нм, 720 нм та 750нм. Проведено оцінювання складу сольватних оболонок середньостатистичних агрегатів асфальтенів при визначеній концентрації в модельних нафтових системах в момент втрати агрегативної стійкості. Запропоновано математичну модель розподілу компонентів розчинника в сольватних оболонках асфальтенів в початковій стадії випадання асфальтенів. Визначені критичні значення відносного числа молекул осадника в сольватних оболонках асфальтенових агрегатів при втраті ними агрегативної стійкості.

Ключові слова: агрегація асфальтенів, модельна нафтова система, оптична густина, сольватна оболонка, математична модель

З метою удосконалення технологій видобутку, транспортування і переробки нафти стає необхідним проведення комплексних експериментальних досліджень, спрямованих на вивчення поведінки компонентів нафти в різних умовах. У нафтових дисперсних системах асфальтенові частки є структуроутворюючими елементами і основним компонентом дисперсної фази. Композиційні зміни дисперсного середовища впливають на внутрішню структуру дисперсної системи. Агрегація асфальтенів і подальший процес флокуляції означає втрату системою кінетичної стійкості

Асфальтени, які використовувались для формування модельних нафтових систем, виділяли з нафти типу BLEND екстракційним методом. Модельні нафтові системи представляли собою розчини асфальтенів в толуолі у визначеному співвідношенні.

Точку початку флокуляції асфальтенів («онсет») визначали як мінімальну кількість компонента-осадника, яку необхідно для початку осадження асфальтенів в розчині толуолу. Точні і експресні методи визначення початку випадання асфальтенів сприятимуть вирішенню завдання прогнозування фазової поведінки асфальтенів, що дозволить мінімізувати витрати по ліквідації наслідків утворення асфальтенових відкладів.

Вимірювання точки «онсет» полягало у реєстрації оптичної густини на фіксованих довжинах хвиль: 700нм, 740нм, 750нм. Титрування розчину асфальтенів в толуолі в концентрації 2 г/л проводили н-гептаном. Мінімум оптичної густини виявився на 750 нм (рис.1). Ця довжина хвилі була обрана для подальших експериментів.

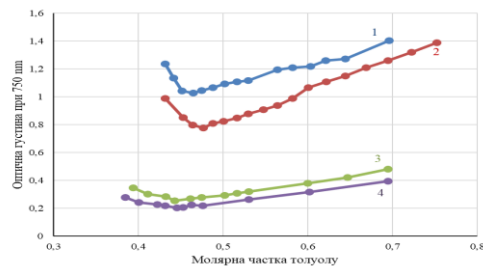
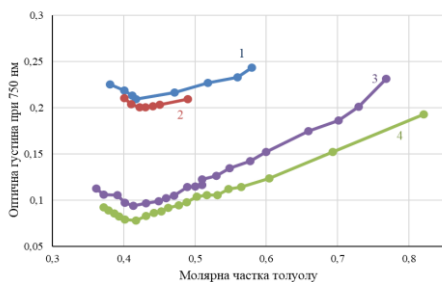
Чисельно «онсет» характеризували молярною часткою толуолу в суміші за формулою:

$$\gamma = x_T / (x_T + x_P)$$

де x_T і x_P – кількість молей толуолу і гептану в об'ємній фазі.

За результатами вимірювань точку «онсет» зафіксовано за молярною часткою толуолу $\gamma = 0,413$.

Графічні залежності зміни оптичної густини на довжині хвилі 750 нм при титруванні алканами для толуольних розчинів асфальтенів в діапазоні концентрацій 2-15 г/л наведено на рис. 1.



1 – 3 г/л, н-гексан; 2 – 3 г/л, н-гептан;
3 – 2 г/л, н-гептан; 4 – 2 г/л, н-гексан;

1 – 15 г/л, н-гептан; 2 – 15 г/л, н-гексан;
3 – 6 г/л, н-гептан; 4 – 6 г/л, н-гексан

Рис.1 Залежність оптичної густини розчинів асфальтенів в толуолі від їх концентрації при титруванні гептаном або гексаном

По мірі зростання концентрації асфальтенів в толуольних розчинах, зменшується кількість осадника, необхідного для початка процесу їх випадіння.

Для розрахунку і оцінювання складу сольватних оболонок агрегатів асфальтенів в момент втрати агрегативної стійкості при даній концентрації у дослідних нафтових системах було прийнято математичну модель нерівномірного статистичного розподілу молекул. Модель ґрунтувалася на експериментально встановлених значеннях точок «онсет» випадання асфальтенів і оцінці середніх розмірів агрегатів асфальтенів у толуольних розчинах, а також ряду припущень щодо геометрії молекул розчинника і осадника і енергії зв'язку парних взаємодій компонентів системи.

Для вивчення складу найближчого оточення молекул розчиненої речовини провели розрахунок ймовірності існування сольватних оболонок різного складу при фіксованому молярному складу суміші.

За припущенням, що в розчині знаходяться досліджувані молекули асфальтенів А, молекули одного розчинника – толуолу Т і молекули іншого розчинника – гептану Р. При цьому навколо А утворюються сольватні оболонки, в які може входити різне число молекул Т і Р. Розподіл ймовірностей заповнення осередків сольватної оболонки молекулами бінарного розчинника виражали наступною формулою:

$$\Phi(Z_T, Z) = \frac{Z!}{Z_T!(Z-Z_T)!} \cdot \gamma^{Z_T} \cdot (1-\gamma)^{Z-Z_T}$$

де γ – молярна частка толуолу, $(1-\gamma)$ – молярна частка осадника, Z – кількість молекул в сольватній оболонці асфальтена, Z_T – кількість молекул толуолу в сольватній оболонці асфальтена.

Якщо молекули А, Т і Р є тверді невзаємодіючі сфери одного розміру, то при щільній упаковці $Z = 12$. У нульовому наближенні, взаємодіями А-Т, А-Р і Т-Р нехтували. Імовірність розподілу молекул в сольватній оболонці за такою моделлю не залежить від безрозмірною величини U , що характеризує в частках kT різницю енергії зв'язку між молекулою асфальтена А з молекулами бінарного розчинника Р і Т.

На рис.2 представлено розподіл ймовірностей заповнення осередків сольватних оболонок молекул розчинених асфальтенів при $Z = 12$ в залежності від молярного складу суміші.

При фіксованому значенні U для розчинів різного молярного складу число молекул осадника в сольватній оболонці $(Z-Z_T)$ приймає ряд значень. Група кривих розподілу ймовірності зсувається в бік менших значень величини $(Z-Z_T)$, а у порівнянні з попереднім розподілом залежність втрачає симетричний вигляд (рис. 3).

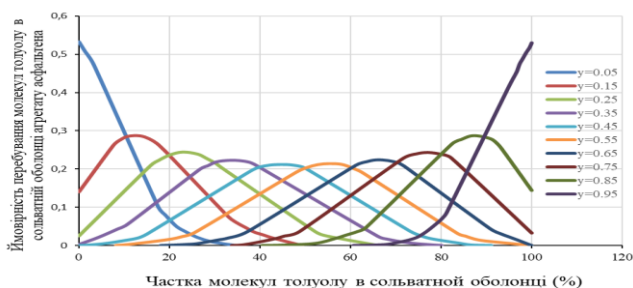


Рис.2 Розподіл ймовірностей перебування молекул толуолу ($U = 0$) в сольватній оболонці при різних значеннях мольної частки толуолу в об'ємній фазі γ

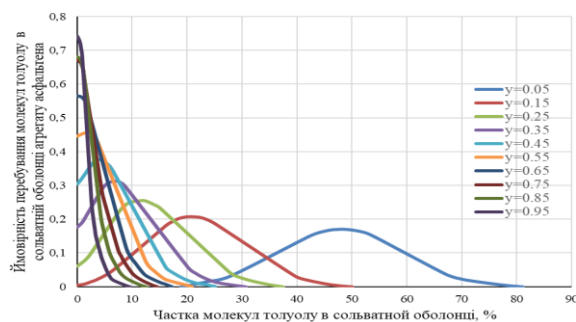


Рис. 3 Розподіл ймовірностей знаходження молекул толуолу ($U = 3$) в сольватних оболонках агрегатів асфальтенів

З рис.2 видно, що при використанні моделі невзаємодіючих твердих сфер розподіл ймовірностей складу бінарного розчинника має найбільшу ширину при рівному співвідношенні компонентів бінарного розчинника, а при варіації γ картина – цілком симетрична.

Розподіл ймовірностей заповнення осередків сольватної оболонки молекул розчиненої речовини молекулами розчинника виражали формулою:

$$\Phi(Z_T, Z) = C_Z^{Z_T} \cdot \left[\frac{X_T \exp\left(-\frac{U_{AT}}{k_B T}\right) dV}{X_T \exp\left(-\frac{U_{AT}}{k_B T}\right) dV + X_P \exp\left(-\frac{U_{AP}}{k_B T}\right) dV} \right]^{Z_T} \cdot \left[\frac{X_P \exp\left(-\frac{U_{AP}}{k_B T}\right) dV}{X_T \exp\left(-\frac{U_{AT}}{k_B T}\right) dV + X_P \exp\left(-\frac{U_{AP}}{k_B T}\right) dV} \right]^{Z_P}$$

де U_{AT} – енергія взаємодії асфальтен-толуол; U_{AP} – енергія взаємодії асфальтен-гептан; k – постійна Больцмана; T – температура, K ; X_T , X_P – молярні частки толуолу, гептану;

Ймовірність розподілу молекул в сольватній оболонці за такою моделлю залежить від величини U

Prediction of asphaltene aggregation in oil dispersed systems

O.V. Tertyshna, Doctor of Technical Sciences, K.O. Zamikula, postgraduate student, Roienko K.V., PhD in technical sciences, Ved V.V., senior lecturer (SHEI “USUCT”)

The patterns of aggregation of asphaltenes isolated from BLEND oil type were established by the method of measuring the optical density at wavelengths of 700 nm, 720 nm, and 750 nm. The composition of the solvate shells of average aggregates of asphaltenes at a certain concentration in model oil systems at the moment of loss of aggregative stability was evaluated. A mathematical model of the distribution of solvent components in the solvate shells of asphaltenes in the initial stage of asphaltene precipitation is proposed. The critical values of the relative number of precipitant molecules in the solvate shells of asphaltene aggregates when they lose their aggregative stability are determined.

Keywords: aggregation of asphaltenes, model oil system, optical density, solvate shell, mathematical model

Склад і властивості пірокарбону, одержаного в процесі піролізу гумових відходів

С.О. Гринишин¹, З.О. Знак²

Національний університет «Львівська політехніка», 79000, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, Україна

¹*Гринишин Станіслав Олегович, аспірант кафедри хімії та технології неорганічних речовин, e-mail: stanislav.o.hrynyshyn@lpnu.ua*

²*Знак Зеновій Орестович, завідувач кафедри хімії та технології неорганічних речовин, e-mail: zenovii.o.znak@lpnu.ua*

Вивчено склад і властивості пірокарбону, одержаного в процесі піролізу гумових відходів, та його здатність до поглинання нафти і нафтопродуктів. Встановлено, що пірокарбон може знайти практичне застосування як адсорбент для збору і локалізації розливів нафти і нафтопродуктів на твердих та водних поверхнях.

Ключові слова: гумові відходи, піроліз, пірокарбон, адсорбент, нафта, нафтопродукти.

Гумові відходи, зокрема зношені автомобільні шини, що утворюються в значних кількостях, є загрозою для навколишнього середовища [1]. Найбільш ефективним методом їхньої переробки є низькотемпературний піроліз, цільовим продуктом якого є піроконденсат – сировина для виробництва палив [2]. Одним з побічних продуктів процесу піролізу гумових відходів є пірокарбон, утворений в результаті реакцій ущільнення. Вихід його складає 20-30 % мас. на сировину. Здебільшого пірокарбон використовується як тверде паливо.

Нами вивчено склад і властивості пірокарбону, одержаного на промисловій установці піролізу гумових відходів (табл. 1).

Таблиця 1

Склад і властивості пірокарбону

Показник	Значення
Зольність, % мас.	17,35
Вміст вологи, % мас.	1,32
Вміст летких, % мас.	4,95
Вміст сірки, % мас.	2,64
Вміст окремих елементів, мг/кг	29253,2
Ca (кальцій)	12,0
V (ванадій)	18,4
Cr (хром)	4773,4
Fe (залізо)	30,6
Ni (нікель)	511,6
Cu (купрум)	13399,0
Zn (цинк)	9,5
Mo (молібден)	58,5
Pb (свинець)	

Серед виявлених металів на особливу увагу заслуговують Ca, Fe та Zn. Очевидно, що Fe потрапляє у пірокарбон з металокорду зношених шин. Цинк у виробництві шин використовують у вигляді оксиду як активатор сірчаної вулканізації та для запобігання деструкції каучука під дією ультрафіолетового випромінювання. Кальцій у вигляді оксиду або карбонату використовують у шинній промисловості здебільшого як наповнювач.

Характерною особливістю пірокарбону є те, що він практично не змочується водою, натомість він здатний поглинати нафту і нафтопродукти (табл. 2). Встановлено, що чим легший фракційний склад нафтопродукту, тим краще він поглинається пірокарбоном. Найгірше поглинається сира нафта. Порівняно з поглинанням з твердої поверхні, для поглинання нафти і нафтопродуктів з поверхні води необхідна менша кількість пірокарбону.

Таблиця 2

Здатність пірокарбону до поглинання нафти і нафтопродуктів

Нафтопродукт	Здатність до поглинання, г/г	
	з твердої поверхні	з поверхні води
Сира нафта	1,45	1,36
Моторна олива	1,34	1,30
Відпрацьована олива	1,22	1,15
Дизельне паливо	1,14	1,10
Бензин	1,07	1,02

Запропоновано розробити на основі пірокарбону адсорбент для збору і локалізації розливів нафти і нафтопродуктів як на твердих, так і на водних поверхнях.

Бібліографічний список

1. Klimishyna M.T. (2016). Stan ta perspektyvy rozvytku tehnologij reroobky shyn ta ih vplyv na dovkillja. *Technologicheskyy audit i rezervy proizvodstva*. 32(6/2). 57-63.
2. Hrynyshyn K., Skorokhoda V., Chervinsky T. (2022). Study on the Composition and Properties of Pyrolysis Pyrocondensate of Used Tires. *Chemistry & Chemical Technology*. 16(1). 159-163.

Composition and properties of pyrocarbon obtained in the process of pyrolysis of rubber waste

Hrynyshyn Stanislav, postgraduate student, Znak Zenovii, Doctor of Technical Sciences, (Lviv Polytechnic National University)

The composition and properties of pyrocarbon, obtained in the process of pyrolysis of rubber waste, and its ability to absorb oil and oil products were studied. It has been established that pyrocarbon can find practical use as an adsorbent for the collection and localization of spills of oil and oil products on solid and water surfaces.

Key words: rubber waste, pyrolysis, pyrocarbon, adsorbent, oil, oil products.

Характеристика нафтошламів, утворених на нафтопереробних заводахЮ.З. Знак¹, О.Б. Гринишин², Т.І. Червінський³*Національний університет «Львівська політехніка», 79000, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, Україна*¹*Знак Юрій Зеновійович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: yurii.z.znak@lpnu.ua*²*Гринишин Олег Богданович, док. техн. наук, проф., завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: ogrynyshyn@ukr.net*³*Червінський Тарас Ігорович, канд. хім. наук, доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: taras.i.chervinskyi@lpnu.ua*

Вивчено склад нафтового шламу, одержаного під час переробки нафти на нафтопереробному заводі. Досліджено проби свіжих нафтошламів та нафтошламів тривалого зберігання, відібраних на різних глибинах ставка-накопичувача.

Ключові слова: нафтошлам, ставок-накопичувач.

Під час переробки нафти на нафтопереробних заводах утворюються нафтовмісні відходи – нафтові шлами, «пасткові» продукти тощо [1]. Вони накопичуються у спеціальних відкритих ємностях та негативно впливають на довкілля, забруднюючи повітря і ґрунтові води. В нафтовмісних відходах знаходиться значна кількість вуглеводнів різної будови, які є цінною сировиною для подальшого використання [2].

Нами досліджено склад недавно утворених нафтових шламів та нафтошламів тривалого зберігання, утворених на нафтопереробному заводі ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття». Склад нафтошламів наведений в табл. 1-2. Пробі відбиралися по глибині ставка-накопичувача: проби 1 та 6 – на поверхні, а 6 та 10 – на дні ставка.

Таблиця 1

Склад нафтошламу тривалого зберігання в залежності від глибини відбору проби

Вміст у нафтошламів, % мас.	Номер проби нафтошламу				
	1	2	3	4	5
Води	15,7	16,4	24,0	50,9	40,8
Механічних домішок	8,9	11,5	10,8	23,7	31,4
Органічної частини	75,4	72,1	65,2	25,4	27,8

Таблиця 2

Склад недавно утвореного («свіжого») нафтошламу

Вміст у нафтошламів, % мас.	Номер проби нафтошламу				
	6	7	8	9	10
Води	2,8	37,3	25,1	13,9	5,9
Механічних домішок	0,4	5,6	13,0	22,6	27,9
Органічної частини	96,8	57,1	61,9	63,5	66,2

Встановлено, що вміст в нафтошламах води, механічних домішок та органічної (вуглеводневої) частини змінюється в широких межах. У ставках нафтошламів тривалого зберігання можна умовно виділити два шари: продуктивний шар та придонний (непродуктивний) шар. До складу верхнього (продуктивного) шару входить основна частина вуглеводнів і порівняно невелика кількість води і механічних домішок. Нижній (непродуктивний) шар складається з приблизно рівних кількостей води, механічних домішок та вуглеводневої частини. У ставку з «свіжим» нафтошلامом можна умовно виділити декілька шарів. Верхній шар (проба 6) складається в основному з органічної (вуглеводневої) частини та порівняно незначної кількості води і механічних домішок. Його товщина складає декілька сантиметрів. Середній шар – це вода, забруднена нафтопродуктами і механічними домішками. Внизу знаходиться саме шар нафтошлама (проби 7-10).

В подальшому буде вивчено склад та властивості органічної (вуглеводневої) частини нафтошламів з метою встановлення раціонального напрямку їхнього практичного використання.

Бібліографічний список

1. Рагімова К. Особливості знешкодження нафтовмісних промислових відходів / Рагімова К., Абдуллаєва Н. // Науковий вісник НЛТУ України.– 2015.– 25(3).– С. 106-112.
2. Вдовенко, С.В. Розробка комплексного методу переробки нафтошламів / Вдовенко, С.В., Бойченко, С.В. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий.– 2015.– 1/6 (73).– С. 8-12.

Characteristics of oil sludges formed at oil refineries

Znak Yurii, postgraduate student, Grynshyn Oleg, Doctor of Technical Sciences,
Chervinsky Taras, PhD in chemical sciences (Lviv Polytechnic National University)

The composition of oil sludge obtained during oil processing at an oil refinery was studied.

Samples of fresh oil sludge and oil sludge of long-term storage, taken at different depths of the storage pond, were studied.

Key words: oil sludge, storage pond.

УДК 665.71

Характеристика продуктів піролізу поліетиленових відходів

Т.І. Червінський¹, К.О. Гринишин², В.Й. Скорохода³

Національний університет «Львівська політехніка», кафедра хімічної технології переробки нафти і газу (ХТНГ), 79013, м. Львів, вул. С.Бандери, 12, Україна

¹ Червінський Тарас Ігорович, канд. хім. наук, доцент каф. ХТНГ, e-mail: chervinskijt@gmail.com

² Гринишин Ксенія Олегівна, аспірантка каф. ХТНГ, e-mail: xeniagrynn@gmail.com

³ Скорохода Володимир Йосипович, докт. техн. наук, проф., директор ІХХТ, e-mail: vskorohoda@yahoo.com

Проведено аналіз продуктів низькотемпературного піролізу поліетиленових відходів. Встановлено, що вузькі фракції, виділені з піроконденсату, можуть використовуватися як сировина для виробництва товарних моторних палив.

Ключові слова: піроліз, піроконденсат, поліетиленові відходи.

Для того, щоб зберегти планету від катастрофічного забруднення полімерними відходами їх потрібно належним чином утилізувати. Серед відомих методів на особливу увагу заслуговує низькотемпературний піроліз полімерних відходів, оскільки він дає змогу в повній мірі використати особливості хімічної будови полімерів. Провівши термічну деструкцію полімерів можна одержати низькомолекулярні вуглеводні, які є подібними до нафтових вуглеводнів. В результаті можна, по-перше, частково вирішити проблему забруднення довкілля, а, по-друге, знизити використання сирової нафти, що належить до вичерпних копалин.

Нами досліджено процес низькотемпературного піролізу відходів поліетилену. Процес проводили на лабораторній установці при атмосферному тиску за температури 410°C. Вихід піроконденсату складав 84,9 %мас. на сировину. Характеристика піроконденсату наведена в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика піроконденсату піролізу поліетиленових відходів

Показник	Од. вим.	Значення
Зовнішній вигляд	-	Рідина темно-жовтого кольору з характерним запахом
Густина	г/см ³	0,907
Показник заломлення	-	1,4314
Вміст сірки	% мас.	відсутність
Йодне число	г I ₂ /100 г	85,9
Температура застигання	°C	+4
Температура спалаху у відкритому тиглі	°C	51
Температура спалаху у закритому тиглі	°C	29

Одержаний піроконденсат розділяли на бензинову (п.к.-200°C) та дизельну (200-350°C) фракції і залишок. Після цього аналізували отримані фракції і залишок за стандартизованими методиками.

Встановлено, що бензинова фракція, виділена з піроконденсату піролізу поліетилену має густину 0,738 г/см³, тиск насиченої пари 32,7 кПа. Вихід цієї фракції складає 28,5 % мас. на піроконденсат. Щодо фракційного складу, то він дещо обважчений: температура початку кипіння 61°C, а температура википання 50 % фракції складає 169°C.

Дизельна фракція, виділена з піроконденсату, характеризується такими показниками: густина 0,795 г/см³; температура застигання +5°C; температура спалаху в закритому тиглі 74°C. Вихід фракції складає 63,7 % мас. на піроконденсат.

Залишок, одержаний при перегонці піроконденсату, характеризується такими показниками: густина 0,887 г/см³; температура застигання +19°C; температура спалаху у відкритому тиглі 109°C. Вихід залишку становить 7,8 % мас. на піроконденсат.

Жодна з отриманих фракцій не відповідає вимогам до відповідних товарних нафтопродуктів. Отже ці фракції можуть бути використані як кількісна добавка до товарних нафтових палив, або їх можна направити на додаткову переробку разом з нафтовими фракціями відповідного фракційного складу з метою одержання товарних нафтопродуктів.

Characteristics of pyrolysis products of polyethylene waste

T.I. Chervinsky, PhD in chemical sciences, K.O. Grynshyn, student, V.Y. Skorokhoda, Doctor of Technical Sciences ([Lviv Polytechnic National University](http://www.lviv-polytechnic.com))

An analysis of products of low-temperature pyrolysis of polyethylene waste was carried out. It was established that the narrow fractions separated from the pyrocondensate can be used as raw materials for the production of commercial motor fuels.

Key words: *pyrolysis, pyrocondensate, polyethylene waste.*

УДК 662.75:665.6 (082)

Інформаційна база сучасних додатків (присадок) до складу моторних палив

Бойченко С.В.

*Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського»,
м. Київ, 03056, вул. Борщагівська 115, Україна*

Бойченко Сергій Валерійович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автоматизації електротехнічних і мехатронних комплексів, E-mail: chemmotology@ukr.net

Систематизовано асортимент додатків (присадок) і добавок до бензинів і палив для ПРД. Ці дані можуть слугувати класифікацією додатків до складу моторних палив, в основу якої покладено призначення додатку для надання або поліпшення експлуатаційних властивостей виду палива.

Ключові слова: *додатки (присадки), моторні палива, якість, хімотологія*

Розвиток хімотології, паливної галузі взагалі та паливного матеріалознавства авіаційної техніки зокрема тісно пов'язаний із проблемою покращення якості бензинів і палив для повітряно-реактивних двигунів (ПРД). Цю завжди актуальну проблему, що постає перманентно перед галуззю, прийнято вирішувати за двома напрямками розроблення якісних нових і ефективного використання традиційних продуктів необхідного та поновлювального асортименту, зокрема:

- спеціальних за складом і будовою речовин і сполук – так званих додатків (присадок) (до 0,5 % мас.) та добавок (до 2 % мас. і більше), що виявляючи

цілеспрямовані функціональні властивості, покращують експлуатаційні показники палив;

- нових, синтетичного або біосинтетичного походження сполук – потенційних палив як компонентів (більше 2 % мас.) для створення найсучаснішого типу палив – композиційних, що одержують компаундуванням традиційних (мінеральних або (і) синтетичних) і нових паливних компонентів і відповідних додатків і (або) добавок, або цілий їх пакет.

Визначально важливими питаннями даної проблеми є урахування:

а) енерго- і ресурсозберігаючих аспектів; б) екологічної безпеки для довкілля та людини додатків, добавок і всіх інших можливих компонентів; в) техніко-економічних переваг і доцільності відбирання окремих складників композиційних палив.

Асортимент додатків і добавок до палив взагалі перевищує тридцять типів.

Найбільш поширеними додатками є антидетонатори, що призначені для покращення процесів згорання палив і корегування їх октанового числа (ОЧ).

На сьогодні розроблення антидетонаторів здійснюється двома напрямками. Перший передбачає пошук нових нетоксичних металомістких антидетонаторів, другий (головний) – модифікація складу бензинів додаванням ароматичних вуглеводнів, беззольних антидетонаторів (амінів), алкілатів, кисеньвмісних сполук – оксигенатів (спирти, ефіри), інших високооктанових компонентів.

На підставі аналізу літературної та нормативно-технічної бази було систематизовано асортимент додатків і добавок до бензинів і палив для ПРД. Отримані дані можуть слугувати класифікацією додатків до складу моторних палив, в основу якої покладено призначення додатку для надання або поліпшення експлуатаційних властивостей виду палива.

Information base of modern additives to the composition of motor fuels

Boichenko S.V., Doctor of Technical Sciences, Professor (National Technical University of Ukraine "KPI named after Igor Sikorsky")

The assortment of applications (additives) and additives to gasoline and fuels for the PRD has been systematized. These data can serve as a classification of additives to the composition of motor fuels, which is based on the purpose of the additive to provide or improve the operational properties of the type of fuel.

Key words: additives (additives), motor fuels, quality, chemistr.

УДК 543.657.5: (083.76)

Застосування методу пінч-аналізу в процесах нафтогазової промисловості

С.М. Биканов¹, К.О. Горбунов², Т.Г. Бабак³

Національний Технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

¹ Биканов Сергій Миколайович, канд. техн. наук, доц. каф ІТПА, e-mail: sergiobyk1980@gmail.com

² Горбунов Костянтин Олександрович, канд. техн. наук, проф. каф ІТПА, e-mail: gor.kona2016@gmail.com

³ Бабак Тетяна Геннадіївна, доц. каф ІТПА, e-mail: tgbabak@gmail.com

Показано, що пінч-аналіз є одним із ефективних методів теплової інтеграції процесів в нафтогазовій промисловості, який дозволяє проводити як реконструкцію існуючих нафтогазових виробництв так і проектування нових підприємств із максимальною рекуперацією тепла. Наведено роботи, в яких доведена ефективність застосування цього методу на нафтогазових підприємствах первинної переробки нафти, гідроочистки, риформінгу, гідрокрекінгу.

Ключові слова: пінч-аналіз, нафтогазова промисловість, гідроочистка, риформінг, гідрокрекінг, рекуперація, складові криві.

Як відомо, процеси переробки нафти та газу супроводжуються нагріванням технологічних потоків та їх охолодженням. На нафтогазових підприємствах застосована велика кількість теплообмінних апаратів, в яких здійснюється необхідне нагрівання або охолодження речовин, тобто – теплообмін. Отже, постає питання щодо оптимального використання теплової енергії, яка виділяється при охолодженні гарячих потоків для нагрівання холодних. Це дозволить досягти максимального енерго- та ресурсозбереження.

Одним із методів, який використовується для реконструкції нових та модернізації існуючих технологічних систем із оптимальною рекуперацією теплової енергії, в тому числі у нафтогазовій промисловості, є метод пінч-аналізу [1].

Розвиток цього методу інтеграції пов'язаний з іменами таких вчених як Товажнянський Л.Л., Клемеш Й., Капустенко П.О., Болдирев С.О., Ульєв Л.М., Тарновський М.В. Дослідження продовжуються їх учнями, які в роботі [2] доводять зменшення енерговитрат на установці легкого гідрокрекінгу шляхом теплової інтеграції процесу.

Одним з етапів пінч-інтеграції – є побудова складових теплових кривих, що дає загальну картину потреби в нагріванні та охолодженні технологічних потоків. Ділянки, що перекриваються, показують кількість тепла, яка може бути максимально рекуперована, а ділянки які не перекриті, показують кількість енергії, яку треба підводити до системи та відводити з неї. Найближче зближення гарячої та холодної складових кривих дає точку пінча – мінімальну різницю температур, за якою можлива подібна рекуперація.

Користуючись такими принципами, було проведено велику кількість досліджень в галузі нафтопереробки як в Україні, так і в країнах Євросоюзу. В якості прикладу, можна також назвати дослідницькі роботи щодо зменшення енерговитрат із застосуванням пінч-аналізу на установці первинної переробки нафти [3]. Цей метод також застосовувався на установках глибокої переробки нафти, наприклад, проведено пінч-реконструкцію секцій гідроочистки та каталітичного реформінга [4].

Взагалі, всі ці роботи пов'язано із модернізацією або реконструкцією підприємств. Метою робіт є зменшення енерговитрат завдяки рекуперації тепла. Тому, в якості висновків, можна сказати, що метод пінч-інтеграції був і є на сьогоднішній день одним з актуальних та прогресивних методів інтеграції в нафтогазовій промисловості.

Бібліографічний список

1. Смит Р., Клемеш Й., Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Ульев Л.М. Основы интеграции тепловых процессов.– Харьков: НТУ «ХПИ». 2000.– 456 с.
2. Миронов А.М., Ильченко М.В. Интеграція теплообмінної системи блоку стабілізації гідрогенізату на устано-вці легкого гідрокрекінгу // Інтегровані технології та енергозбереження.– Харків: НТУ «ХПІ», 2019.– № 4. – С. 14–21.
3. Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Ульев Л.М., Болдырев С.А., Арсеньева О.П., Тарновский М.В. Интеграция тепловых процессов на установке первичной переработке нефти АВТ А 12/2 при работе в зимнее время. // Теоретические основы химической технологии.– 2009.– Т.43.– №6.– С. 665–676.
4. Ульев Л.М. Пинч-реконструкция секций гидроочистки и каталитического риформинга на установке Л-35- 11/600 / Л.М. Ульев, Д.Д. Нечипоренко // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ «ХПІ», 2013. – № 2. – С. 95–101.

Application of the pinch analysis method in the oil and gas industry

Bykanov S.M., Gorbynov K.A., Babak T.G.

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

Kyrychova str., 61002, Kharkiv, Ukraine

It is shown that pinch-analysis is one of the effective methods of thermal integration of processes in the oil and gas industry, which makes it possible to carry out both the reconstruction of existing oil and gas production facilities and the design of new enterprises with maximum heat recovery. Works are presented that prove the effectiveness of this method in oil and gas enterprises of primary oil refining, hydrotreatment, reforming, hydrocracking.

Key words: *pinch analysis, oil and gas industry, hydrotreatment, reforming, hydrocracking, recuperation, component curves.*

UDC 665.637.8

Study of technological parameters of acid tar processing

I.Ya.Pochapska¹, Yu.Ya. Khlibyshyn², O.B.Hrynyshyn³

Lviv Polytechnic National University, 79013, 12 Bandera street, Lviv, Ukraine

¹ *Iryna Pochapska,, PhD, Associate Professor, Department of Civil Safety, e-mail: iryana.y.pochapska@lpnu.ua*

² *Yurij Khlibyshyn,, PhD, Associate Professor, Department of Organic Products Technology, e-mail: yurii.y.khlibyshyn@lpnu.ua*

³ *Oleh Hrynyshyn, DSc(Tech.), Prof., Head of Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing, e-mail: oleh.b.hrynyshyn@lpnu.ua*

The studies undertaken have established the effect of the ratio of acid tar coupled with straight-run petroleum tars introduced into the process. The influence temperature of the process, of final heating temperature of the bitumen mass in the reactor, of stirring intensity of the reaction mixture in the reactor on the quality are installed. The possibility of directional regulation of process parameters to obtain bitumen with appropriate properties showed.

Keywords: *acid tar, bitumen, ductility, penetration. temperature.*

The purpose of the studies identifies the influence of various parameters on the treatment of acid tar that has been dumped in lagoons for a long time by turning it into petroleum-based bitumen.

The research carries out with acid tar, which has been dumped for a long time in the lagoons of Lviv Research and Development Petroleum-Refining Plant, whose characteristics give in Table 1. In [1], the results of earlier studies on determining the ignition temperatures of individual components and their mixtures (in the ratio of 50:50) are presented.

Table 1

Acid tar group chemical composition, physical and chemical parameters

Item No.	Parameter	Parameter value
1	Content of oils, % wt, including paraffin naphthenic hydrocarbons monocyclic aromatic hydrocarbons bicyclic aromatic hydrocarbons polycyclic aromatic hydrocarbons	20.0 7.4 2.9 5.7 4.0
2	Resin content, % wt	7.4
3	Sulphonic acid content, % wt	50.8
4	Content of impurities, % wt	11.6
5	Water content,% wt	10.2
6	Viscosity by viscometer with the hole of 5 mm at 100 °C, cSt	96.2
7	Acid number, mg KOH/g	8.9
8	Total sulfur content, % wt	1.34

The bituminous mass is generated from a mixture of acid and straight-run tars when they are simultaneously heated. The research indicated that with increasing content of acid tar in the mixture, the softening point rises, while the ductility and penetration decrease. The conducted study showed that the initial temperature in the reactor has little effect on the main qualitative indicator of bitumen. The supply of acid tar to the reactor at a temperature above 200 °C contributes to the production of bitumen in which the homogeneity is broken, and compaction products are present in the form of small grains. The intensity of heating of the reaction mass or/and the rate of temperature increase are essential factors of the process control. We established that an increase in the heating rate leads to an increase in the rate of reactions and the intensity of the process during its intensive release of steam and an increase in the reaction volume.

The technological features of the use of acid tar in bitumen production were studied and the optimal conditions for the process were established, namely: the content of the acid tar mixture is 20-35%, the final heating temperature of the bitumen mass is 300-320 C. Based on the results of these researches, it can be asserted that changing the ratio of acid tar to straight-run tar in the mixture can affect the quality of bitumen in a wide range.

References

1. Y. Khlibyshyn, I. Pochapska, O. Grynysyn, Z. Gnativ. The study of the fabrication of bitumen from acid tars and oil residues // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2018. – № 5 (120). – С. 161–167.

2 Fryder I.V., Topilnytskyi P.I., Hrynyshyn O.B. Vykorystannia kyslykh hudroniv u vyrobnytstvi naftovykh bitumiv // *Visnyk Natsionalnoho universytetu "Lvivska politehnika"*. Khimii, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia. – 2013. – № 761. – P.452-457.

Study of technological parameters of acid tar processing

I.Ya.Pochapska, PhD, Yu.Ya. Khlibyshyn, PhD, O.B.Hrynyshyn, DSc(Tech.)
(LPNU)

The studies undertaken have established the effect of the ratio of acid tar coupled with straight-run petroleum tars introduced into the process. The influence temperature of the process, of final heating temperature of the bitumen mass in the reactor, of stirring intensity of the reaction mixture in the reactor on the quality are installed. The possibility of directional regulation of process parameters to obtain bitumen with appropriate properties showed.

Keywords: acid tar, bitumen, ductility, penetration, temperature.

УДК 665.6-404

Тверді нафтові відкладення та їх використання

Ю.Я. Хлібишин¹, І.Я. Почапська²

Національний університет «Львівська політехніка», 79000, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, Україна

¹Хлібишин Юрій Ярославович, канд. техн. наук, доцент кафедри технології органічних продуктів, e-mail: yurii.y.khlibyshyn@lpnu.ua

²Почапська Ірина Ярославівна, канд. техн. наук., доцент кафедри цивільної безпеки, e-mail: iryna.y.pochapska@lpnu.ua

Вивчено склад твердих нафтових відкладів, які утворюються під час видобування, транспортування та зберігання нафти. Для проб твердих нафтових відкладів та озокериту проведено аналіз фракційного складу та досліджено груповий вуглеводневий склад відібраних фракцій. Показана подібність вуглеводневого складу твердих нафтових відкладів та озокериту.

Ключові слова: озокерит, тверді нафтові відклади, парафін.

При видобутку нафти, її транспортуванні та зберіганні утворюються тверді нафтові відкладення (ТНВ), основу яких становлять високомолекулярні тверді вуглеводні, а також містять смоли, асфальтени. ТНВ спалюють або зберігають у ямах, що призводить до забруднення довкілля. Незважаючи на чималі обсяги накопичених ТНВ, вони досі не знайшли кваліфікованого застосування. Розроблені у 70-х роках ХХ століття технології переробки ТНВ виявилися

нерентабельними через значну кількість стадій та складність апаратурного оформлення [1].

З метою їх кваліфікованого використання було досліджено фракційний, груповий вуглеводневий та структурно-груповий склад, а також вивчено фізико-хімічні показники. Отримані результати порівнювали з аналогічними показниками озокериту (м. Борислав, Україна) [2].

Таблиця 1

Груповий вуглеводневий склад дистильованих фракцій ТНВ та озокериту*

Показники	Межі кипіння фракції, °С				
	200-300	300-350	350-400	400-450	450-500
Вихід фракції, %	8,5/2,5	5,0/4,3	4,87,1	5,1/10,4	6,8/14,2
алкано-циклоалкани, %	85/68	80/74	78/79	82/83	87/88
Арени I групи, %	8/17	10/15	9/10	8/9	7/8
Арени II и III груп, %	7/15	8/8	9/9	7/7	6/4
Арени IV групи и смоли, %	0/0	2/3	4/2	3/1	0/0

* Чисельник – значення для ТНВ, знаменник – значення для озокериту

Зі зростанням температури кипіння фракцій, збільшується вміст алканових структур, а циклоалканових відповідно зменшується. Розподіл ароматичних структур у фракціях має екстремальну залежність. У дистильованій частині ТНВ зі зростанням температури кипіння фракцій зростає вміст н-алканових вуглеводнів, а фракції від 350 до 500 °С містять значну кількість парафіну з температурою плавлення від 40 до 60 °С.

У залишкових фракціях >500 °С ТНВ та озокериту (виходи відповідно 69,8 та 61,5%) містяться такі групи вуглеводнів (%): алкано-циклоалкани – 70/64, циклоалкано-аренові – 18/21, смоли – 12/15 *.

На основі виконаних досліджень показано подібність вуглеводневого складу ТНВ та озокериту. Ці та інші експериментальні дані підтверджують можливість використання ТНВ як заміник озокериту після певної обробки. Інший важливий висновок, зроблений на основі результатів дослідження ТНВ та озокериту та їх зіставлення є підтвердженням нафтового походження озокериту. Таким чином, у процесі міграції нафти в породах породи відбувалося відкладення ТНО, які є озокеритом.

Бібліографічний список

1. Хлібишин Ю.Я., Почапська І.Я Дослідження фізико-хімічних властивостей ТНВ та нафт Прикарпатських родовищ // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – № 529. – Львів: 2005. – с. 148-151.
2. Копей Б. В. Склад і властивості асфальтосмолистих речовин / Б. В. Копей, О. Р. Мартинець, А. Б. Стефанишин // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. 2014. № 2(51). — С. 46-50.

Characteristics of oil sludges formed at oil refineries

Yu.Ya. Khlibyshyn, PhD, I.Ya.Pochapska, PhD, (LPNU)

We studied the composition of solid oil deposits formed during oil extraction, transportation and storage. The analysis of fractional composition and the group hydrocarbon composition of the allocated fractions for samples of solid oil deposits and ozokerite was investigated. Our research has shown the similarity between the hydrocarbon composition of solid oil deposits and ozokerite.

Key words: ozokerite, solid oil deposits, paraffin.

УДК 665.6; 665.7

Регенерація відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив кристалічним карбамідом

Р.І. Прокоп¹, О.Б. Гринишин², Т.І. Червінський³

Національний університет «Львівська політехніка», 79000, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, Україна

¹*Прокоп Роман Іванович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: romekprokop@gmail.com*

²*Гринишин Олег Богданович, док. техн. наук, проф., завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: ogrynyshyn@ukr.net*

³*Червінський Тарас Ігорович, канд. хім. наук, доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: taras.i.chervinskyi@lpnu.ua*

У роботі описано результати з вивчення процесу регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив у присутності кристалічного карбаміду. Вивчено вплив основних чинників керування процесом (кількості основного реагента, тривалості й температури) на зміну експлуатаційних властивостей очищених моторних олив. За встановлених оптимальних умов очищено відпрацьовані напівсинтетичні моторні оливи для бензинових та дизельних двигунів.

Ключові слова: напівсинтетична моторна олива, відпрацьована олива, карбамід, старіння оливи, рентгенофлуоресцентний аналіз, ІЧ-спектри.

Під час експлуатації моторної оливи у двигунах внутрішнього згорання (ДВЗ) у її складі накопичуються продукти розкладу присадок та зношення деталей ДВЗ, продукти окиснення, ущільнення вуглеводневої частини, асфальто-смолисті речовини, залишки неповноти згорання палива, що спричиняє незворотні зміни її якісного хімічного складу [1].

Для відновлення експлуатаційних властивостей відпрацьованих моторних олив (ВМО) їх регенерують фізичними, хімічними, фізико-хімічними, але найчастіше застосовують комбіновані методам, які є поєднанням перелічених методів. На особливу увагу заслуговує метод регенерації ВМО кристалічним карбамідом. Вивчено вплив кількості карбаміду, температури та тривалості процесу на експлуатаційні показники очищених мінеральних олив [2]. Однак, для відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив цей метод не був вивчений.

Нами вивчено основні закономірності процесу регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів у присутності кристалічного карбаміду. Вивчено вплив основних чинників керування процесом (кількості основного реагента, тривалості й температури) на зміну експлуатаційних властивостей очищених моторних олів. За встановлених оптимальних умов (тривалість – 80 хв., температура – 140 °С, кількість кристалічного карбаміду – 5 % мас) очищено відпрацьовані напівсинтетичні моторні оливи для бензинових та дизельних двигунів властивості яких подано у табл. 1.

Таблиця 1

Результати регенерації відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів кристалічним карбамідом

Показник	Castrol 10W-40		ELF 700 STI	
	Відпрацьована	Очищена	Відпрацьована	Очищена
КЧ, мг КОН/г	2,25	0,38	2,43	0,35
Вміст води, %	0,15	< 0,03	0,11	< 0,03
В'язкість, мм ² /с				
ν ₅₀	84,86	115,50	50,74	52,68
ν ₁₀₀	11,97	14,72	9,58	11,42
ІВ	60	60	90	92
Зольність, %	0,470	0,194	0,458	0,369
Вміст мех. домішок, %	1,24	0,51	0,042	0,030
Вихід, % мас.	-	97,00	-	97,50

За допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу вивчено неорганічну частину очищених олів. Встановлено, що після проходження процесу очищення ВМО кристалічним карбамідом відбувається зменшення вмісту металів в очищених оливах. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено зменшення кількості кисневмісних продуктів «старіння» в напівсинтетичних моторних оливах. Процес очищення відпрацьованих моторних напівсинтетичних олів у присутності кристалічного карбаміду доцільно використовувати як проміжну стадію комбінованого технологічного циклу регенерації відпрацьованих моторних олів.

Бібліографічний список

1. Hrynyshyn O., Korchak B., Chervinskyu T., Kochubei V. Change in properties of M-10DM mineral motor oil after its using in the diesel engine. *Chem. Chem. Technol.* 2017, № 3, P. 387-391. [doi: 10.23939/chcht11.03.387](https://doi.org/10.23939/chcht11.03.387)
2. Червінський Т.І., Гринишин О.Б., Корчак Б.О. Регенерація відпрацьованих моторних олів в присутності карбаміду. *Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування».* 2015, № 812, С. 158-162.

Regeneration of spent semi-synthetic motor oils with crystalline urea

Prokop Roman, postgraduate student, Grynyshyn Oleg, Doctor of Technical Sciences, Chervinskyi Taras, PhD in chemical sciences (Lviv Polytechnic National University)

The paper describes the results of the study of the regeneration process of spent semi-synthetic motor oils in the presence of crystalline urea. The influence of the main process control factors (the amount of the main reagent, duration and temperature) on the change in the operational properties of refined motor oils was studied. Used semi-synthetic motor oils for gasoline and diesel engines are purified under the established optimal conditions.

Key words: semi-synthetic motor oil, used oil, urea, oil aging, X-ray fluorescence analysis, IR spectra.

УДК 665.61

Дослідження товарних характеристик нафти

А.О. Бородін, О.В. Богоявленська

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»),
61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*

Бородін Антон Олександрович, студент групи ХТ-319 кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива», e-mail: flyfenicson228@gmail.com

Богоявленська Олена Володимирівна, к.т.н., доцент кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива», e-mail: evbsob@gmail.com

Проведено дослідження товарних характеристик нафти Личківського родовища (Дніпропетровська область). Отримано фізико-хімічні показники, які свідчать, що нафта є високопарафіністою з високим вмістом асфальто-смолистих речовин і низьким виходом світлих фракцій. Запропоновано проводити змішування такої нафти з легкою нафтою для підвищення її товарних характеристик. Запропоновано схему переробки важкої нафти для збільшення глибини її переробки.

Ключові слова: асфальто-смолисті речовини, важка нафта, в'язкість, густина, моторні палива, парафін, фракційний скла, хлористі солі.

Безперервне нарощування видобутку нафти призводить до поступового виснаження традиційних родовищ вуглеводнів. Внаслідок цього постало завдання пошуку додаткових джерел вуглеводневої сировини, зокрема пошуку, розвідки і видобутку покладів важких нафт й бітумів.

Термін «високов'язкі нафти» не має чіткого кількісного визначення. Це стосується як нижньої, так і верхньої меж величин в'язкості в пластових умовах, які згідно з існуючими класифікаціями на порядки відрізняються між собою (від 30 мПа·с до 2000 мПа·с) [1]. Пояснюється це різним підходом до визначення граничних значень в'язкості нафти, яке здійснювалося за результатами лабораторних досліджень або з урахуванням промислових даних.

В іноземній літературі, особливо американській, часто вживається термін «важкі нафти». Згідно [2] до них відносять нафти густиною більше 920-935 кг/м³. За верхню межу в'язкості частіше всього приймають величину 10000 мПа·с, за верхню межу густини – 965-1000 кг/м³.

Освоєння ресурсного потенціалу вуглеводнів Східного регіону України триває вже понад 80 років. На сьогодні в межах Східного нафтогазоносного регіону відкрито 244 родовища вуглеводнів, в тому числі 37 нафтових, 48 нафтогазоконденсатних, 6 нафтогазових, 104 газоконденсатних та 49 газових [3].

Нафта є основою світового паливно-енергетичного балансу, а продукти її переробки використовують в усіх галузях промисловості, сільського господарства, транспорті, в побуті. Важливий аспект освоєння високов'язких нафт і природних бітумів, крім їх генетичної спорідненості з традиційною нафтою, пов'язаний також з високими концентраціями в них цілого ряду рідкісних і розсіяних елементів (урану, нікелю, ванадію, платиноїдів, скандію, ренію та ін.), що дозволяє розглядати високов'язкі нафти і природні бітуми як комплексну сировину для цілої низки галузей народного господарства.

Поки що масштаби видобутку нафти в Україні невеликі через виснаження запасів і недостатнє проведенні розвідувальних робіт. На собівартість нафти дуже впливає спосіб її видобутку. Видобута в Україні нафта має відносно високу собівартість, оскільки видобуток її прогресивним фонтанним способом майже зупинився [4]. Вартість нафти у районах споживання значною мірою визначається витратами на її транспортування, які залежать від діаметра трубопроводу, вмісту в сирій нафті парафіну, потужності нафтоперекачувальних станцій. В останні роки визначилася тенденція подорожчання нафти, яка пов'язана з ускладненнями умов видобутку та експлуатації більшості родовищ.

Нафтопереробна промисловість України була представлена Кременчуцьким, Лисичанським, Херсонським, Бердянським, Дрогобичським, Львівським і Надвірнянським нафтопереробним заводами. На теперішній час Україна тільки частково забезпечує свою потребу в нафті. Хоча за загальним прогнозами запасів нафти і газу Україна має майже 19 млрд. т нафтового еквівалента. Для того щоб визначити геологічні запаси, необхідно враховувати і коефіцієнт успішності розвідки (промислових відкриттів), який становить 0,55. Сумарні прогнози геологічних запасів нафти і газу в надрах Північно-Крайньої глибинно-розломної зони і північного борту Дніпровсько-Донецької западини можуть становити 7-10 млрд. т. нафтового еквівалента.

Запаси нафти розвідані на великих глибинах - до 5-6 тис. м. Освоювати такі свердловини важко, але сучасна техніка та технологія роблять це цілком можливим.

Дніпровсько-Донецький район охоплює Дніпровсько-Донецьку западину й північно-Західну околицю Донбасу. Тут зосереджені основні нафторесурси України. Промислове значення мають Леляківське, Прилуцьке, Гнідинцевське родовище (Чернігівська область), Качанівське (Сумська область), Радченківське (Полтавська область). В останні роки на Сумщині видобувалось половина нафти України. Нафта тут залягає на глибині 8-9 тис.м.

В даній роботі наведено результати лабораторних досліджень фізико-хімічних властивостей [5] нафти Личківського родовища (Дніпропетровська

область), запаси якого дорівнюють близько 1 млрд. м³ газу та 4 млн. т нафти з конденсатом. Введення Личківського родовища в експлуатацію гальмувалося через технічні складнощі – личківська нафта містить більше 28 % парафіну та асфальто-смолистих речовин і внаслідок цього застигає при температурі +26 °С, утворюючи пробки у свердловинах та трубопроводах.

Дослідження виявило такі фізико-хімічні показники проби нафти, які визначали за стандартними методиками: густина становить 984,25 кг/м³ при 15 °С, кінематична в'язкість при 20 °С – 4,60 мм²/с, при 50 °С – 0,65 мм²/с. Вміст води становить 19,66 %, механічних домішок – 0,94 %, хлористих солей – 141,25 мг/дм³, загальної сірки – 655 мг/кг. Вміст асфальто-смолистих речовин – 4,66 мас. %, парафіну – 18,23 %. Температура застигання становить +20 °С, температура плавлення парафіну – 63,8 °С. При визначенні фракційного складу визначено початок кипіння – 80 °С, кінець кипіння – 187 °С. Об'ємна частина відгону становить 10,5 %, залишку – 89,5 %.

За отриманими результатами досліджену нафту можна класифікувати як малосірчисту – за вмістом сірки та як бітумінозну – за значенням густини, за виходом фракцій до 200 °С та 300 °С та масовою долею парафіна.

Нафта є високопарафіністою, що пояснює низький вихід легких низькокиплячих фракцій внаслідок присутності збільшеної кількості важких вуглеводнів при такому вмісті парафіну, і які википають при більш високих температурах. При перегонці парафін переганяється разом з дистилатом, що призводить до погіршення товарних якостей нафтопродуктів. Найбільш важкими формами парафіну є мікрочисталичні церезини, які залишаються після перегонки мазуту і являють собою суміш циклоалканів і твердих аренів та алканів. Циклоалканів у церезині порівняно мало.

За існуючих технологій вихід цільових світлих нафтопродуктів на стадії первинної атмосферно-вакуумної переробки суттєво залежить від якості сировини. Чим важче нафта, тим менше вихід моторних палив. Це питання можна вирішити змішуванням нафти Личківського родовища з легкою нафтою. Така технологія сприяє оптимізації режиму перекачування нафти і окрім зниження витрат на транспортування покращить ефективність первинної переробки і значно підвищить загальний вихід легких фракцій.

Після змішування важкої нафти Личківського родовища з легкою нафтою спостерігається підвищення виходу світлих фракцій до 30 %.

На основі проведеного дослідження фізико-хімічних властивостей нафти можливим є такий варіант переробки важкої нафти Личківського родовища. З установки первинної переробки бензинову фракцію (до риформінгу) піддають гідроочистці від сірчистих з'єднань. Дизельну фракцію піддають депарафінізації для отримання дизельного палива з необхідними температурою застигання та вмістом сірки. Кислий газ з установок направляють на виробництво сірки, мазут – на вакуумну перегонку. Масляні фракції направляють на установку депарафінізації та на установку змішування. Гудрон направляють на установку вісбрекінга для отримання додаткової кількості бензинової фракції, залишок від переробки – на котельне паливо. При

використанні такої схеми можливим є отримання максимальної кількості моторних палив та нафтових олив з необхідними характеристиками

Отже, підвищений вміст парафіну призводить до зменшення загального виходу легких низько киплячих фракцій, що свідчить про негативний вплив присутності високопарафіністих компонентів у формуемій суміші. Зі збільшенням долі смол та асфальтенів зростає кількість гетероорганічних та сірковмісних з'єднань, що призводить до збільшення витрат на підготовку та переробку нафти. Додавання легких малов'язких розчинників до важких нафт сприяє підвищенню плинності, що полегшує транспортування, покращує нафтову суміш взагалі, збільшуючи вихід світлих фракцій.

Запропонована схема переробки важкої нафти дозволить збільшити глибину переробки нафти, отриманню моторних палив високої якості, збільшенню асортимента нафтопродуктів.

Бібліографічний список

1. Vyramjee R. J. Heavy crudes and bitumes categorized to help assess resources, techniques / R.J. Vyramjee // Oil and Gas, 1983. vol. 81, № 27. P. 78-82.2.
2. Martinez A. R. Classification and nomenclature systems for petroleum reserves / A. R. Martinez, D. C. Ion, G. J. De Sorsy // Special report for the XI World Petroleum Congress. London, 1983.
3. Мала гірнича енциклопедія: У 3 т. / за ред. В. С. Білецького – Донецьк: Донбас, 2004. Т. 1. 640 с.
4. Стебельська Г. Я. Геологічні умови розвідки та розробки покладів високов'язких нафт та природних бітумів / Г. Я. Стебельська // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Харків, 2015. № 1157 – С. 53-57.
5. Саранчук В. І. Хімія і фізика горючих копалин / В. І. Саранчук, М. О. Ільяшов, В. В. Ошовський, В. С. Білецький. Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. 600 с.

Study of commodity characteristics of oil

A.O. Borodin, student of the group ХТ-319, O.V. Bogoyavlenska, O.V.

Bogoyavlenska Candidate of Technical Sciences (NTU «KhPI»)

A study of commodity characteristics of oil from the Lychkiv deposit of Dipropetrovsk region was conducted. Physico-chemical parameters were obtained, which indicate that the oil is highly paraffinic with a high content of asphalt-resinous substances and a low yield of light fractions. It is proposed to mix such oil with light oil to improve marketability.

Keywords: asphalt-resinous substances, heavy oil, viscosity, density, paraffin, fractional glass, chloride salts.

Перспективи використання лігніну як модифікатора дорожніх нафтових бітумів

Т.А. Чіпко¹, Ю.В. Присяжний²

Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна

¹Чіпко Тарас Андрійович, аспірант кафедри ХТНГ, e-mail: taras.a.chipko@lpnu.ua

²Присяжний Юрій Володимирович, канд. техн. наук, доц. кафедри ХТНГ, e-mail: yurii.v.prysiazhnyi@lpnu.ua

Описано наявні результати і перспективи використання лігніну як модифікатора нафтових бітумів. Висловлено припущення, що напрям модифікування дорожнього нафтового бітуму лігніном можна і доцільно суттєво розвинути.

Ключові слова: бітум, лігнін, модифікування.

Дорожній нафтовий бітум на даний час є основним в'язучим матеріалом, що використовується у будівництві автомобільних доріг. Не виключенням є і Україна, де попит на нього постійно зростає. Наприклад, в 2014 році споживання дорожнього бітуму у нашій країні становило близько 180 тис. тонн, в 2017 – 570 тис. тонн, в 2020 – 1,15 млн. тонн. [1, 2]. Зрозуміло, що зараз у зв'язку з COVID-19 і війною ця тенденція пригальмувала, проте після їх закінчення, очевидно, вона відновиться й набуде ще стрімкішого характеру, оскільки необхідно буде будувати нові і ремонтувати зруйновані автомобільні шляхи.

Внутрішньою проблемою будівництва доріг є те, що як і будь яка галузь, яка розвивається, дорожнє будівництво все жорсткіше ставиться до якості використовуваних матеріалів, зокрема, до бітуму. На даний час можна виокремити два ефективні і доступні методи забезпечення необхідних властивостей бітуму:

- підбір сировини і технології одержання дорожнього бітуму;
- модифікування дорожнього бітуму.

Перший метод є дешевшим. Проте, він є доступним у випадку наявності варіативності типів сировини, а це, в сучасних умовах режимів роботи нафтопереробних підприємств, є практично неможливим. Окрім того, вимоги до показників якості немодифікованих бітумів, як правило, не забезпечують одержання довговічних і міцних дорожніх покриттів. Тому на практиці, для будівництва якісних автомобільних шляхів і тривалої їх експлуатації, практично завжди використовують модифіковані бітуми, які, залежно від типу модифікатора, володіють покращеними термопластичними, еластичними, адгезійними та іншими експлуатаційними властивостями.

З цих причин, зараз, як правило, промислові виробники дорожніх нафтових бітумів використовують другий, дорожчий, спосіб – модифікують готовий товарний бітум різного роду додатками і цим самим забезпечують його необхідну якість.

Єдиним суттєвим недоліком практично всіх існуючих промислових модифікаторів є їх відносно висока вартість. Тому на даний час в науковій сфері, з подальшим впровадженням в промисловість, ведуться постійні дослідження, метою яких є пошук альтернативних дешевих модифікаторів дорожніх нафтових бітумів.

В цьому напрямку особливої уваги заслуговують різного роду речовини органічного походження, які є некондиційними продуктами промислових підприємств з переробки рослинної сировини. З огляду на характеристики, кількість, і безпечність для людини чи не на першому місці серед таких продуктів стоїть лігнін.

Лігнін – це один із найпоширеніших природних полімерів, який присутній у рослинному матеріалі, зокрема, в деревах. Він є проміжною ланкою між целюлозними волокнами та геміцелюлозою, яка забезпечує гнучкість і міцність деревини. Найбільше лігніну містять хвойні (до 35 %) і листяні (20-25 %) породи. Залежно від виду рослин складові лігніну можуть значно відрізнитися, що призводить до значної різноманітності його хімічного складу та структури. Загалом – це нерегулярний полімер з розгалуженими макромолекулами, основою яких є ароматичні кільця. Молекули лігніну також містять функційні групи, зокрема, гідроксильні та карбоксильні. Таким чином, за хімічним складом і структурою лігнін в певній мірі нагадує й відображає бітум (рис. 1). За фізичними властивостями лігнін, як і бітум, є термопластичним матеріалом, стан (твердий матеріал-пластична маса-рідина) якого сильно залежить від температури [3, 4].

Таким чином, на основі вищесказаного, ідея використання лігніну як модифікатора нафтових бітумів, зокрема, дорожніх виглядає дуже цікавою. На даний час в даному напрямку вже проведено доволі багато досліджень, результати яких показали їх доцільність і виправданість. Так, наприклад в роботі [5-7] проведено модифікування дорожнього бітуму лігніном і сумішшю «лігнін- Na_2CO_3 » («soda lignin»). Залежно від типу такого полімерного модифікатора він покращує пластичність, зменшує пористість, сповільнює старіння бітуму. Роботи [8, 9] присвячені частковій заміні бітуму лігніном, як альтернативним природнім полімером. Тобто тут лігнін виступає не модифікатором, а більше як замітник нафтового бітуму. Частка заміни бітуму лігніном становить 25 % мас.. При цьому сировинна база одержання лігніну, порівняно з нафтовим бітумом, трактується як відновлювальне джерело.

Проте, незважаючи на суттєву експериментальну базу і різноманітність отриманих результатів напрям модифікування дорожнього нафтового бітуму лігніном можна суттєво розвинути і доцільно це зробити. Наприклад, цікаво:

- провести дослідження з модифікування дорожнього бітуму «технічним» лігніном і порівняти отримані результати з даними щодо модифікування бітуму «чистим» лігніном;

- вивчити зміну модифікуючого ефекту промислових модифікаторів дорожніх нафтових бітумів при їх використанні для бітуму, лігніну, суміші бітум:лігнін;

- встановити вплив природи (складу) бітуму (окиснений, залишковий) на його здатність поєднуватись з лігніном.

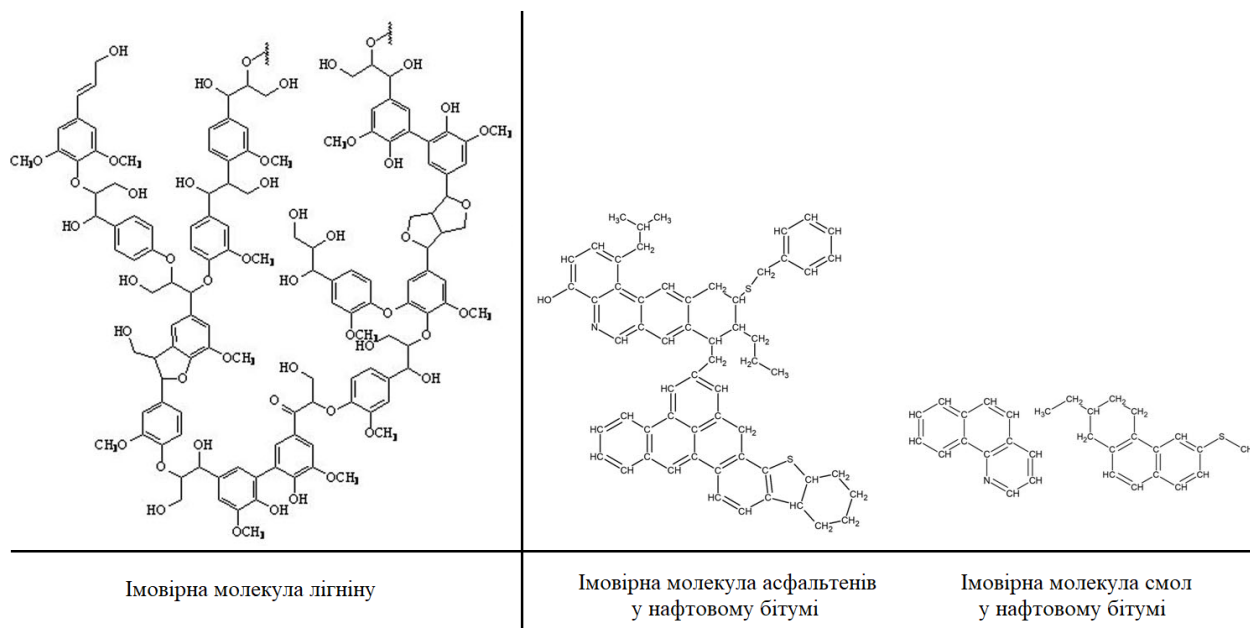


Рис. 1. Будова лігніну і нафтового бітуму

Бібліографічний список

1. Галкін А. В. Огляд бітумних в'язучих, що використовуються в Україні / Галкін А. В., Пиріг Я. І. // Дороги і мости. – 2021. – Вип. 23. – С. 60–75.
2. UNdata. A world information. – Режим доступу: <http://data.un.org/Data.aspx?q=bitumen&d=EDATA&f=cmID%3aBT>
3. Ponnusamy, V. K. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential / Ponnusamy, V. K., Nguyen, D. D., Dharmaraja, J., Shobana, S., Banu, J. R., Saratale, R. G., ... & Kumar, G. // Bioresource technology. – 2019. – Vol. 271. – P. 462-472. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.070>
4. Nasrullah, A. Comprehensive approach on the structure, production, processing, and application of lignin / Nasrullah, A., Bhat, A. H., Khan, A. S., & Ajab, H. // In Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials. – 2017. – 165-178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100959-8.00009-3>
5. Shivam Verma. A Review of Literature on Use of Modified Bitumen by Lignin and Waste Plastic in Bituminous Concrete / Shivam Verma, D. S. Ray // International Journal of Engineering Science and Computing. – 2020. – Vol. 10, № 2 – p. 24599.
6. Hui Yao. Review on Applications of Lignin in Pavement Engineering: A Recent Survey / Hui Yao, Yiran Wang, Junfu Liu, Mei Xu, Pengrui Ma, Jie Ji and Zhanping You // Frontiers in Materials. – 2022. – Vol. 8 – p. 803524. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.803524>

7. Yu J. Experimental study of soda lignin powder as an asphalt modifier for a sustainable pavement material / Yu J., Vaidya M., Su G., Adhikari S., Korolev E., & Shekhovtsova S. // Construction and Building Materials. – 2021. – 298. – 123884. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123884>

8. Van Vliet. Lignin as a green alternative for bitumen / Van Vliet, D., Slaghek, T., Giezen, C., & Haaksman, I. // In Proceedings of the 6th Euroasphalt & Eurobitume Congress, Prague, Czech. – 2016. – p. 1-3.

9. Wu, J. Investigation of lignin as an alternative extender of bitumen for asphalt pavements / Wu, J., Liu, Q., Wang, C., Wu, W., & Han, W. // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 283. – 124663. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124663>

The perspective of lignin usage as a road petroleum bitumen modifier

Taras Chipko, postgraduate student (Lviv Polytechnic National University)

Yurii Prysiaznyi, associate professor (Lviv Polytechnic National University)

Highlighted the available results of the lignin use to modify petroleum bitumens. Described the perspective of using lignin to modify the road petroleum bitumens. It is suggested that the direction of road petroleum bitumen modification with lignin can and should be significantly developed.

Keywords: bitumen, lignin, modification.

УДК 665.637.8

Вплив важкої смоли піролізу на процеси технологічного старіння окисненого бітуму

М.І.Донченко¹, О.Б.Гринишин²

Національний університет «Львівська політехніка», 79000, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, Україна

¹ Донченко Мирослава Ігорівна, док. філософії (PhD), e-mail: myroslava.i.donchenko@lpnu.ua

² Гринишин Олег Богданович, док. техн. наук, проф., завідувач кафедри ХТНГ, e-mail: ogrynyshyn@ukr.net

Досліджувалась здатність важкої смоли піролізу сповільнювати процеси технологічного старіння окисненого нафтового бітуму. Для порівняння вводили 5,0; 6,0 та 8,0 % мас. ВСП із подальшим зістарюванням отриманих зразків у печі RTFO. В ході досліджень та на основі порівняння одержаних даних із вихідним зразком було встановлено, що важка смола піролізу може використовуватись як ефективний інгібітор технологічного старіння окиснених нафтових бітумів. Рекомендована концентрація добавки складає 5 % мас. за визначених умов модифікування.

Ключові слова: технологічне старіння бітуму, окиснений бітум, дорожнє покриття, інгібітори, важка смола піролізу.

Серед речовин, що здатні сповільнювати або блокувати реакції окиснення, які протікають при нагріванні та контакті бітуму з киснем повітря, вирізняють окрему групу – антиоксиданти. До таких речовин можна віднести важку смолу піролізу (ВСП), що є в'язкою горючою рідиною, яка містить значну кількість

ароматичних вуглеводнів C_{8+} , а також поліциклічні ароматичні вуглеводні. Дана речовина застосовується як компонент котельного палива, при виробництві технічного вуглецю та нафтополімерних смол, або ж як пластифікатор бетонів.

Оскільки існує певний досвід щодо застосування ВСП як модифікатора для нафтових бітумів, було прийнято рішення дослідити вплив ВСП на процеси технологічного старіння окисненого в'язучого [1,2].

Зразок важкої смоли, що використовувався для модифікування бітуму було одержано при виробництві етилену, тривалість модифікування складала 2 год, температура процесу $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кількість добавки, що вводилась до бітуму становила 5,0; 6,0 та 8,0 % мас. відповідно. Як окиснений бітум використовували БНД 60/90 виробництва ПАТ «Укртатнафта». Технологічне старіння здійснювали із використанням печі RTFO із подальшим визначенням показників згідно стандартизованих методик.

Аналіз отриманих результатів вказує на наступне – з огляду на стійкість окисненого бітуму до технологічного старіння найкращі показники спостерігаються при введенні 5,0 % мас. ВСП. За такої кількості добавки, залишкова penetрація зразка знаходиться на високому рівні (82,7 %) в порівнянні із вихідним бітумом, також найменшими з-поміж усіх зразків є зміна маси (0,23 %) та зростання температури розм'якшеності ($4,4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Зі збільшенням кількості модифікатора, тобто при додаванні 6,0 та 8,0 % мас. ВСП, спостерігалось поступове погіршення властивостей після прогріття. Так, при введенні в бітум 6,0 % мас. ВСП, зміна маси складала 0,32 %; залишкова penetрація знижувалась до 61,0 % та зміна температури розм'якшеності складала $5,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. При додаванні 8,0 % мас. ВСП, зміна маси становила 0,96 %; залишкова penetрація – 50,0 % та зміна температури розм'якшеності складала $6,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідно. З огляду на одержані результати очевидним є недоцільне збільшення кількості ВСП понад 5,0 % мас. Водночас окрім зміни властивостей модифікованого бітуму після прогріття, важливо було порівняти вихідні показники модифікованого бітуму із немодифікованим зразком. При цьому, додавання ВСП в кількості 5 % мас. також продемонструвало найбільше зростання теплостійкості та пластичності у порівнянні з вихідним бітумом. Недоліком, що спостерігається при додаванні вказаної кількості модифікатора до окисненого бітуму є зниження глибини проникності голки, що зменшується із $63 \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм) для вихідного зразка до $52 \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм) для зразка із додаванням 5 % мас. ВСП. Таким чином, важка смола піролізу може бути рекомендована як інгібітор технологічного старіння окисненого бітуму за умови подальшого доопрацювання вихідного складу суміші [3].

Бібліографічний список

1. Fryder I. Usage of pyrolysis heavy resin for the petroleum bitumen production / Fryder I., Grynysyn O., Khlibyshyn Yu. // Proceedings of the National Aviation University. – 2013. – N 4 (57). – P. 135-138.
2. Гнатів З.Я. Використання важкої смоли піролізу у полімеризаційних процесах / Гнатів З.Я., Никулишин І.Є., Хлібишин Ю.Я., Рипка А.М. //

«Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (АРСТOS).: тези доп. – 2012. – С.75.

3. Grynysyn O. Investigation of petroleum bitumen resistance to aging / Grynysyn O., Donchenko M., Khlibysyn Yu., Poliak O. // Chemistry & Chemical Technology. – 2021. – Vol. 15, No. 3. – P 438-442.

The effect of pyrolysis heavy resin on the processes of technological aging of oxidized bitumen

M.I. Donchenko, Doctor of Philosophy (PhD), O.B. Grynysyn, Doctor of Technical Sciences

The ability of pyrolysis heavy resin (HRP) to slow down the processes of technological aging of oxidized petroleum bitumen was investigated. For comparison, 5.0; 6.0 and 8.0 % wt. HRP was entered with subsequent aging of the obtained samples in the RTFO furnace. Based on a comparison of the obtained results with the original sample, it was established that pyrolysis heavy resin can be used as an effective inhibitor of technological aging of oxidized petroleum bitumen. The recommended concentration of the additive is 5% wt. under certain modification conditions.

Keywords: technological aging of bitumen, oxidized bitumen, pavement, inhibitors, pyrolysis heavy resin.

УДК 691.16:625.06

Вплив концентрації полімерної добавки на фізико-механічні показники концентрованої вуглеводневої фракції

Мардупенко О.О.¹, Сінкевич І.В.²

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

¹Мардупенко Олександрович аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива. e-mail: alekseym93@ukr.net

²Сінкевич Ірина Валеріївна професор кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива. e-mail: ivsaam@gmail.com

Проведено дослідження захисних властивостей нафтопродуктів, отриманих із застосуванням вторинної сировини, зокрема полімеровмісного бітуму, які призначені для використання як аналогів нафтопродуктів, отриманих із класичної нафтової сировини.

Ключові слова: нафтовий шлам, полімер, композиція, бітум асфальтобетонна суміш.

Відомо, що виробництво і подальше практичне застосування ПВБМ передбачає встановлення впливу концентрації полімерної добавки на змінення основних ПЯ

Для встановлення цього впливу, були проведені лабораторні дослідження, які включали у себе визначення стандартизованих ПЯ у відповідності до [5] в залежності від концентрації полімерної добавки у діапазоні значень від 3,0 до 10% мас.

Зі збільшенням концентрації полімерної добавки спостерігається суттєве зниження величини $x_{пен}$ ПВБМ, що свідчить про ущільнення структури.

У відповідності до ДСТУ 4044-01 «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия» раціональні значення $x_{пен}$ при 25 °С для БНД-90/130 допустимі значення $x_{пен}$ для знаходяться у діапазоні 91-130 мм $\times 10^{-1}$. Тоді керуючись цими значеннями відмітимо, що для проби №1, діапазон

раціональних значень x , знаходиться у межах 4,2-7,5% мас.; для проби №2 у межах 4,8-8,5% мас. Дещо менші значення величини x , спостерігаються для проб підготовлених під вакуумом, які мають більш щільну структуру ніж проби підготовлені при атмосферному тиску. Так, для проба№3 цей діапазон знаходиться у межах 1,2-5,0% мас.; для проба№4 - 1,85-6,3% мас.

Зі збільшенням концентрації полімерної добавки у складі ПВБМ, відбувається збільшення величини його $t_{роз}$. Причому, до 5% мас. це змінення повільне, а при концентрації понад 5% мас. більш стрімке.

Враховуючи, що для марки БНД-90/130 допустимі значення $t_{роз}$ знаходяться у діапазоні 43-49 °С, визначимо для проби №1, діапазон раціональних значень x , який знаходиться у межах 1,15-1,85% мас.; для проби №2 – 1,55-2,3% мас.

Розглядаючи $x_{дук}$ відмітимо, що зі збільшенням концентрації полімерної добавки, дуктильність ПВБМ суттєво знижується. Це зумовлено, насамперед, поглинанням полімерною добавкою молекул оливи (відбувається набухання полімеру), і як наслідок, спостерігається втрата еластичності ПВБМ.

Так, що для марки БНД-90/130 допустиме значення $x_{дук}$ при 25°С знаходяться на рівні 65×10^{-2} . Діапазон раціональних концентрацій полімерної добавки для проби №1, перевищує 6,0 % мас.; для проби №2 – 7,5% мас. Дещо менші значення величини x , спостерігаються для проб підготовлених під вакуумом: для проби №3 цей діапазон знаходиться вище 3,8% мас.; для проби №4– 4,2 % мас.

Але більш низьким значенням $t_{кр}$. володіють ті проби ПВБМ, які були отримані на базі фракцій, що концентрувалися при атмосферному тиску: проби №1 та проба №2. Це пов'язано з більшим вмістом олив у їх складі, у порівнянні з пробами №3 та №4.

Розглядаючи залежність, що наведено на рис. 4.8, слід зауважити, що збільшення величини x полімерної добавки, призводить до погіршення розчинності ПВБМ у органічних розчинниках. Це пов'язано, насамперед, з стійкістю полімерів до різних агресивних середовищ і дії розчинників. Область допустимих значень за показником розчинності (x_p , %) для бітуму БНД-90/130 повинне перевищувати 99,0%. Тому, діапазон раціональних значень величини x полімерної добавки, в залежності від хімічного складу базової фракції та типу полімерної добавки знаходиться у досить вузьких межах: від 0,5 до 1,8% мас.

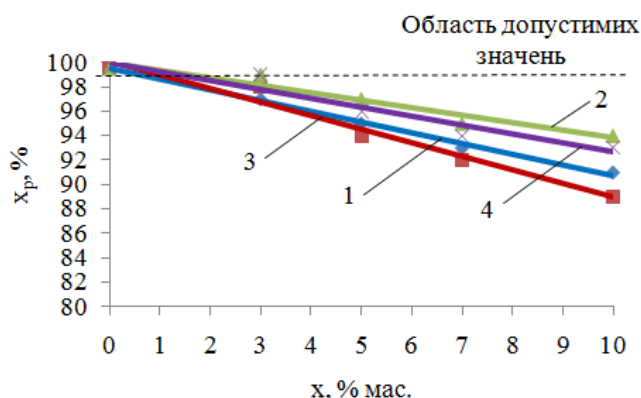


Рис. 4.8. Залежність x_p від x : 1 – проба №1; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба №4.

У зв'язку з тим, що гіпотеза про більш високий рівень функціональних властивостей ПВБМ ніж у класичних нафтових бітумів, повністю підтвердилася то існуюча нормативно-технічна документація, а саме ДСТУ 4044-2001, не підходить для нових матеріалів, якими є ПВБМ. Тому, для промислового випуску та подальшого застосування ПВБМ у будівельній галузі, необхідно розробляти і нову нормативно-технічну документацію (ДСТУ або ТУ), у якій допустимі числові значення, існуючих ПЯ повинні бути скореговані у відповідності до функціональних властивостей ПВБМ.

Бібліографічний список

1. Mardupenko O.O. Adhesion Properties of Modified Bitumen. / [A. Grigorov, O. Mardupenko, I. Sinkevich, A. Tulskaaya] // *Petroleum & Coal journal*. – 2020. – Volume 62, Issue 2, P. 572-576.
2. Мардупенко О.О. Захисні властивості нафтопродуктів, отриманих з вторинної сировини. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б., Сінкевич І.В] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2020. – №1. – С. 18–23.

Influence of the concentration of the polymer additive on the physical and mechanical parameters of the concentrated hydrocarbon fraction

Mardupenko O.O.¹, Sinkevich I.V.²

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

1 Mardupenko Oleksiy Oleksandrovych, graduate student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies. e-mail: alekseym93@ukr.net

2. Iryna Valeriivna Sinkevich, professor of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies. e-mail: ivsaam@gmail.com

A study of the protective properties of petroleum products obtained with the use of secondary raw materials, in particular polymer-containing bitumen, which are intended for use as analogs of petroleum products obtained from classical petroleum raw materials, was conducted.

Key words: oil sludge, polymer, composition, bitumen asphalt concrete mixture.

УДК 691.16:625.06

Технологія переробки суміші важких високов'язких нафт східного регіону України

Т.В. Ярмола¹, В.В. Романчук², П.І. Топільницький³

Національний університет «Львівська політехніка»; 12, вул. Ст. Бандери. Львів, 79013, Україна

¹Ярмола Тетяна Володимирівна, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти і газу

²Романчук Вікторія Володимирівна, канд.тех.наук, с.н.с. кафедри хімічної технології переробки нафти і газу

³Топільницький Петро Іванович, канд.тех.наук, доц., професор кафедри хімічної технології переробки нафти і газу

Досліджено нафти Яблунівського родовища Полтавської області України. Встановлено, що одержані продукти з досліджуваних нафт можуть використовуватись, як сировина для виробництва товарних бензинів та дизельних палив, а залишок процесу

служує сировиною для виробництва дорожніх бітумів. Розроблено основи технології переробки суміші важких високов'язкісних нафт Яблунівського родовища зокрема, запропоновано технологічну схему.

Ключові слова: високов'язка нафта, важка нафта, бензинова фракція, дизельна фракція, в'язкість, бітум.

Важка високов'язка нафта (ВВН) – це вуглеводнева рідина, яка характеризується густиною 920-1000 кг/м³ та в'язкістю від 10 до 100 мПа·с. [1-3].

В Україні зосереджено приблизно 2 % світових запасів важкої нафти, однак через складність відбору проб нафти, недостатнього видобутку таких нафт, практично відсутні публікації по їх дослідженню. Як приклад можна навести одне з найбільших — Яблунівське газоконденсатне родовище, яке розташоване в Полтавській області на відстані 17 км від м. Лохвиця.

На поточний час розвідані запаси нафти московських та башкирських відкладів Яблунівського родовища складають близько 50 млн т[4]. Українські НПЗ не призначені для переробки важких нафт. Деякі нафти можна традиційно переробляти у вигляді суміші зі звичайною легкою нафтою, але деякі з них потребують спеціалізованих заводів, які виробляють обмежений асортимент нафтопродуктів.

Вибір напрямку та технології переробки ВВН та асортименту одержуваних нафтопродуктів, визначається згідно фізико-хімічних властивостей нафти. Для досягнення поставленого завдання необхідно провести дослідження фізико-хімічних властивостей суміш нафт Яблунівського родовища, які будуть йти на переробку.

Метою даної роботи було розроблення основ технології переробки ВВН, а саме, обґрунтування та створення принципової технологічної схеми установки, а також складання технологічних рекомендацій щодо проведення процесу переробки ВВН.

Для дослідження було обрано нафти одержані із 4-ох свердловин Яблунівського родовища. Фізико-хімічні властивості вихідних нафт визначали за стандартними методами, перелік яких поданий в таблиці 1. Характеристики вихідної сировини подані в таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристика вихідних нафт

Показники	Розмірність	Нафта свердловина №88	Нафта свердловина №94	Нафта свердловина №337	Нафта свердловина №153 **	Стандарт
Густина при	кг/м ³	978	981	973	955	ASTM
Кінематична в'язкість при	мм ² /сек	488	2010*	470	28.5	EN ISO 3104
Коксивність	мас %	9.8	10.2	7.5	6.4	⁵
Масова частка	об. %	5.1	24.6	5.6	5.4	ASTM

Вміст сірки	мас %	2.8	2.9	3.1	1.68	ASTM
Вміст	мг/дм ³	2810	5250	7120	1260	ASTM
Вміст	мас %	17.2	23.6	15.1	22.8	ASTM
Температура	°C	32	42	7	5	ASTM
Фракційний	мас. %					ASTM D2887, ASTM D5307 i
Википає до		29	31	41	370	
Википає до		220	230	210	620	
Википає до		570	530	560	—	

Примітки: * в'язкість визначається за 50°C; ** показники для нафти з розчинником.

В результаті розділення суміші ВВН, одержано наступні фракції: широка бензинова фракція (п.к.-200 °C); широка дизельна фракція (200-360 °C); залишок (>360 °C).

Процес розділення суміші ВВН здійснювали в апараті АРН за атмосферного тиску та під вакуумом. Відбір фракцій здійснювали до температури 360 °C (у перерахунку на нормальні умови), оскільки за більш високих температур перегонки розпочинався термічний розклад вуглеводнів нафти. Варто зауважити, що характерною особливістю процесу розділення суміші ВВН Яблунівського родовища є низький вихід світлих фракцій, що википають до температури 360 °C. Тому, при розробленні методу їх переробки необхідно звернути увагу на процеси переробки їх темної частини (>360 °C).

Широка бензинова фракція може бути сировиною для процесу каталітичного риформінгу з метою отримання високооктанових бензинів. Дизельну фракцію одержану в результаті розділення суміші ВВН Яблунівського родовища, доцільно використовувати як сировину для процесу гідроізомеризації, з метою одержання високоякісного компоненту дизельного палива. Але ці процеси можливо здійснити тільки на НПЗ або ГПЗ.

У процесі розділення суміші ВВН Яблунівського родовища, одержано залишок, який за попередніми фізико-хімічними властивостями може відповідати дистиляційному (залишковому) нафтовому дорожньому бітуму марки 100/150.

На основі вище одержаних результатів, було розроблену принципову технологічну схему, яка наведена на рис.1

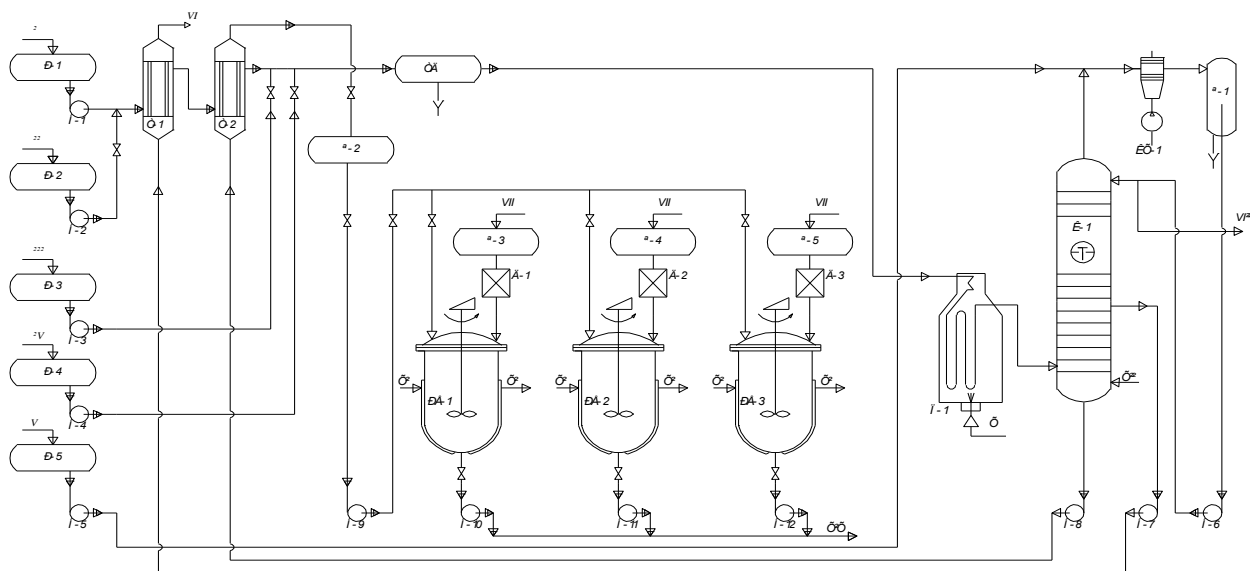


Рис.1. Принципова технологічна схема процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища

Бібліографічний список

1. Топільницький П.І. Фізико-хімічні властивості важких нафт Яблунівського родовища з високим вмістом сірки / Топільницький П.І., Романчук В.В., Ярмола Т.В., Зінченко Д.В. // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2020. – Випуск 3, №1. – С. 75-82. <https://doi.org/10.23939/ctas2020.01.075> .
2. Prasad, S. K. Rheology of heavy crude oil and asphaltene-polymer composite blends / Prasad S. K., Kakati A., & Sangwai J. S. // Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites. – 2020. – P. 161–192. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816957-5.00008-2> .
3. Стебельська Г. Я. Геологічні передумови розвідки та розробки покладів високов'язких нафт та природних бітумів / Стебельська Г. Я. // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія : Геологія. Географія. Екологія. – 2015. – № 1157, Вип. 42. – С. 53-57.
4. Topilnytskyu, P.; Romanchuk, V.; Yarmola, T.; Stebelska H. Study on Rheological Properties of Extra-Heavy Crude Oil from Fields of Ukraine. Chem. Chem. Technol., 2020, 14 (3), 412–419. <https://doi.org/10.23939/chcht14.03.220>.
5. Yarmola T, Topilnytskyu P, Gunka V, Tertyshna O, Romanchuk V, Production of distilled bitumem from high-viscosity crude oils of Ukrainian fields. Chem. Chem. Technol.2022;16(3):461-468.doi: 10.23939/chcht16.03.461.

Technological aspect of heavy high-viscosity oil mixtures processing from the eastern region of Ukraine

T.V. Yarmola, graduate student, V.V. Romanchuk, PhD in technical sciences, P.I. Topilnytsky PhD in technical sciences (Lviv National University)

The oil of the Yablunivskoye deposit of the Poltava region of Ukraine was studied. It was established that the obtained products from the studied oils can be used as raw materials for the production of commercial gasoline and diesel fuels, and the rest of the process serves as raw

materials for the production of road bitumen. The basics of the processing technology of a mixture of heavy high-viscosity oils of the Yablunivske field were developed, in particular, a technological scheme.

Keywords: high viscosity oil; heavy oil, gasoline fraction, diesel fraction, viscosity, bitumen.

УДК 577

Дослідження адгезійних властивостей модифікованого дорожнього нафтового бітуму

Г.М. Черкашина¹, І.О. Лаврова², В.В. Лебедев³, А.М. Вінник⁴, Ю.В. Реука⁵, І.І. М'ягкохліб⁶

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61000, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

¹Черкашина Ганна Миколаївна, канд. техн. наук, проф., завідувач кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: annikcherkashina@gmail.com

²Лаврова Інна Олегівна, канд. техн. наук, доцент кафедри Технології переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: binlavr68@gmail.com

³Лебедев Володимир Володимирович, канд. техн. наук, доц., доцент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: vladimirlebedev1980@ukr.net

⁴Вінник Андрій Михайлович, студент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: vinnik47132512@ukr.net

⁵Реука Юрій Вікторович, студент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: reukayura2002@gmail.com

⁶М'ягкохліб Ілля Іванович, студент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: miagkokhleb02@gmail.com

В даній роботі на підставі вивчення адгезійних властивостей дорожнього бітуму марки БНД 60/90, а також проведених досліджень, показано, що додавання окисненого фосфатидного концентрату підвищує адгезійні властивості бітуму марки БНД 60/90. Концентрат фосфатидний окиснений може бути рекомендований як економічна альтернатива досить дорогим синтетичним катіонним ПАВ, які зараз широко використовуються в якості адгезійних добавок до дорожніх бітумів.

Ключові слова: бітум, адгезія, поверхнево-активні речовини, концентрат фосфатидний, крайовий кут змочування.

Бітум є одним з найважливіших матеріалів в дорожньому будівництві. Використання бітуму як в'язучого матеріалу, що поєднує в єдиний моноліт мінеральні складові сумішей, є можливим завдяки його клеючим властивостям та термопластичності – здатності переходити в рідкий стан при нагріванні та ставати твердим при охолодженні. Це дозволяє перемішувати бітуми з мінеральними матеріалами за температури 120 - 170 °С, а при застиганні суміші до температури доквілля перетворювати її в суцільний твердий матеріал – асфальтобетон. В той же час ці властивості бітуму можуть створювати проблеми при експлуатації покриттів. Так, при високих літніх температурах бітум розм'якшується, що під дією транспорту призводить до утворення на покриттях колій. За низьких зимових температур асфальтобетон стискається і

відсутність пластичних властивостей та крихкість бітуму стає причиною виникання низькотемпературних тріщин. Бітум має невисоку міцність та не здатен до пружних деформацій, як наслідок, при тривалих транспортних навантаженнях на покриттях з'являються втомні тріщини. Під дією технологічних температур, кисню та погодних умов бітум старіє. Змінюється його склад та структура, він стає крихким і втрачає клеючу здатність. В результаті знижується несуча здатність покриття, в ньому значно прискорюються процеси тріщиноутворення та руйнування. Бітум має вибірково клеючу здатність (адгезію). Він добре прилипає до основних гірських порід і погано – до кислих. Як результат, під дією води, внаслідок відшарування плівки бітуму від мінеральних зерен на покриттях виникає ямковість. Актуальність роботи обумовлена необхідністю пошуку ефективних та економічно вигідних добавок до дорожніх бітумів, що забезпечать підвищення адгезійних властивостей останніх, особливо у кислому середовищі. Ця робота стала продовженням низки досліджень з модифікації нафтових дорожніх бітумів природними і синтетичними речовинами.

Мета цієї роботи - встановлення можливості використання концентрату фосфатидного, котрий є побічним продуктом олієекстракційного виробництва, як присадки для нафтового дорожнього бітуму для підвищення його адгезійних властивостей.

В роботі на основі літературно – патентних та експериментальних досліджень, потреб виробництва, запропонована нова добавка на основі окисненого фосфатидного концентрату, котра може знизити собівартість дорожнього бітуму при збереженні ефективності порівняно з відомими добавками на базі катіонних поверхнево-активних речовин. Оптимальною показала себе бітумно–полімерна композиція, модифікована додаванням 0,6% окисненого фосфатидного концентрату, адгезія останньої на червоному граніті дорівнює 92%, на склі 96% .

Study of adhesive properties of modified road petroleum bitumen

G.M. Cherkashina, PhD in technical sciences, I.O Lavrova, PhD in technical sciences, V.V. Lebedev, PhD in technical sciences, A.M. Vinnyk, Yu.V. Reuka, I.I..M'yahkokhlib (NTY «KhPI»)

In this paper, based on the study of the adhesive properties of BND 60/90 road bitumen, as well as the conducted research, it is shown that the addition of oxidized phosphatide concentrate increases the adhesive properties of BND 60/90 bitumen. Oxidized phosphatide concentrate can be recommended as an economic alternative to rather expensive synthetic cationic surfactants, which are now widely used as adhesive additives to road bitumens.

Key words: bitumen, adhesion, surfactants, phosphatide concentrate, marginal wetting angle.

СЕКЦІЯ ІІІ. АЛЬТЕРНАТИВНІ ПАЛИВА

УДК 662.7

Використання Fe, Zn та Ni при виробництві морського палива шляхом каталітичного піролізу полімерної сировини

А.В. Чернявський¹, А.Б. Григоров²

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

¹*Чернявський Андрій Володимирович, аспірант кафедри ТПНГ та ТП, e-mail: andrey.chernyavsky@gmail.com*

²*Григоров Андрій Борисович, докт., тех., наук, проф. кафедри ТПНГ та ТП, e-mail: grigorovandrey@ukr.net*

Розглянуто можливість використання в складі каталізатору піролізу вторинної полімерної сировини, металів Fe, Zn та Ni. Такий підхід дозволяє отримувати частково декарбонізоване та деароаматизоване морське паливо, що характеризується високою окислювальною стабільністю.

Ключові слова: морське паливо; вторинна полімерна сировина; каталізатор; піроліз; розпад; гідрування.

Відомо, що каталізатори у вторинних процесах переробки вуглеводневої сировини відіграють дуже важливу роль, яка полягає в здатності пришвидшувати протікання певних реакцій, спрямованих на отримання продукту заданого хімічного складу. Термо-каталітичні процеси переробки вуглеводневої сировини відносяться до числа основних процесів, що дозволяють отримувати як з важкої нафтової сировини (наприклад, вакуумного газойлю), так із вторинної полімерної сировини (наприклад, поліетиленів, поліпропілену) значну кількість паливних дистилятних фракцій [1]. Основним завданням при переробці вторинної полімерної сировини в середні дистилятні палива (наприклад, морські палива) методом каталітичного піролізу є підбір каталізатору, процесу. На сьогоднішній день, основним каталізатором, який досить широко використовується при проведенні піролізу полімерної сировини, є цеолітний каталізатор ZSM-5 [2, 3]. До переваг означеного каталізатору відноситься його помірна вартість та здатність до модифікування, що є необхідним якщо використовувати його в процесах каталітичного піролізу, які спрямовані на отримання «екологічних» дизельних або морських палив. Зважаючи на це, основою для отримання каталізатора, який можна використовувати в процесі піролізу полімерної сировини, нами було обрано саме промисловий каталізатор ZSM-5.

Досягти більш високої селективності процесу піролізу дозволяють добавки до каталізатору ZSM-5 різних металів змінної валентності, які повинні бути впровадженими до матриці цеоліту. Їх роль зводиться до поглиблення та розвитку найбільш бажаних реакцій синтезу сполук заданої структури і, як наслідок, підвищення виходу та якості морських палив за рахунок зниження кількості побічних продуктів. При цьому, найбільш перспективними будуть вважатися ті недорогі метали, які здатні або частково, або повністю замінити в

складі каталізатору такі рідкоземельні метали як Pt, Pd, La, W, Mo, Re, Ir, Zr. Крім високої вартості такі метали як Pt та Pd мають схильність до дезактивації сірковмісними сполуками сировини. Навіть при використанні полімерної сировини в її складі може міститися до 300 ppm сірковмісних сполук.

На сьогоднішній день, до числа більш дешевих металів, які можуть використовуватися в складі каталізатора відносяться Zn, Fe, Co, Ni. В якості промоторів реакцій розпаду вихідної поліолефінової сировини та синтезу проміжних продуктів виступають катіони Zn, Fe та Ni.

Так, використання каталізатору на основі оксиду Fe, як і Zn, дозволяє знизити температури піролізу (у середньому на 50-100 °C), підвищити співвідношення Н:С, конверсію вихідної сировини в рідкі продукти за рахунок збільшення у них долі вуглеводнів бензольного ряду. Тобто, досягається підвищення виходу високотемпературних дистильованих фракцій при утворенні мінімальної кількості легких паливних фракцій. Означені властивості Fe та Zn є досить цінними та можуть бути використані при виробництві морських палив шляхом каталітичного піролізу полімерної сировини. Відома робота [4], в якій промисловий каталізатор ZSM-5 модифікувався Zn шляхом просочення або іонного обміну з водного розчину азотнокислого Zn. Отриманий при цьому каталізатор Zn-HZSM-5 використовувався при здійсненні синтезу (при температурі 340 °C та тиску 10 МПа) з діметилового ефіру, рідких вуглеводнів зі зниженим вмістом ароматичних сполук. Відомо, що модифікація базового каталізатора залізом (Fe) призводить до поглиблення процесів крекінгу важкої вуглеводневої сировини. Так, в роботі [5] представлені дані, що свідчать про суттєвий вихід світлих фракцій (180-360 °C – 48,4 %) при каталітичному крекінгу деасфальтизату гудрону (густина – 924 кг/м³, вміст сірки – 1,65 % мас.), який спостерігається при вмісті в каталізаторі масової долі ацетилацетонату Fe на рівні 250 млн-1. Зазначимо, що вихід газойлевої фракції при використанні каталізатору з ацетилацетонатом Fe на 4,0% вище, ніж при використанні ацетилацетонату Co; на 3,8 % вище, ніж при використанні ацетилацетонату Mo; на 1,2 % - вище, ніж при використанні ацетилацетонату Ni. Але внаслідок цього, в складі цієї фракції спостерігається зростання ненасичених (олефінових) вуглеводнів: на 9-10 % ніж при застосуванні ацетилацетонатів Co і Ni.

Відзначимо, що введення катіонів Zn в керамічну матрицю каталізатору дозволяє знизити температуру піролізу, кількість напівкоксу, що утворився, та видалити органічні сірковмісні сполуки. В ряді випадків, при введенні катіонів Zn у поєднанні з іншими металами в матрицю цеолітного каталізатору відбувається синергетичне промотування реакцій ароматизації вуглеводневої сировини завдяки формуванню на їх поверхні нових бренстедовських та льюїсовських кислотних центрів.

На нашу думку, найбільший ефект можна досягти при одночасному використанні цих двох металів. В цьому випадку отриманий каталізатор стає більш універсальним та може застосовуватися для більш широкого спектра полімерної сировини (навіть для тої, що містить у своєму складі сірку).

Розглядаючи Ni, зазначимо, що він відноситься до тих металів VIII групи, які часто використовують у промислових каталізаторах, що використовуються у вторинних процесах переробки вуглеводневої сировини. Дані метали, насамперед, використовують для процесу гідроочищення дистильатних фракцій: керосинової та дизельної. Каталізатори, що містять у своєму складі Ni, є більш активними при низьких температурах та тисках (температура 20-40 °C та тиск 0,1 МПа), у порівнянні з каталізаторами на основі Co [6]. В роботі [7] отримано Ni-W сульфідні нанорозмерні каталізатори для гідрування моно- і біциклічних ароматичних вуглеводнів і реакції перетворення дібензотіофена при температурі 350°C і тиску водню 5.0 МПа. Відома робота [8], в якій з метою зниження вмісту ароматичних сполук в моторних паливах та розчинниках були проведені дослідження щодо гідрування моноароматичних сполук (толуол), частково гідрогенованих поліароматичних сполук (тетралін) і поліароматичних сполук (нафталін) на каталізаторі, який з вмістом Ni. Підсумовуючи інформацію, що наведено вище, зазначимо, що катіони Ni є досить дешевими, доступними та ефективним переносниками атомів водню в реакціях гідрування вуглеводнів різних класів. Впровадження цього металу до керамічної матриці каталізатору ZSM-5 забезпечує повне переведення залишкових алкенових структур в насичені сполуки, гідрування більшої частини ароматичних вуглеводнів, що сприяє максимальному наближенню показників якості рідких продуктів піролізу до вимог, що висуваються до товарних морських палив.

Таким чином, для отримання морських палив шляхом каталітичного піролізу вторинної полімерної сировини необхідно використовувати двохстадійну технологію. На першій стадії (на суміші каталізаторів (1:1) Zn-H-ZSM-5/Fe-H-ZSM-5) відбувається розпад полімерного ланцюга з утворенням продуктів, які в подальшому вступають в реакції синтезу (наприклад, реакції дієнового синтезу). На другій стадії (на каталізаторі Ni-H-ZSM-5) відбувається гідрування ненасичених та ароматичних вуглеводнів. Такий підхід дозволить отримувати частково декарбонізоване та деароаматизоване морське паливо, що характеризується високою окислювальною стабільністю та є важливим кроком на шляху до енергетичної незалежності та сталого розвитку економіки України.

Бібліографічний список

1. Studying the Utilization of Plastic Waste by Chemical Recycling Method / Adil Koç. // Open Journal of Applied Sciences. – 2013. – Vol. 3. – № 7. – P. 413-420.
2. Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: Moving Toward Pyrolysis Based Biorefineries / Rashid Miandad, Mohammad Rehan, Mohammad A. Barakat, Asad S. Aburiazaiza, Hizbullah Khan, Iqbal M. I. Ismail, Jeya Dhavamani, Jabbar Gardy, Ali Hassanpour, Abdul-Sattar Nizami // Front. Energy Res. – 2019. – Vol. 7. – P. 1-17.
3. Catalytic pyrolysis of polyolefin and multilayer packaging based waste plastics: A pilot scale study / K. Sivagami, G. Divyapriya, R. Selvaraj, P. Madhiyazhagan, N. Sriram, I. Nambi // Process Safety and Environmental Protection. – 2021. – Vol. 149. – P. 497-506.

4. Матиева З.М. Особенности модифицирования цинком цеолитного катализатора конверсии диметилового эфира в синтетические жидкие углеводороды / З. М. Матиева, Н.В. Колесниченко, Ю. М. Снатенкова // Нефтехимия. – 2019. – Том 59. – № 4. – С. 466–471.

5. Зурнина А.А. Исследование процесса термокрекинга тяжелого нефтяного сырья в присутствии нефтерастворимых катализаторов /А.А. Зурнина, И.С. Докучаев, Н.М. Максимов, В.А. Тыщенко // Устойчивое развитие, экоинновации и «зеленые» экономика и технологии: III Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, посвященная 90-летию СГЭУ. – 2021.– С. 96-107.

6. Geoffrey C. Bond. Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons. Fundamental and Applied Catalysis. Springer New York, NY, 2005. – 666 p.

7. Навалихина М.Д. Разработка и использование в промышленности новых катализаторов гидрирования / М.Д. Навалихина, О.В. Крылов // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – № 1. – С. 1-13.

8. Rautanen Petri. Liquid phase hydrogenation of aromatic compounds on nickel catalyst / Rautanen Petri. Industrial chemistry publication series / Helsinki University of Technology, 2002. – 43p.

Using of Fe, Zn and Ni in the production of marine fuel by catalytic pyrolysis of polymer raw materials

A.V. Chernyavsky, graduate student, (NTU "KhPI")

A.V. Grigorov, doctor of technical sciences, professor, (NTU "KhPI")

The possibility of using Fe, Zn, and Ni metals as a pyrolysis catalyst of secondary polymer raw materials was considered. This approach makes it possible to obtain partially decarbonized and dearomatized marine fuel characterized by high oxidative stability.

Key words: *marine fuel; secondary polymer raw materials; catalyst; pyrolysis; decay; hydrogenation.*

УДК 330.34:661.961

Тенденції розвитку водневих технологій

Бойченко С.В.

*Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського»,
м. Київ, 03056, вул. Борщагівська 115, Україна*

Бойченко Сергій Валерійович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри автоматизації електротехнічних і мехатронних комплексів, E-mail: chemmotology@ukr.net

Проаналізовано тенденції використання водневих технологій та можливість переходу до водневої економіки. Аналіз розвитку водневої економіки в розвинених країнах дозволив дійти висновку про те, що використання водню є перспективним низьковуглецевим рішенням в енергетичній сфері. Виробництво водню доцільно проводити в тісному поєднанні з відновлюваною енергетикою, що надасть змогу отримати економічний та екологічний ефекти комплексно.

Основними споживачами водню на сьогодні необхідно вважати енергетичну та транспортну галузі.

Ключові слова: водень, технології, економіка, тенденції, хімотологія, енергетика, транспорт

Водень та енергія мають спільну історію. Перші демонстрації електролізу води і паливних елементів були зафіксовані у 1800-х роках. Для палива використовувався водень у перших двигунах внутрішнього згорання (ДВЗ) ще 200 років тому.

Водень забезпечував підняття повітряних куль і дирижаблів у XVIII-XIX ст. Водень був невід'ємною частиною енергетичної системи промисловості з середини XX ст..

Попит на водень зріс більш ніж утричі з 1975 р. та продовжує зростати. Потреба у водню у чистому вигляді становить близько 70 млн т/рік ($MtH_2/рік$).

Водень легкий та простий у зберіганні, енергоємний і під час споживання не відбувається прямих викидів забруднюючих речовин або парникових газів.

Але для того, щоб водень став головним пріоритетним напрямом при переході до нової енергетичної системи, його, у першу чергу, потрібно впроваджувати в такі галузі як транспорт, будівництво та електроенергетику.

Аналіз світових тенденцій, доповідей провідних вчених, законодавчої та нормативно-технічної баз розвинених країн дозволило дійти висновку про те, що використання водню є перспективним низьковуглецевим енергетичним рішенням на стратегічну перспективу.

Розроблений комплекс основних елементів системи забезпечення воднем споживачів як промисловості, так і комунально-побутовому господарстві.

Виявлено, що виробництво водню доцільно з тісним поєднанням цієї технології з іншими технологіями відновлюваної та традиційної енергетики.

У 2020 р. Європейська комісія презентувала Нову Промислову Стратегію ЄС, що спрямована на реалізацію трьох ключових пріоритетів, зокрема перетворення Європи на кліматично-нейтральну до 2050 р. У тому ж 2020 р. європейською спільнотою була прийнята нова воднева стратегія ЄС разом зі стратегією інтеграції енергосистеми. У ній передбачено, що в інтегрованій енергетичній системі водень може сприяти декарбонізації промисловості, транспорту, виробництва електроенергії та будівель по всій Європі. Метою ЄС є скорочення викидів вуглеводу на 80- 95% до 2050 р. у порівнянні із 1990 р. Це означає майже повну декарбонізацію виробництва електроенергії та збільшення рівня використання відновлювальних джерел енергії. Використання водню є перспективним низьковуглецевим енергетичним рішенням у перспективі. Світові тенденції у енергетичній сфері націлені на декарбонізацію виробництва та застосування водню. Водень можна отримати майже з усіх енергетичних ресурсів. Водень може допомогти замінити різні види критичної енергії, допомогти у збереженні продукції відновлюваних джерел енергії, таких як сонячна батарея та вітер.

Основними споживачами водню на сьогодні необхідно вважати енергетичну та транспортну галузі.

Trends in the development of hydrogen technologies

Boichenko S.V., Doctor of Technical Sciences, Professor (National Technical University of Ukraine "KPI named after Igor Sikorsky")

The trends in the use of hydrogen technologies and the possibility of transition to a hydrogen economy are analyzed. Analysis of the development of the hydrogen economy in developed countries allowed us to conclude that the use of hydrogen is a promising low-carbon solution in the energy sector. Hydrogen production should be carried out in close combination with renewable energy, which will provide an opportunity to obtain comprehensive economic and environmental effects.

The energy and transport industries should be considered the main consumers of hydrogen today.

Key words: hydrogen, technologies, economy, trends, chemmology, energy, transport

УДК 674:621.928.93

A study of the effect of densification and organic additives on the thermal behavior of pea husks

M. Bielecki¹, W. Zubkova², A. Strojwas³

The Jan Kochanowski University, Institute of Chemistry, 25-369 Kielce, Uniwersytecka Str. 7, Poland

¹Marcin Bielecki M.Sc., PhD student, e-mail: s115313@student.ujk.edu.pl

²Valentina Zubkova DSc, PhD, e-mail: zubkova@ujk.edu.pl

³Andrzej Strojwas, PhD, e-mail: Andrzej.Strojwas@ujk.edu.pl

It was stated that the compaction of a sample during its pyrolysis causes an almost twofold increase in content of hydrocarbons in the composition of volatile products in the temperature range of 350 - 470°C. Low density polyethylene (LDPE), novolac (NL), and coal pitch wastes (CTP) were added to feedstocks in the amount of 2 wt.% in order to decrease the contribution of saturated and unsaturated hydrocarbons along with oxygen-containing compounds in volatile products. The changes observed in the composition of volatile products were caused by the interaction of the material of additives with the inorganics present in the formed char.

Keywords: biomass, waste, interactions, biochar, condensate, TG/FT-IR

The pea husk were the object of this research. The results of elemental analysis and the values of the parameter of the higher heating value (HHV) of the studied sample are presented in Table 1.

Table 1

Main characteristics of the studied sample

Element s	Main characteristics						
	C[%]	H[%]	N[%]	S[%]	O ^a [%]	A[%]	HHV ^b [MJ Kg ⁻¹]
Amount	40.99±0.2	5.77±0.0	0.03±0.0	a	43.62±0.2	9.59±0.4	16.40±0.1
	8	1	0		3	6	6

a - absent

^{a)} calculated by difference, O [%]=100 – C – H – N – S – Ash

^{b)} calculated by HHV [MJ kg⁻¹] = 0.3491*C + 1.1783*H + 0.1005*S – 0.0151*N – 0.1034*O - 0.0211*Ash

The pyrolysis was carried out in a tube furnace PRC 70×708/110 M manufactured by Czylok company under the atmosphere of nitrogen of 99.999% purity to the temperature of 450 °C. The average heating rate was 10 °C·min⁻¹, at the final temperature the sample was kept isothermal for 30 min to complete the pyrolysis. The condensates of volatile products were obtained. The volatile products were passed through a layer of distilled water in order to condense compounds soluble in water. During pyrolysis, distilled water were cooled with ice water. Additionally, PH samples in loose and densified forms and the samples of densified PH blends with LDPE, NL, and CTP additives were pyrolyzed in a Q50 thermobalance manufactured by TA Instruments Inc. under the atmosphere of high-purity nitrogen. The heating rate was equal to 10 °C·min⁻¹, the heating was carried out up to the temperature of 750 °C in accordance with the methodology described in [1]. The water condensates were studied using a gas chromatograph QP-2010 Plus manufactured by Shimadzu coupled with a mass spectrometry detector that was equipped with an HP-5MS column. A quantitative analysis of anhydrosugars was conducted according to the techniques presented in the work [2].

Table 2 presents the calculations of the ratios of surface areas of the bands in the FT-IR spectra of volatile products relative to the CO₂ surface area band of a sample of pea husks in densification (PH) and loose (PHL) form and its blends with additives at 370°C and 465°C.

Table 2

The ratios of surface areas of the bands in the FT-IR spectra of volatile products of pyrolysis of pea husks in densification (PH) and loose (PHL) form and its blends with additives at 370°C and 465°C

Sample s	370°C					465°C				
	PH L	PH without additive	PH with NL	PH with CTP	PH with LDP E	PH L	PH without additive	PH with NL	PH with CTP	PH with LDP E
A_{HC}/A_{CO_2}	0.12	0.21	0.16	0.10	0.10	0.15	0.46	0.24	0.08	0.50
$A_{C=O}/A_{CO_2}$	0.30	0.46	0.33	0.17	0.28	0.08	0.22	0.12	0.02	0.11
$A_{alc-phen}/A_{CO_2}$	0.15	0.35	0.20	0.08	0.16	0.01	0.07	>0.01	>0.01	>0.01

The results in Table 2 indicate that densification of the pea husks sample increases the contribution of undesirable compounds in the composition of volatile products of their pyrolysis. Nevertheless, densification of biomass made its transportation and storage easier and facilitated the work of equipment applied to its thermal conversion. We therefore decided to use organic additives in the densified biomass to reduce the contribution ratios of harmful compounds in the composition of the volatile products of PH pyrolysis.

It follows from the data in Table 2 that CTP additive decreases the contribution of undesirable compounds in the composition of volatile products of pyrolysis of PH

to greater extent than NL and LDPE additives. At the temperature of 370 °C CTP additive lowers the contribution of saturated and unsaturated hydrocarbons by 2.1 times, the contribution of compounds with carbonyl groups by 2.7 times and the contribution of alcohols and phenols by 4.4 times. At the temperature of 465 °C this additive reduces the contribution of saturated and unsaturated hydrocarbons by 5.8 times, the contribution of alcohols and phenols over 7 times while compounds with a carbonyl group as much as 11 times in the composition of volatiles pyrolysis products.

Figure 1 presents a visualization of chars pyrolyzed to the temperature of 750 °C.

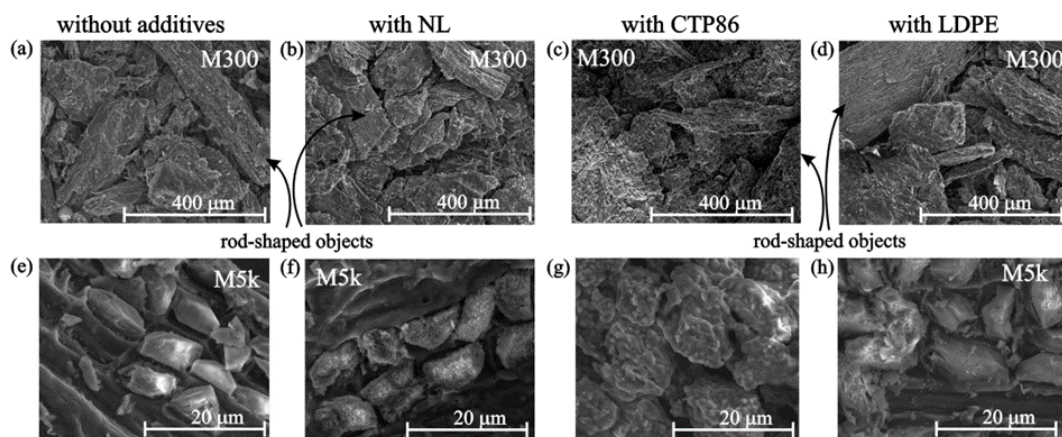


Figure 1. The SEM images of chars of densified PH sample and its blend with additives

In Figures 1a-d, a comparison of the SEM images made at the magnification M300 of showed the presence of crushed pieces of chars having different shapes: there are visible rod-shaped objects and irregularly shaped objects with flat surface. There are some brick-shaped objects visible on the surface of some ‘rods’ (Figures 1e-h). The surface of rods has a distinct relief: the material of ‘bricks’ from PH sample without additives has a greater compactness, the surface of material of ‘bricks’ from PH sample with NL looks degraded, the surface of ‘bricks’ from PH sample with CTP looks as if there were deposits of other material, and the material of ‘rods’ from PH sample with LDPE is crumbled to such great extent that in some spots the edges of ‘bricks’ are invisible. The interactions of inorganic elements with volatile products of decomposition of PH sample with additives as ligands may cause the differences in composition of the material of ‘bricks’ and the formation of their complexes.

Table 3 presents the values of concentration of anhydrosugars determined in the water condensates during the pyrolysis of PH sample and its blend with additives.

Table 3

The concentration of anhydrosugars present in the water condensates [mg/l]

Sample	anhydrosugars		
	LG	MN	GA
PH without additive	0.495	0.637	0.279
PH with NL	0.675	0.833	0.510
PH with CTP	0.761	0.894	0.498
PH with LDPE	0.638	0.320	0.385

LG – levoglucosan; MN – mannosan, GA – galactosan

It follows from the data in Table 3 that all additives to PH sample cause a slight increase in concentration of anhydrosugars in the composition of water condensates. LDPE additive decreases the concentration of MN compared to the concentration of this components in condensate of the sample pyrolyzed without additives.

References:

1 M. Bielecki, V. Zubkova, A. Strojwas. Influence of Densification on the Pyrolytic Behavior of Agricultural Biomass Waste and the Characteristics of Pyrolysis Products. *Energies*, 15 (2022) 4257. DOI: 10.3390/en15124257

2 K. Janoszka, M. Czaplicka, K. Klejnowski. Comparison of biomass burning tracer concentrations between two winter seasons in Krynica Zdrój. *Air Qual. Atmos. Health*, 13 (2020) 379-385. DOI: 10.1007/s11869-020-00801-1

УДК: 662.7

Основні переваги та недоліки використання альтернативних видів палива

Д. К. Соркіна¹, А. О. Баранова²

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61000, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

¹ Соркіна Діана Костянтинівна, здобувачка вищої освіти ступеню бакалавр, e-mail: Diana.Sorkina@mit.khpi.edu.ua

² Баранова Антоніна Олегівна, доктор філософії в галузі екології, старший викладач, e-mail: Antonina.Baranova@khpi.edu.ua

Визначено переваги та недоліки альтернативного палива такого, як: метан, водневе паливо, гібридне паливо. Було порівняно вартість метану як пального серед класичних видів пального. Було винесено припущення, що з перелічених видів палива найбільш доцільним є водневе паливо.

Ключові слова: альтернативне паливо, природний газ (метан), водневе паливо, гібридні види палива.

Проблема видобутку нафтової сировини, її транспортування та отримання з неї потрібних матеріалів супроводжувало людство не одне покоління. Але тверде паливо, нафта – є сировиною, експлуатація яких нанесла значний збиток довкіллю забруднюючи його. Але вже створюються різноманітні види палива,

щоб зменшити вуглецевий слід та врятувати навколишнє середовище. Спочатку слід зазначити, що альтернативним паливом вважається[1]:

1. Рідке паливо:

1.1. горючі рідини, одержані під час переробки твердих видів палива (вугілля, торфу, сланців);

1.2. спирти та їх суміші, олії, інше рідке біологічне паливо, одержане з біологічної сировини (у тому числі з поновлюваних відходів сільського та лісового господарства, інших біологічних відходів);

1.3. горючі рідини, одержані з промислових відходів, у тому числі газових викидів, стічних вод, виливів та інших відходів промислового виробництва;

1.4. паливо, одержане з нафти і газового конденсату нафтових, газових та газоконденсатних родовищ непромислового значення та вичерпаних родовищ, з важких сортів нафти та природних бітумів, якщо це паливо не належить до традиційного виду.

2. Газове паливо:

2.1. газ (метан) вугільних родовищ, а також газ, одержаний у процесі підземної газифікації та підземного спалювання вугільних пластів;

2.2. газ, одержаний під час переробки твердого палива, природних бітумів, важкої нафти;

2.3. газ, що міститься у водоносних пластах нафтогазових басейнів з аномально високим пластовим тиском, в інших підземних газонасичених водах, а також у газонасичених водоймищах і болотах;

2.4. газ, одержаний з природних газових гідратів, та підгідратний газ;

2.5. біогаз, генераторний газ, інше газове паливо, одержане з біологічної сировини, у тому числі з біологічних відходів;

2.6. газ, одержаний з промислових відходів;

2.7. стиснений та зріджений природний газ, зріджений нафтовий газ, супутній нафтовий газ, вільний газ метан, якщо вони одержані з газових, газоконденсатних та нафтових родовищ непромислового значення та вичерпаних родовищ і не належать до традиційних видів палива.

Розглянемо та проведемо аналіз тих видів палива, які вже намагаються впровадити та які є потенційно прогресивними.

Метан. Основні переваги: економія (Табл. 1) (газове паливо майже вдвічі дешевше бензину. Витрати на паливо в цілому можуть знижуватися на 40-50%); антидетонаційна стійкість (октанове число зріджених нафтових вуглеводневих газів – 103-105, що практично виключає детонацію); відсутність каталізаторів руйнування металів; швидкість горіння суміші; екологічність (вміст шкідливих речовин у вихлопних газах знижується в автомобілях з карбюраторним двигуном – на 69%, з дизельним двигуном – на 53%). Є один принциповий недолік. Заправні комплекси, системи живлення і зберігання палива в автомобілі принципово відрізняються від звичних, які розвивалися і вдосконалювалися протягом десятків років. Масове використання цього виду моторного палива веде до необхідності створення нової інфраструктури в цій

сфері, хоча в країні, як, до речі, і в усьому світі, накопичено солідний досвід використання стиснутого природного газу в якості моторного палива[2].

Гібридні види палива [3]. Різновидів цього виду палива в світі досить багато, загальним для них є те, що всі вони отримуються шляхом змішування традиційного палива (бензин чи дизельне паливо) з добавками.

Таблиця 1

Ціна 1 км пробігу MercedesSprinter на різних видах палива станом на 2019р.

Вид палива	Бензин	Дизель	Метан
Витрати на 100 км/л	14	12	14
Ціна 1 л, грн	29	27	14
Ціна 1 км пробігу, грн	4,06	3,24	1,96

Наприклад, реформульований бензин – бензин містить добавки кисневмісних речовин, які сприяють окисленню продуктів згоряння, що призводить зменшення викидів СО. Реформулювання бензину дорогий процес, що вимагає суттєвого переоснащення НПЗ. Його вартість на 9-13% вище, ніж у звичайного бензину; - паливо НТ-85 - суміш метанолу з бензином в пропорції 85% і 15% і НТ-80, де бензину 80%, а метанолу 20%, відповідно. Викиди по оксиду вуглецю менше, ніж навіть у метанолу, хоча емісія оксидів азоту збільшується.

Водневе паливо. Водень може зберігатися в баку автомобіля в рідкому або газоподібному вигляді і спалюватися в камері згоряння, як звичайне паливо. Вихлопні газы такого двигуна містять помірну кількість оксидів азоту і вуглецю. Але справжні майбутні перспективи цього виду палива пов'язані з його використанням в паливних елементах, в якому в результаті електрохімічної реакції вивільняється електрична енергія, яка використовується для приводу автомобіля. При цьому вперше з'являється транспортний засіб з "нульовим викидом". Більш того, в конструкції такого автомобіля можна використовувати всі напрацювання, які наявні зараз при виробництві електроавтомобілів.

Серед зазначених у роботі альтернативних палив найбільш доцільним є – водневе. Складність поширення його серед споживачів – переживання через його можливу вибухонебезпечність. Але це той розвиток палива для машин, яке, можливо, в майбутньому призведе до позитивних результатів.

Бібліографічний список

1. Цоколов М. Альтернативні види палива. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» / М.Цоколов – 2021. С.268-271.
2. Компанець К., Повshedний І. Економічно - екологічний ефект при реструктуризації на автотранспортних підприємствах. / К. Компанець, І. Повshedний. – Вінниця, 2020.
3. Білоус І. В., Пташник І. І., Грабовенко О. І. Переваги та недоліки основних альтернативних видів палива. Матеріали Міжвузівської студентської науково-

практичної конференції «Молодь, освіта»/ І. ВБілоус, І. І. Пташник, О. І. Грабовенко –2021.С. 52.

The main advantages and disadvantages of using alternative types of fuel

D. K. Sorkina, recipient of bachelor's degree, A. O. Baranova, phd in ecology, NTU «KhPI»

The advantages and disadvantages of alternative fuels such as: methane, hydrogen fuel, hybrid fuel are determined. The cost of methane as a fuel among classic types of fuel was compared. It was assumed that hydrogen fuel is the most appropriate of the listed types of fuel.

Keywords: alternative fuel, natural gas (methane), hydrogen fuel, hybrid fuels.

УДК 621.1

Альтернатива палива. Водень, паливо майбутнього.

Квіта О. П.

Національний технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут», м. Харків студентка 3-го курсу, групи МІТ-120

Ключові слова: Водень, паливо, екологічніше, джерело енергії, енергетика.

Водень розглядається як паливо майбутнього, оскільки він є дуже ефективним джерелом енергії, яке не шкодить довкіллю. Водень можна використовувати як паливо в паливних елементах, де він реагує з киснем з повітря, щоб створити електричну енергію, воду і тепло.

Одна з найбільших переваг використання водню як палива полягає в тому, що він є дуже чистим джерелом енергії. Коли водень реагує з киснем, його єдиним відходом є вода, тому водень не викидає в атмосферу викидів CO₂ та інших шкідливих речовин, які є звичайними для традиційних палив, таких як бензин та дизельне паливо.

Крім того, водень можна виготовляти з відновлюваних джерел енергії, таких як вітер, сонце та гідроенергія. Це означає, що водень може стати ключовим елементом в майбутньому, що ґрунтується на відновлюваних джерелах енергії, і допоможе зменшити залежність від викопних палив.

Також, водень можна зберігати і перевозити дуже легко, що робить його корисним для використання як палива в транспорті. Такі транспортні засоби, як автомобілі та автобуси на водневих паливних елементах, вже випробовуються в деяких країнах, і ця технологія може стати все більш популярною в майбутньому.

Отже, водень має багато переваг як чисте, відновлюване джерело енергії, і може стати ключовим елементом в енергетичному майбутньому.

Водень може мати переваги порівняно з бензином та газом, особливо з точки зору екологічності та ефективності. Ось деякі з переваг водню порівняно з бензином та газом:

Екологічність: При згорянні бензину та газу утворюються викиди в атмосферу CO₂ та інших шкідливих речовин, які сприяють зміні клімату та забрудненню повітря. У той час як водень не має таких викидів, тому він є дуже екологічним джерелом енергії.

Ефективність: Паливна ефективність водню може бути вищою, ніж у бензину та газу. Паливні елементи, що працюють на водні, можуть мати ефективність більше 60%, тоді як внутрішньо-згораючі двигуни бензину та газу мають ефективність лише близько 20-30%.

Відновлюваність: Водень може бути виготовлений з відновлюваних джерел енергії, таких як сонячна та вітрова енергія, тоді як бензин та газ отримують із невідновлюваних джерел палива.

Надійність: Паливні елементи, що працюють на водні, мають менше рухомих частин порівняно зі звичайними двигунами на бензині та газу, тому вони можуть бути більш надійні та потребувати менше обслуговування.

Враховуючи ці переваги, водень може бути більш екологічним, ефективним та стійким за бензином.

Хоча водень має свої переваги, все ще існують деякі технічні та економічні проблеми, які перешкоджають його широкому використанню в якості палива. Основні проблеми такі:

Вартість: Виробництво, зберігання та транспортування водню є дорожчим, ніж у випадку бензину та газу. Необхідність інвестування у нові технології та інфраструктуру також збільшує вартість водню.

Інфраструктура: Для використання водню необхідна спеціальна інфраструктура, яка включає в себе заправки, трубопроводи та зберігання. Зараз ця інфраструктура не належним чином розвинута, що ускладнює його використання.

Безпека: Водень є дуже вогнебезпечним та може бути небезпечним для транспортування та зберігання. Необхідно використовувати спеціальні заходи безпеки, щоб запобігти небезпечним ситуаціям.

Ефективність: Хоча паливні елементи, що працюють на водні, можуть мати високу ефективність, технічні проблеми з водневими системами в транспорті та електрогенераторах все ще існують. Наприклад, забезпечення стійкого високого тиску та довговічності паливних елементів є технічними викликами, які ще не були повністю вирішені.

Питання джерела водню: Водень може бути вироблений з різних джерел, таких як газ, вугілля та вода. Проте, для того, щоб водень був повністю екологічним, він повинен бути вироблений з відновлюваних джерел енергії.

Підсумуючи, можна сказати, що водень має потенціал стати паливом майбутнього завдяки своїм перевагам перед бензином та газом, зокрема, екологічності та ефективності. Однак, існують технічні та економічні проблеми, які перешкоджають його широкому використанню в наш час. Для успішного впровадження водню в майбутньому необхідно інвестувати у розвиток технологій та інфраструктури, забезпечити безпеку, а також забезпечити виробництво водню з відновлюваних джерел енергії. Попри всі

виклики, водень все ще має потенціал стати одним з найважливіших палив майбутнього.

Alternative fuel. Hydrogen, the fuel of the future.

Kvita O.P.

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 3rd year student, MIT-120 group

Hydrogen fuel is emerging as a promising alternative to fossil fuels, offering a cleaner and more sustainable energy source for the future. Hydrogen is abundant, versatile, and can be produced from a variety of renewable sources such as solar, wind, and biomass. It has the potential to significantly reduce greenhouse gas emissions and improve air quality, as it produces only water as a byproduct when burned.

Despite these challenges, hydrogen fuel holds great potential as a sustainable energy source of the future. With continued investment in research and development, hydrogen fuel could play a major role in reducing our reliance on fossil fuels and creating a more sustainable energy future.

Keywords: *hydrogen, fuel, more environmentally friendly, source of energy, energy.*

УДК 330.332

Проблеми та перспективи використання альтернативних видів палива

П.С.Лізанта¹

¹ Лізанта Поліна Сергіївна, бакалавр кафедри Хімічна техніка та промислова екологія, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61000, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна, e-mail: Polina.Lizantan@mit.khpi.edu.ua

Необхідність ширшого застосування альтернативних моторних палив обумовлена енергетичними та екологічними проблемами, що загострюються. Означені можливості використання альтернативних видів палива для транспортних засобів. Застосування відповідних альтернативних видів палива дозволить покращити у майбутньому економічну та екологічну обстановку в країнах. Показано, що найбільш економічно вигідним є застосування в якості моторного палива природного газу та палив, що одержуються з олії.

Ключові слова: *транспорт, паливо, природний газ, двигун.*

В даний час велика кількість зарубіжних науково-дослідних центрів моторобудівних фірм проводять дослідження, спрямовані на економію палива та заміну традиційних рідких вуглеводневих палив новими видами.

Альтернативне паливо має відповідати наступним вимогам: мати необхідні сировинні ресурси, низьку вартість, не погіршувати роботу двигуна, якнайменше викидати шкідливих речовин, по можливості поєднуватися з системою постачання паливом, що склалася, та ін.

Зростання інтересу до альтернативних видів палива для автомобілів зумовлено трьома важливими міркуваннями:

1) Альтернативні види палива в цілому виробляють менше викидів вихлопних газів, які сприяють утворенню смогу, забруднення повітря та глобальному потеплінню;

2) Більшість альтернативних видів палива не є похідними від невідновлюваних копалин, таких як нафта.

3) Альтернативні види палива можуть допомогти будь-якій країні стати енергонезалежною.

Закон енергетичної політики США у 1992 році визначили вісім альтернативних видів палива. Деякі вже широко використовуються, інші більш експериментальні або ще не доступні. Всі вони мають потенціал як повну або часткову альтернативу бензину і дизельного палива.

1. Етанол є спиртовою основою альтернативного палива, яке виробляється шляхом переробки, бродіння та перегонки сільськогосподарських культур, таких як кукурудза, ячмінь або пшениця. Етанол може бути змішаний з бензином для підвищення октанового рівня та покращення якості.

2. Природний газ є альтернативним паливом, при використанні якого у транспортних засобах, із спеціально розробленими двигунами, виробляється набагато менше шкідливих викидів в атмосферу, ніж від використання бензину або дизельного палива.

3. Електрика може бути використана як альтернативне транспортне паливо для зарядки акумуляторів, що приводять в рух електромобілі. Електромобілі, що живляться від батареї, рухаються без спалювання палива і забруднення навколишнього середовища.

4. Водень можна змішувати з природним газом для створення альтернативного палива для транспортних засобів, що використовують певні типи ДВЗ.

5. Пропан, також званий скраплений нафтовий газ або скраплений газ, є побічним продуктом переробки природного газу та переробки нафти. Він вже широко використовується як паливо при приготуванні їжі та опалення приміщень, пропан також є популярним альтернативним паливом для автомобілів. Пропан виробляє менше викидів, ніж бензин, а його поширенню сприяють розвинена інфраструктура транспортування, зберігання та заправок.

6. Біодизельне альтернативне паливо виробляється на основі рослинних олій або тваринних жирів, навіть тих, що утворилися після діяльності ресторанів. Двигуни ТС можуть бути модифіковані для спалювання біопалива в чистому вигляді або після змішування з нафтовим дизельним паливом. Біодизель є безпечним, біологічним альтернативним паливом, що знижує забруднення повітря, пов'язане з вихлопами ТС.

7. Метанол, також відомий як деревний алкоголь, може бути використаний як альтернативне паливо в транспортних засобах обладнаних двигунами, призначеними для роботи на паливі М85, суміші з 85% метанолу і 15% бензину, але автовиробники більше не виробляють автомобілі з метаноловими двигунами. Метанол може стати важливим альтернативним паливом у майбутньому, як джерело водню, необхідного для живлення паливних елементів ТС.

8. P-Series паливо являє собою суміш етанолу, зрідженого природного газу і метилтетрагідрофурану- співрозчинника, отриманого з біомаси P-Series

паливо може бути використане як самостійно, так і в поєднанні з бензином у будь-яких пропорціях, просто додавши його в бак.

Незважаючи на численні розробки, крім переваг, такі палива мають і недоліки:

- Забруднюючі речовини. Хоча вірно, що ці види палива були розроблені для зниження забруднення навколишнього середовища, деякі з них все ще негативно впливають на навколишнє середовище (деякі – при виробництві, деякі – при використанні, а деякі – на обох етапах).

- Вплив на продукти харчування. Оскільки в багатьох випадках вони виробляються із зерна, яке також використовується як корм, це може вплинути на ціни на них. Таким чином, харчування стає дорожчим як для людей, так тварин. Наприклад, свиней годують соєвими бобами, які часто використовуються як сировина для виробництва альтернативного палива.

- Збезлісення може бути одним із наслідків, викликаних цим видом палива. Це має наслідки для біорізноманіття, яке перебуває під загрозою. Це впливає не тільки на рослини чи дерева, а й на тварин, які в них мешкають.

- Виробництво альтернативного палива може негативно вплинути на ґрунти, виснажуючи їх поживні речовини та роблячи їх марними в майбутньому.

Технології покращуються, а отже, є ймовірність, що в майбутньому паливо буде і безпечним, і зручним. Однак для того, щоб нове паливо використовувалося повсюдно, потрібні подальші дослідження, урядові субсидії та доступність технологій.

Бібліографічний список

1. Адаменко О., Височанський В., Лютко В. та ін. Альтернативні палива та інші нетрадиційні джерела енергії. Івано-Франківськ: Інститут менеджменту та економіки, 2001. 430 с.

2. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. – Д.: Донбас, 2007. – Т. 2: Л – Р. – 670 с.

3. Кустовська А.Д. Альтернативні палива: підручник / А.Д. Кустовська, С.В. Іванов, Є.О.Бережний. – К.: НАУ, 2014. – 624с.

Problems and perspectives of use alternative types of fuel

P.S. Lizantan, bachelor of the Department of Chemical Engineering and
Industrial Ecology, NTU "KhPI"

The need for a wider use of alternative motor fuels is due to the growing energy and environmental problems. The possibilities of using alternative types of fuel for vehicles are identified. The use of appropriate alternative types of fuel will improve the economic and ecological situation in the countries in the future. It is shown that the most economically advantageous is the use of natural gas and fuels obtained from oil as motor fuel.

Keywords: transport, fuel, natural gas, engine.

Плазмохімічна конверсія сірководню у контексті розвитку водневої енергетики

З.О. Знак¹

Національний університет «Львівська політехніка», 79000, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, Україна

¹Знак Зеновій Орестович, завідувач кафедри хімії та технології неорганічних речовин, e-mail: zenovii.o.znak@lpnu.ua

Виконано дослідження плазмохімічного розкладу сірководню на установках різних типів та різної номінальної потужності. Установлено питомі енергетичні витрати на отримання водню як цільового продукту плазмолізу сірководню. Показано, що економічна ефективність процесу може бути суттєво збільшена за рахунок отримання разом із воднем додаткового продукту – сірки, зокрема такої її цінної модифікації, як полімерна.

Ключові слова: водень, сірководень, плазма, плазмохімічний розклад, питомі витрати.

Розвиток техногенної цивілізації, яка склалась на теперішній період історії людства, потребує все більших витрат енергії. Зокрема, у ХХ-у столітті відбувся стрімкий ріст промислового виробництва, транспорту, наукових досліджень, рівня побутових умов тощо. Це відповідно потребувало генерування необхідної кількості енергії, в тому числі виробництва моторних палив. Так, споживання енергії в 2000 році зросло, порівняно з 1900 роком, у 15 раз. Однак, її виробництво здійснюється переважно екстенсивно, ґрунтуючись на традиційній паливній базі. Так, на кінець 90-х років минулого століття в структурі світового енергоспоживання 90 % належало викопним видам палива (зокрема, за різними оцінками, нафті – 38...40 %; вугіллю – 22...28 %; природному газу – 22...29 %). Тільки в останній чверті ХХ ст. використано 350...400 млрд. т умовного палива. Ураховуючи темпи приросту виробництва та споживання енергії, які подвоюються кожних 17...20 років, розвіданих запасів викопного палива вистачить від 100 (нафта) до 400 років (вугілля). Відбувається незворотне вичерпування біогенної енергії (енергія акумульована в нафті, вугіллі, природному газі тощо), нагромадженої біосферою Землі.

Спалювання вуглеводневого палива як в енергогенеруючих установках, так і транспортних засобах призводить до різкого приросту вмісту оксидів сірки та азоту, а також вуглекислого газу в атмосфері, що призводить до погіршення екологічної ситуації в планетарному масштабі, поглиблення явища парникового ефекту. В останні десятиліття стала очевидною ситуація, за якої подальший розвиток сучасної енергетики і транспорту веде людство до великомасштабної екологічної кризи. Стрімке скорочення запасів викопного палива вже змушує індустріально розвинуті країни розширювати мережу атомних станцій. Наприклад, Франція забезпечує 90 % потреб в електроенергії саме за рахунок АЕС, в Україні АЕС виробляють майже 50 % електроенергії. В Китаї на найближчі роки заплановано спорудження не менше, ніж 40 атомних енергоблоків. Експерти прогнозують, що із збільшенням кількості АЕС, ступінь небезпеки при їх експлуатації зростатиме. Електроенергія, вироблена на АЕС,

вважається однією з найдешевших, однак при цьому, як правило, не враховуються витрати на утилізацію відпрацьованого палива, які призводять до різкого підвищення собівартості цієї електроенергії. Варто зазначити, що проблема утилізації радіоактивних відходів до кінця не вирішена в екологічному плані. Це, імовірно, стримуватиме розвиток атомної енергетики.

Враховуючі тривожні тенденції в розвитку традиційних видів енергетики, очевидним є пошук альтернативних, нетрадиційних джерел енергії. Зокрема, це стосується водню як основи практично екологічно чистої водневої енергетики. Як один з напрямків розвитку науково-технічного прогресу воднева енергетика сформувалась в середині 70-х років минулого століття і була зумовлена, передусім, потребами розвитку ракетно-космічної техніки. Успіхи, досягнуті при розробленні та експлуатації ряду водневих технологій (паливні елементи, транспортні системи на водні, метало гідридні тощо) продемонстрували, що використання водню призводить до якісно нових показників роботи систем та агрегатів. А виконані техніко-економічні дослідження показали, що, хоча водень є вторинним енергоносієм і вартість його переважає вартість природних палив, його застосування в низці технологій є економічно обґрунтованим уже зараз. Тому зараз проводяться інтенсивні дослідження, які б забезпечили гармонійний розвиток усіх складових інфраструктури водневої енергетики: виробництво, акумулювання, зберігання, транспортування та використання.

Генеруванню водню присвячено головні зусилля, бо його вартість є визначальним у собівартості продукту. Зараз найперспективнішими напрямками генерування водню вважаються процеси перероблення вугілля та іншої вуглеводневої сировини, біоконверсії, електрохімічні та плазмохімічні.

Плазмохімічні методи одержання водню полягають у розкладанні різних видів газоподібної сировини в плазмовому розряді, яке створюється високо- або надвисокочастотним електромагнітним випромінюванням. Як сировину для генерування водню використовують газоподібні вуглеводні, зокрема, метан та його гомологи, і сірководень. Перероблення як вуглеводнів, так і сірководню є енергетично і відповідно економічно вигідним, бо енергія зв'язку між атомами в цих сполуках є значно меншими, ніж у воді, яка утворюється у результаті згоряння водню як палива.

Сірководень належить до багатотоннажних відходів перероблення нафти та природного газу, зокрема, під час їх очищення від сполук сірки. Сірководень також утворюється під час коксування кам'яного вугілля.

При плазмохімічному розкладанні сірководню утворюється суміш парів сірки та водню. Внаслідок охолодження продуктів дисоціації сірководню пари сірки конденсуються, внаслідок чого відбувається розділення системи. Саме ці дві обставини – простота розділення продуктів плазмолізу і використання сірководню як відходу різних виробництв – зумовлює значний інтерес провідних країн світу (США, Канада, Японія, Франція та інші) до розроблення промислового методу одержання водню із сірководню плазмохімічним методом.

Проведено дослідження з розкладу сірководню з використанням надвисокочастотної нерівноважної плазми в плазмохімічних реакторах з різною

номінальною потужністю (2,5 та 50 кВт) та роторно-плазмохімічному реакторі з комбінованим збудженням плазми (НВЧ-випромінювання та електродний розряд).

Питома витрата енергії на повний розклад сірководню на лабораторній установці потужністю 2,5 кВт дорівнювала 4,0...7,2 кВт·год/м³. Витрата енергії залежала від ефективності роботи (к.к.д.) генераторів та способу її передавання у плазмохімічний реактор (в зону реакції). За умови симетричного підведення енергії до плазмотрона питома витрата енергії становила 1,08...2,67 кВт·год/м³ (теоретично, за умов так званого надідеального загартування продуктів (водню та сірки) вона дорівнює 0,5 кВт·год/м³).

Наступні дослідження проводили на дослідно-промисловій установці з номінальною потужністю 50 кВт в діапазоні потужності НВЧ-випромінювання 20...50 кВт і витрат сірководневого газу (5...50 м³/год), який утворювався при гідроочищенні нафти від сполук сірки, із вмістом вуглеводнів (у перерахунку на С₁) від 3 до 20 % об.

Як і на лабораторній установці, збільшення лінійної швидкості Н₂S за сталої потужності НВЧ-генератора приводить до зменшення ступеня його розкладу (рис. 2.8). Однак, на відміну від установки потужністю 2 кВт, для якої в діапазоні швидкостей газу 0,29...0,43 м/с зменшення ступеня розкладу Н₂S є незначним, для плазмотрона потужністю 50 кВт в діапазоні швидкостей 0,30...0,68 м/с спостерігається різке зменшення цього показника. Так, для потужностей випромінювання 33, 36, 39 і 42 кВт це зменшення є в межах відповідно 75,7...36,2; 81,4...38,8; 85,3...43; 95,5...44,2 %. За подальшого збільшення швидкості газу ступінь розкладу Н₂S зменшується лише на 6...8 %.

На підставі аналізу залежності енерговитрат від енерговнесення у плазмохімічну систему можна стверджувати, що в плазмотроні більшого масштабу енергетична ефективність процесу розкладання сірководню є вищою. Так, для швидкостей газу 0,30; 0,43; 0,68; 0,84 та 1,03 м/с приріст енерговитрат відповідно дорівнює 31,4; 52,1; 78,2; 47,3 та 37,6 кДж/кДж. Ці значення є значно меншими, порівняно з такими, отриманими на установці потужністю 2,5 кВт, тобто при збільшенні енергії, яка поглинається плазмохімічною системою, більша її кількість витрачається власне на розклад сірководню. Такий результат можна пояснити більшою ефективністю відцентрового сепарування продуктів плазмолізу у реакторі більшого діаметру внаслідок чіткішого формування потоків газу в ньому. Збільшення швидкості сірководневого газу понад 0,43 м/с призводить до різкого зростання енерговитрат внаслідок зменшення відношення енергії, внесеної в систему, до витрати сірководню. Отже, з одного боку, збільшення швидкості газу призводить до підвищення ступеня закручування потоку газу і кращій реалізації відцентрового ефекту, що сприятиме ефективнішому використанню енергії, але, з іншого – до зменшення енерговнесення в реакційну систему, що зменшує ступінь розкладу Н₂S.

Загалом, питомі витрати енергії на розклад сірководню в плазмотроні потужністю 50 кВт є дещо меншими, ніж в установці меншої потужності. Вони практично відповідають таким, що розраховані а моделлю надідеального

загартування продуктів. Деяка відмінність в отриманих на установках різних масштабів результатах пояснюється, по-перше, особливостями роботи відповідних генераторів НВЧ-випромінювання (різні значення теплових втрат), а, по-друге, складністю забезпечення однакового ступеня закручування газових потоків у плазмотронах.

Під час проведення досліджень на усіх установках встановлено, що за високих швидкостей охолодження продуктів плазмолізу сірководню можна отримати сірку у вигляді такої специфічної модифікації, як полімерна. Вміст полімеру в такому продукті перевищує 90 %, що відповідає стандарту.

Отримані результати свідчать про високу ефективність отримання водню плазмолізом сірководню з одержанням додаткового продукту – полімерної сірки.

Бібліографічний список

1. Znak Z.O. (2021). Theoretical analysis and experimental study of H₂S dissociation processes in ultrahigh-frequency plasmotron. *[Chemistry, Technology and Application of Substances](#)*. 4(1). 66-73.
2. Znak Z.O. (2021). Investigation of Plasmochemical Dissociation of Hydrogen Sulfide in Intensive Swirl Flows. *Problems of Atomic Science and Technology*. 6(136). 107-110.

Plasmachemical conversion of hydrogen sulphide in the context of the development of hydrogen energy

Znak Zenovii, Doctor of Technical Sciences, (Lviv Polytechnic National University)

A study of the plasma-chemical decomposition of hydrogen sulfide was carried out on installations of different types and different nominal power. The specific energy costs for obtaining hydrogen as the target product of hydrogen sulfide plasmolysis have been established. It is shown that the economic efficiency of the process can be significantly increased due to obtaining an additional product - sulfur, in particular, its valuable modification, such as polymer, together with hydrogen.

Key words: hydrogen, hydrogen sulfide, plasma, plasma chemical decomposition, specific costs.

УДК 662.761.1

Альтернативні палива. Біоетанол. Переваги і недоліки

А.М. Приходько¹

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61000, м. Харків, вул.Кирпичова, 2, Україна

¹Приходько Алевтина Максимівна, студентка 3-го курсу кафедри «Переробка нафти, газу і твердого палива» НТУ «ХПИ», e-mail: alevtynka08@gmail.com

Визначено переваги та недоліки розвитку виробництва біоетанолу як альтернативного виду палива. Приведено порівняння за характеристиками для бензину та

біоетанолу. Біоетанол має переваги за багатьма показниками, окрім теплотворної здатності. Біоетанол виготовляються з відновлювальної сировини, рослинної.

Ключові слова: біоетанол, альтернативні палива, позитивний енергетичний баланс, екологічні показники, бензин.

Після проведення аналізу щодо недоліків і переваг виробництва біоетанолу, можна зробити висновки щодокоректності привертання уваги до цього палива останнім часом. Біоетанол має позитивний енергетичний баланс, що відрізняє його від нафтопродуктів в позитивному ключі. Енергетична ефективність виробництва спирту з цукрових буряків з урахуванням їх вирощування складає 173%. Біоетанол має вище октанове число, тобто може використовуватися в двигунах з більш високим ступенем стиснення. Має переваги по показникам, які впливають на забруднення навколишнього середовища. Викиди вуглецевих сполук скорочуються приблизно на 80 %, в тому числі на 30 % скорочуються викиди вуглекислого газу. Біоетанол є відновлюваним джерелом енергії, що вирішує проблему, яка стосується періоду використання і кількості ресурсів для виготовлення цього палива. Оскільки одна з причин пошуку альтернатив саме виснаження ресурсів в майбутньому та дуже повільна відновлюваність нафти.

Недоліком є те, щодля введення біоетанолу у використання необхідно будувати або реконструювати заводита заправні станції, що є досить дорогим процесом. Виробляти двигуни саме під цей вид палива, що також потребує часу та витрат.

Одним з найважливіших недоліків, що країни, які вже переходять або перейшли на цей вид палива, зловживають «екологічністю», оскільки виробляючи паливо з кращими екологічними показниками, не звертається увага на вирубку лісів, мається на увазі звільнення місця для полей. Та голод, конкуренція з виробництвом харчових продуктів. Перше з яких негативно впливає на оцінку впливу на середовище. В той же час вважається позитивним, що розвивається сільське господарство.

Слід зауважити, що процес вирощування, збирання та переробки кукурудзи достатньо енерговитратний, тому потрібно зважати на витрати на мінеральні добрива і використання пестицидів. Але як показують дослідження, наразі витрати на виробництво цілком виправдовуються.

Процес виробництва біоетанолу потребує великої кількості води, що може створювати проблеми з водопостачанням в деяких регіонах. Це в свою чергу зменшує кількість країн, які можуть приєднатися до виробництва альтернативного палива.

Оскільки біоетанол виробляється з рослинних культур: кукурудзи, цукрової тростини, жита, це є недоліком, тому що дані культури можуть бути вирощені тільки за певних погодних умов. Цезнову обмежує кількість країн, які в майбутньому можуть приєднатися до використання біоетанолу та виробництві саме на своїй території.

Як паливо біоетанол зараз використовується як домішку до бензину в таких країнах як США, Швеція. Є країни, які вже використовують це як

повноцінне паливо, наприклад Бразилія. В тестовому режимі використовують біоетанол Канада і Китай.

Приведене альтернативне паливо є перспективним, але знаходиться ще на стадії коригування, як і будь-яке дослідження. Але багато вчених мають впевненість, що це може допомогти зменшити залежність використання саме бензину та дизельного палива.

Як висновок, щодо переваг по характеристикам бензину і етанолу наводжу порівняльну таблицю [1].

У таблиці [1] наведені порівняльні характеристики для бензину і етанолу.

Таблиця 1

Порівняння характеристик бензину і етанолу

Паливо	Густина, кг/л	В'язкість, мм ² /с	Теплотворна здатність, МДж/ кг	Октанове число	Температура спалаху, °С
Бензин	0,76	0,6	42,7	92-98	Менше 21
Біоетанол	0,79	1,5	26,8	Більше 100	Менше 21

Бібліографічний список

1. Климчук О.В., Висоцька В.В. Виробництво Біоетанолу – перспективна галузь в Україні// - 2012 – С. 98-101
2. Ларченко К.А., Моргун Б.В. Біоетанол як альтернативне поновлюване джерело енергії// - 2008 – С. 18-21.

Alternative fuel.Bioethanol. Advantages and disadvantage

A.M. Prykhodko, a 3rd year student at Department of "Oil and gas and solid fuel refining technologies"

Determined the advantages and shortcomings of the productiondevelopment of bioethanol as an alternative fuel. Demonstrated a comparison of the characteristics for petroleum and bioethanol. Bioethanol has advantages for many indicators, except of the calorific value. Bioethanol produces from renewable raw materials, plants.

Keywords: *bioethanol, alternative fuel, positive energy balance, environmental indicators, petroleum.*

. УДК 662.741/.742.75

Альтернативні палива на основі продуктів коксохімії

О.Л. Борисенко¹, М.І. Близнюкова², Ф.А. Класін³, Т.М. Кедун⁴

1 Борисенко Олександр Людвікович, канд. техн. наук, с.н.с., в.о. директора, Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна. e-mail: zd@ukhin.org.ua

2 Близнюкова Марина Іванівна, інж.-технолог I категорії відділу аналітичних досліджень, стандартизації, метрології та екології, Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна e-mail: zx@ukhin.org.ua

З Класін Федір Андрійович, заступник директора з виробництва та охорони праці, ТОВ «А-ПАУЕР», 53081, Дніпропетровська обл., Криворізький район, с.м.т. Радушне, вул. Нікопольське Шосе, 2, Україна.

e-mail: az@a-power.ua; fedor17041972@ukr.net

4 Кедун Тетяна Миколаївна, інж. I категорії кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна e-mail: dvmir79@gmail.com; tatanakedun07@gmail.com

Розглянуто види рідких альтернативних моторних та пічних палив, що виготовляються з використанням продуктів та відходів коксохімічної, хімічної, нафтохімічної промисловості. Показано, що інтерес до альтернативних (відновлюваних) видів палив у світовій практиці пояснюється, насамперед, вирішенням низки екологічних проблем, оскільки ці види палив дозволяють зменшити викиди парникових газів, споживання нафтопродуктів, використання горючих копалин. Як альтернативні автомобільні палива поширення набули суміші, що містять 5-15 % спиртів і 85-95 % автомобільного бензину, а також оксигенатні палива, що вміщують різні кисневмісні речовини (спирти, етери, альдегіди, тощо). Найпоширенішою добавкою є біоетанол, який отримують з рослинної сировини способом бродіння. Рідке альтернативне пічне і котельне паливо використовується для спалювання в енергетичних установках, котлах, тощо. Такі палива можуть виготовлятися з багатьох вторинних нафтопродуктів, відпрацьованих олив, дизельного палива та неліквідного мазуту, а також із застосуванням горючих рідких нецільових побічних продуктів, неліквідної продукції та смолистих відходів коксохімічної та хімічної промисловості.

Ключові слова: моторне паливо, пічне паливо, вторинні продукти, відходи, сумішеве паливо, технічні умови, альтернативне сумішеве котельне паливо, технологічна схема

Наразі виробництво та використання альтернативних палив набуває все ширших масштабів. Альтернативне паливо застосовують у транспорті, системах опалення, енергетичних установках як заміник традиційних видів палива – нафти та нафтопродуктів, кам'яного вугілля, сланцю та торфу. Використання альтернативних видів палива дозволяє знизити витрати на експлуатацію техніки, заощадити цінну сировину для хімічної промисловості, знизити шкоду, що завдається довкіллю, а в ряді випадків – вирішити проблему утилізації відходів.

У нашій країні правові засади врегулювання виробництва та споживання альтернативного палива визначаються законом України «Про альтернативні види палива» [1]. Відповідно до цього закону, до альтернативних видів палива належить тверде, рідке та газове паливо, яке є альтернативою відповідним традиційним видам палива та виробляється з нетрадиційних джерел та видів енергетичної сировини.

Світовий інтерес до альтернативних (відновлюваних) видів палива був продиктований насамперед екологічними програмами урядів різних країн {2-9}. Відомо, що використання відновлюваних видів палива в окремому регіоні дозволяє зменшити:

- викиди парникових газів – на 14 – 19 %;

- споживання нафтопродуктів – на 73 – 75 %;
- використання викопних видів палива – на 13 – 35%.

В основному використовуються суміші, що містять 5-15 % спиртів та 85-95 % автобензину. Як спирти використовують продукти, отримані синтетичним шляхом при переробці вуглеводневої сировини, а також з відновлюваних видів сировини.

Основні нормовані показники коксохімічних палив різних марок здебільшого близькі до топкових мазутів, проте теплотворну здатність у більшості випадків мають нижчу на 5-15 %. У ряді випадків коксохімічні палива перевищують мазути за показниками «масова частка механічних домішок» і «зольність». Механічні домішки представлені частинками вугілля, коксу та пеку, які згоряють при використанні палива до золи. Також для коксохімічних палив є характерним підвищений вміст води. Це зумовлено тим, що більшість сировини коксохімічного походження має у своєму складі емульсовану воду, яку важко відокремити простим відстоюванням. Випарювання ж води вимагає значних енерговитрат та є неекономічним. В роботі [10] зазначено також, що для підвищення економічності та екологічної чистоти котельних палив перспективним є питання виготовлення водопаливних емульсій.

Сировиною для коксохімічних палив є рідкі горючі нецільові побічні продукти, неліквідна продукція і смолисті відходи; також можливе компаундування з продуктами та відходами нафтохімічного виробництва.

Технологія отримання коксохімічних котельних і пічних палив полягає у змішуванні компонентів у певних співвідношеннях, що забезпечують необхідну якість готового продукту. Асортимент сировини, який використовується для виробництва палив, є досить широким. Рецептуру палива можна варіювати в залежності від сировинної бази підприємств-виробників на момент його виготовлення. У деяких випадках для отримання якісного продукту достатньо лише двох компонентів або навіть одного окремого матеріала. Головним критерієм вибору сировинного компонента є відповідність якості готового продукту необхідним нормам технічних умов.

Розроблено спосіб отримання якісного сумішевого альтернативного котельного палива на основі різноманітних супутніх продуктів коксохімічного виробництва. Процес є технологічно гнучким (зокрема й у сенсі застосовуваної сировини) і повністю охоплює всі стадії виробництва товарного продукту, а саме: прийом та підготовка сировини; виготовлення палива котельного (пічного); контроль якості; оформлення документів; пакування та маркування; відвантаження готового продукту.

Технологія базується на спільному середньотемпературному піролізі відходів гуми, у тому числі й відпрацьованих шин, а також різноманітних побічних продуктів коксохімічного виробництва. Як енергоносіє для підтримання процесу використовується отримуваний піролізний газ.

Бібліографічний список

1. Закон України від 14 січня 2000 року №1391-XIV «Про альтернативні види палива» / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1391-14#Text>.
2. Половінкін В.М. Альтернативні види палив / В.М. Половінкін // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=article&sid=5236>.
3. Вісім видів альтернативного палива // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=354.
4. Consortium lotexim. Коротка презентація пропонованого продукту // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://old.mfa.gov.ua/mediafiles/sites/latvia/files/-TURBO.pdf>.
5. AZOVOIL. Про альтернативне паливо А6 92/95 EXTRA e 40 // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://azovoil.at.ua/index/informacija_o_toplive/0-2.
6. КМТА – компонент моторного палива альтернативний // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://gk-tehinservis.uaprom.net/p4867736-kmta-komponent-motornogo.html>.
7. Виробництво пічного палива // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://отработка77.рф/izgotovlenie-tjornogo-pechnogo-topliva/#close>.
8. Пічне паливо: характеристики, види, умови транспортування та зберігання // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://remstroiblog.ru/natalia/2015/09/17/pechnoe-toplivo-harakteristiki-vidyi-usloviya-transportirovki-i-hraneniya/>.
9. Пічне паливо // [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.agroservice2000.com.ua/pechnoe-toplivo/>.
10. Герман К.Є. Проблеми виробництва котельного палива із коксохімічної сировини / К.Є. Герман, А.Л. Борисенко // Вуглехімічний журнал. – 2014. – № 5. – С.48-54.

Alternative fuels based on coke chemistry products

O.L. Borysenko¹, M.I. Blyznyukova², F.A. Klasin³, T.M. Kedun⁴

1 Borysenko Oleksandr Ludvikovich, candidate technical Science, S.N.S., Acting Director, State Enterprise "Ukrainian State Research Coal Chemical Institute (UKHIN)", 2 Maryna Ivanivna Bliznyukova, engineer-technologist of the 1st category of the Department of Analytical Research, Standardization, Metrology and Ecology, State Enterprise "Ukrainian State Research Coal Chemical Institute (UKHIN)", 3 Klasin Fedir Andriyovych, deputy director for production and labor protection, LLC "A-POWER", 4 Tetyana Mykolaivna Kedun, Eng. I categories of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",

Types of liquid alternative motor and furnace fuels manufactured using products and wastes of the coke-chemical, chemical, and petrochemical industries are considered. It is shown that the interest in alternative (renewable) types of fuels in world practice is explained, first of all, by the solution of a number of environmental problems, since these types of fuels make it possible to reduce greenhouse gas emissions, the consumption of petroleum products, and the use of

combustible fossils. Mixtures containing 5-15% alcohol and 85-95% gasoline, as well as oxygenated fuels containing various oxygen-containing substances (alcohols, ethers, aldehydes, etc.) have become widespread as alternative automotive fuels. The most common additive is bioethanol, which is obtained from vegetable raw materials by fermentation. Liquid alternative furnace and boiler fuel is used for burning in power plants, boilers, etc. Such fuels can be made from many secondary petroleum products, waste oils, diesel fuel and non-liquid fuel oil, as well as using combustible liquid non-target by-products, non-liquid products and tarry waste from the coke and chemical industries.

Keywords: motor fuel, furnace fuel, secondary products, waste, mixed fuel, technical conditions, alternative mixed boiler fuel, technological scheme

УДК 665.753.4

Вплив метилових естерів жирних кислот на еластомери

О.Б. Шевченко¹, Д.В. Попитайленко²

ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро пр. Гагаріна 8, Україна

¹ *Шевченко Олена Борисівна, кандидат техн. наук., доц. каф. Технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, e-mail: mailto:%20pryklad@gmail.com_shevchenko@ua.fm*

² *Попитайленко Дарина Володимирівна, аспірант, каф. Технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, e-mail: darinapopy@gmail.com*

Метиліві естери жирних кислот відіграють важливу роль у захисті глобального навколишнього середовища. Однак однією з основних проблем, пов'язаних з їх використанням є несумісність з матеріалами паливної системи. Досліджено стійкість еластомерів до агресивного впливу МЕЖК.

Ключові слова: *метилові естери жирних кислот, міцність на розрив, еластомер, сумішеве дизельне паливо.*

У сучасному світі метилові естери жирних кислот (МЕЖК) стали одним з основних джерел відновлювальної енергії для використання в автомобілях, через їх нетоксичність, біорозкладність, менші викиди CO, вуглеводнів та твердих часток. Однак сумісність з еластомерами, які зазвичай використовуються в прокладках, ущільнювальних кільцях або автомобільних матеріалах все ще викликає занепокоєння, оскільки МЕЖК можуть спричинити руйнування матеріалу, виготовленого з гуми.

МЕЖК схильні до окиснення, під час якого утворюються гідропероксида, які пізніше розкладаються на альдегіди, кетони та карбонові кислоти з коротшим ланцюгом. У присутності води МЕЖК можуть легко гідролізуватися з утворенням карбонових кислот. Усі ці продукти, включаючи хімічний склад самих МЕЖК впливають на характеристику набрякання еластомеру [1].

Для дизельних двигунів шланги зазвичай виготовляють із поліолефіну, модифікованого каучуком, тоді як прокладки виготовляють із безазбестового каучуку, етилен-пропілен-дієнового мономера, нітрил-бутадієнового каучуку,

неопрену, вітрону, силікону. Звичайними матеріалами ущільнювачів є поліуретан, нітрильний каучук, силіконова гума, первинний політетрафторетилен тощо. Багато з цих матеріалів, що використовуються в дизельному двигуні, не сумісні з МЕЖК.

Більшість досліджень сумісності МЕЖК проводяться при кімнатній температурі (25 °С), але у реальних умовах системи подачі палива дизельного двигуна температура палива сильно змінюється від паливного бака до паливної форсунки. З поглибленням досліджень почали детальніше звертати увагу на сумісність еластомерів з МЕЖК при різних температурах, але на даний момент існує мало досліджень щодо стійкості еластомерів при високих температурах. В роботі [2] проводилися дослідження 4 основних еластомерів: нітрил-бутадієнового каучуку, етилен-пропілен-дієнового-мономеру, фторкаучуку та силіконової гуми при 25, 50 і 70 °С протягом 168 годин відповідно, міцність на розрив нітрил-бутадієнового-каучуку і силіконової гуми знизилася сильніше, ніж у етилен-пропілен-дієнового-мономеру і фторкаучуку.

Зі збільшенням концентрації МЕЖК в сумішевому паливі погіршується міцність на розрив для нітрил-бутадієнового-каучуку, силіконової гуми і фторкаучуку, тоді як для етилен-пропілен-дієнового-мономеру спостерігається протилежна тенденція, це пов'язано з тим, що етилен-пропілен-дієновий-мономер є неполярним, тоді як інші еластомери мають сильну полярність, тому вони можуть поступово поглинати розчинник із подібною полярністю за допомогою механізму зшивання або розриву ланцюга. МЕЖК легше поглинаються еластомерами, які мають подібну полярність.

Нами було проведено дослідження впливу МЕЖК та сумішевих палив на зміну умовної міцності при розриві еластомеру. Для проведення досліджень використовувався олиобензостійкий еластомер на основі нітрильного каучуку.

В роботі використовувалися наступні палива: дизельне паливо (ДП), МЕЖК з соняшникової олії (МЕЖК-1), МЕЖК з ріпакової олії (МЕЖК-2), МЕЖК з курячого жиру (МЕЖК-3) та сумішеві палива з 15% добавкою даних МЕЖК. Для випробування було виготовлено зразки еластомерів у формі двосторонніх лопаток. Підготовлені зразки витримувалися в пробірках з паливами при температурі 25 °С протягом 10 днів. Проводилося 5 паралельних випробувань та визначалося середнє значення.

Результати дослідження стійкості еластомерів в різних видах палив наведені на рисунку 1.

В ході дослідження стійкості еластомерів, спостерігалось руйнування зразків. Як видно з рисунку 1 найменша умовна міцність при розриві була зафіксована при просочуванні еластомеру зразком МЕЖК з ріпакової олії (9,39 МПа). При випробуванні в середовищі мінерального дизельного палива показники зразка майже не змінювалися (9,94 МПа). Додавання МЕЖК в дизельне паливо призводило до більшого просочування та пришвидшення руйнування зразків еластомерів.

Отже даний зразок еластомеру не є стійким до агресивної дії МЕЖК та сумішевих палив з його додаванням.

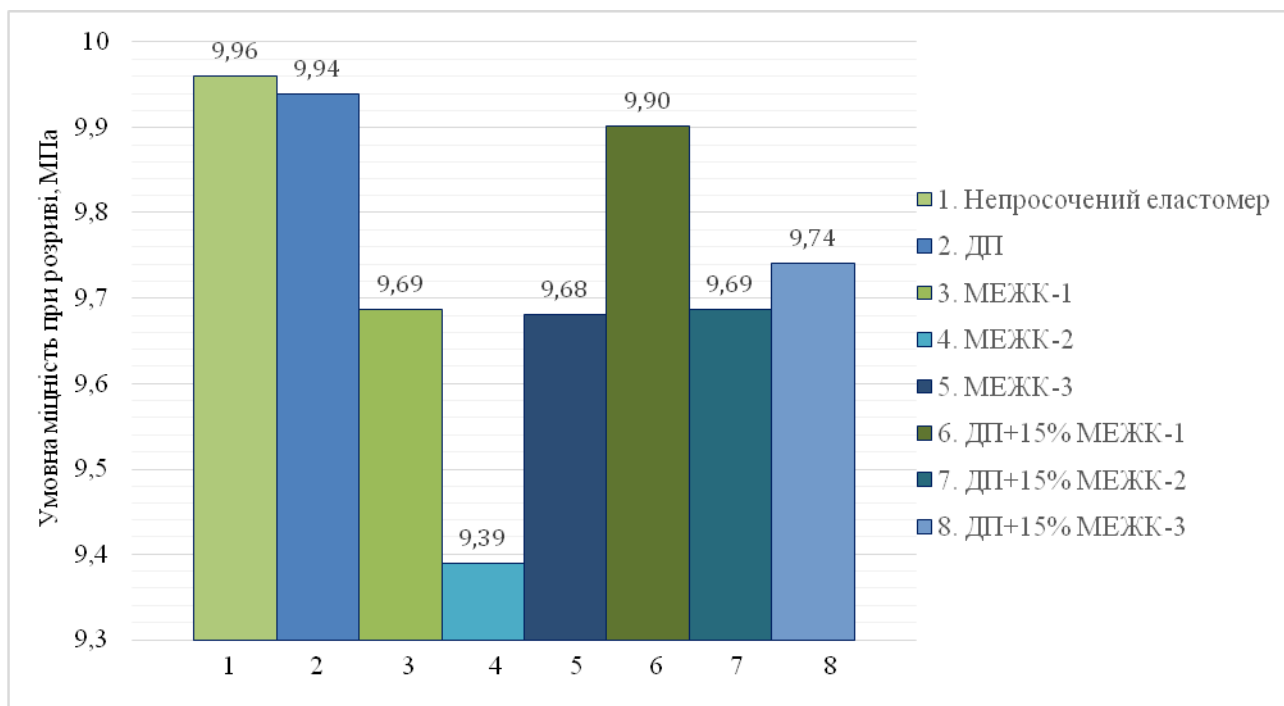


Рисунок 1—Умовна міцність при розриві еластомерів в різних видах палив, МПа

Експеримент проводився в статичних умовах при постійній температурі. Дослідження стійкості інших сумішей оливобензостійких еластомерів при підвищеній температурі та більш тривалому періоду випробування потребує подальшого вивчення.

Бібліографічний список

1. Kass, M. Influence of biodiesel decomposition chemistry on elastomer compatibility/ M. Kass, C. Janke, R. Connatser, B. West, J. Szybist, S. Sluder, // Fuel. – 2018. – 233. – P. 714–723.
2. Hu, Z. Y. Interactions between Used Cooking Oil Biodiesel Blends and Elastomer Materials in the Diesel Engine/ Z. Y. Hu, J. Luo, Z. Y. Lu, Z. Wang, P. Q. Tan, D. M. Lou, // ACS Omega. – 2021. – 6. – P. 5046–5055.

Influence of alternative and mixed fuels on engine materials

O.B. Shevchenko, PhD in technical sciences, D.V. Popytaylenko, postgraduate student (SHEI “USUCT”)

Fatty acid methyl esters play an important role in protecting the global environment. However, one of the main problems associated with their use is the incompatibility with the materials of the fuel system. The resistance of elastomers to the aggressive influence of FAME was investigated.

Key words: methyl esters of fatty acids, tensile strength, elastomer, mixed diesel fuel.

Дослідження складу та напрямків переробки бензинових фракцій, що отримуються внаслідок піролізу вживаних шин

Б.О. Корчак¹, С.В. Пиш'єв², Ю.В. Липко³

Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12,
Україна

¹ Корчак Богдан Орестович, канд. техн. наук, доц. кафедри цивільної безпеки, e-mail: kor4ak93@gmail.com

² Пиш'єв Сергій Вікторович, доктор техн. наук, проф. кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: gajva@polynet.lviv.ua

³ Липко Юрій Васильович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: lypko.yu.v@ukr.net

З підвищенням екологічної свідомості у світі питанню переробки вживаних шин приділяється все більше уваги. Вживані шини характеризуються низьким ступенем біорозкладу та складністю переробки через їх термохімічні властивості. Встановлено кількість накопичених вживаних шин у різних країнах світу. Запропоновано технологічні шляхи термохімічної переробки вживаних шин. Розглянуто процес піролізу вживаних шин із подальшим одержанням бензинових фракцій та шляхів їх подальшої переробки.

Ключові слова: вживані шини, альтернативні палива, піроліз шин, бензин, ІЧ-спектроскопія.

В останнє десятиліття великий попит на енергоресурси та погіршення навколишнього середовища є актуальними проблемами, з якими стикається людство через надмірну експлуатацію та використання викопного палива [1]. Тому багато дослідників зосереджуються на пошуку та використанні нових джерел енергії у поєднанні з вирішенням проблеми захисту довкілля.

З іншого боку, повторне використання промислових відходів (відпрацьованих шин, олив, пластику тощо) для виробництва нових енергоресурсів дозволяє зменшити негативний вплив на навколишнє середовище [1-3]. Вживані шини є одними з найпоширеніших твердих відходів у світі. Вони утворюються внаслідок експлуатації мотоциклів, автомобілів, автобусів, тракторів, вантажних автомобілів тощо [1].

За даними Європейської асоціації виробників шин і гуми (ETRMA), 289 мільйонів шин в Європейському Союзі продається щороку, що еквівалентно лише 20% світового ринку (приблизно 1,5 мільярда шин щороку у світі) [1]. Крім цього, вживані шини не піддаються біорозкладу та водночас їх важко повторно використовувати або переробляти без будь-якої попередньої механічної чи термічної обробки через їхні термомеханічні властивості [11]. Зростаюча кількість вживаних шин є серйозною загрозою для навколишнього природного середовища та здоров'я людини. Незаконно викинуті на звалище або накопичені відпрацьовані шини становлять потенційний ризик неконтрольованого згоряння [1]. На рис. 1 зображено дані щодо основних виробників шин у світі.

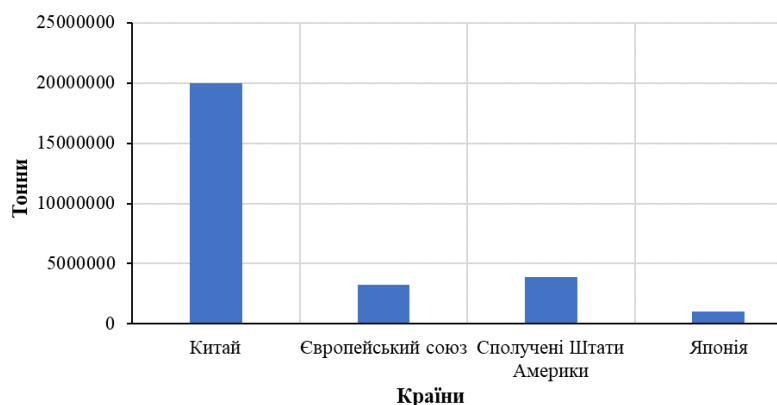


Рис. 1. Кількість вживаних шин, що накопичується в деяких країнах [3].

Частина вживаних шин використовується для виробництва модифікованих бітумів. З іншого боку, висока енергоємність вживаних шин спонукала до їх повторного використання в різноманітних галузях промисловості. Піроліз, газифікація і спалювання вживаних шин дають змогу максимізувати використання ресурсів і зменшити залежність від викопного палива. Шляхи термохімічної обробки вживаних шин подано на рис. 2.

Процес піролізу (термічний процес, який проводиться за високих температур без доступу кисню або ж з його мінімальною кількістю) є одним із поширених методів переробки вживаних шин, з метою одержання палива та хімічної сировини. У ході цього процесу утворюється 33-39 % мас. твердого залишку, 34-45 % мас. рідких продуктів, решта – гази. Отже, ~44,5% рідких продуктів піролізу може бути направлено на подальші процеси з метою виробництва палива.

Рідку фракцію процесу піролізу можна використовувати як сировину для виробництва палив або для хімічного синтезу [1]. З твердого залишку можна виготовляти сорбенти, активоване вугілля та наповнювач сажі [1]. Газ піролізу може бути використаний для виробництва синтез-газу або для повторного забезпечення тепла для процесу піролізу.

Рідкі продукти піролізу вживаних автомобільних шин (РППВАШ), в основному, складаються з ароматичних та аліфатичних вуглеводнів. Деякі їх властивості подібні до характеристик дизельного палива, інші, наприклад в'язкість, схожі до вимог до котельних палив і мазутів. На основі різноманітних літературних джерел можна стверджувати, що основний напрям застосування РППВАШ – як компонентів різноманітних палив. Однак ці продукти містять достатньо багато низькокиплячих і ряд ненасичених, конденсованих ароматичних та гетероатомних сполук, що робить їх використання без попередньої переробки у якості палив для існуючих двигунів внутрішнього і зовнішнього згорання практично неможливим.

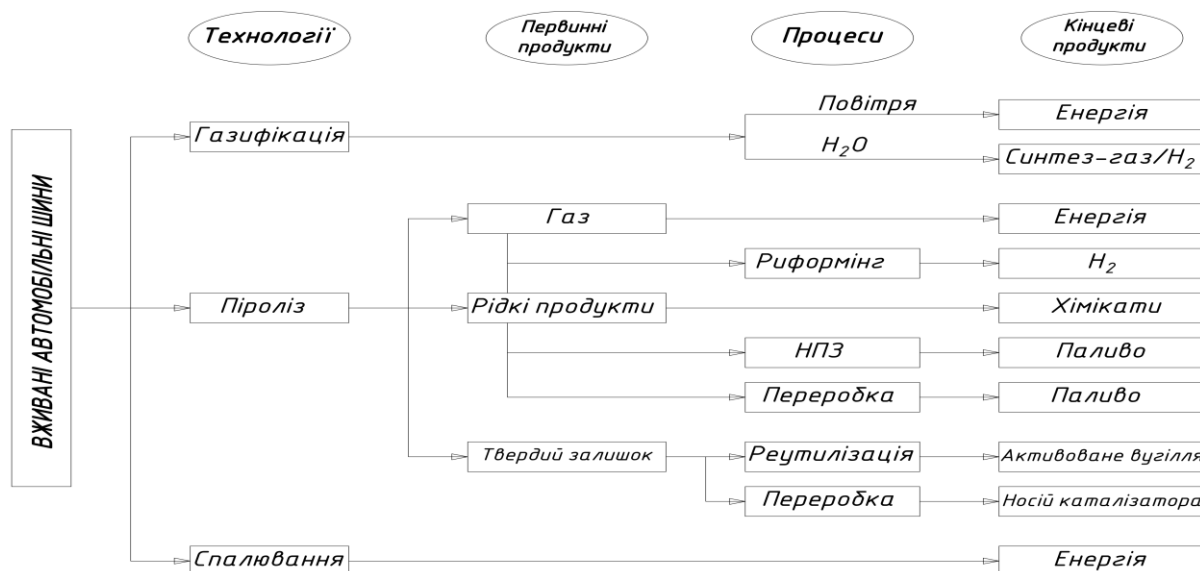


Рис. 2. Технологічні шляхи термохімічної переробки вживаних автомобільних шин [3].

Для доведення характеристик РППВАШ до норм, які висуваються до бензинів, дизельних і котельних палив, можна використовувати традиційні процеси переробки нафти та нафтових фракцій: ректифікацію, гідроочищення, ізомеризацію та риформінг. Проте, часто процеси піролізу впроваджують у місцях масового зберігання шин у вигляді малотонажних виробництв. У цьому випадку будівництво вищезгаданих технологій переробки нафти є економічно і технологічно неможливим (першочергово, через відсутність дефіцитного водню). Окрім того, зважаючи на можливий високий вміст у РППВАШ гетероатомних (першочергово, сірчистих) та ненасичених сполук [1] виробництво світлих нафтопродуктів із застосуванням гідроочищення може виявитися економічно не вигідним. Тому актуальним є пошук альтернативних відносно простих методів переробки РППВАШ.

В ході попередніх досліджень авторів [1] було показано, що після відділення від РППВАШ легких бензинових фракцій (п.к.-200 °С), отриманий залишок (фракція > 200 °С) повністю відповідає вимогам нормативних документів до високов'язких товарних нафтових палив (наприклад, мазутів марок 100, RMG 180). Проте у цьому випадку виникає проблема ефективного застосування бензинових фракцій, для яких є властивим відносно високий вміст ароматичних та ненасичених вуглеводнів. Тому подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення складу бензинових фракцій, які отримуються на досліджуваній установці піролізу шин, і пошуку напрямів їх застосування.

Бібліографічний список

1. Serhiy Pyshyev. Application of tyre derived pyrolysis oil as a fuel component / Serhiy Pyshyev, Yurii Lypko, Taras Chervinskyu, Oleh Fedevych, Marek Kułazyński, Katarzyna Pstrowska // South African Journal of Chemical Engineering. – 2023. – V. 43. – 342-347. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.12.003>
2. Weiming Song. Utilization of waste tire powder for gaseous fuel generation via CO₂ gasification using waste heat in converter vaporization cooling flue / Weiming Song, Jianan Zhou, Yujie Li, Shu Li, Jian Yang // Renewable Energy. – 2021. – V. 173. – 283-296. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.03.090>

3. Xin Zhang. Behavior of sulfur during pyrolysis of waste tires: A critical review / Xin Zhang, Jiyun Tang, Juan Chen // Journal of the Energy Institute. – 2022. – V. 102. – 302-314, <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.04.006>

Research on the composition and processing directions of gasoline fractions contained as a result of pyrolysis of waste tires

B.O. Korchak, PhD in technical sciences, S.V. Pyshyev, Doctor of Technical Sciences, Y.V. Lypko, postgraduate

(Lviv Polytechnic National University, 79013, Lviv, Bandera street, 12, Ukraine)

With increasing environmental awareness in the world, the issue of recycling of waste tires is receiving more and more attention. Waste tires are characterized by a low degree of biodegradation and difficulty in processing due to their thermochemical properties. The number of accumulated used tires in different countries of the world has been determined. Technological ways of thermochemical processing of waste tires are proposed. The process of pyrolysis of waste tires with subsequent production of gasoline fractions and ways of their further processing are considered.

Keywords: waste tires, alternative fuels, tire pyrolysis, gasoline, IR spectroscopy.

УДК 54.01/.08

Дослідження рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин за допомогою атомно-флуоресцентного аналізу

Ю.В. Липко¹, С.В. Пиш'єв², В.Є. Стаднік³, М.В. Нявкевич⁴

Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна

¹Липко Юрій Васильович, аспірант, кафедра хімічної технології переробки нафти і газу (ХТНГ), yurii.v.lypko@lpnu.ua;

²Пиш'єв Сергій Вікторович, доктор техн. наук, проф. кафедри ХТНГ, serhii.v.pyshiev@lpnu.ua;

³Стаднік Віталій Євгенійович, канд. хім. наук, асист. кафедри ФАЗХ, vitalii.y.stadnik@lpnu.ua;

⁴Нявкевич Максим Валентинович, студент гр. ХТ-22, maksym.niavkevych.kht.2021@lpnu.ua

Проаналізовано основні напрямки застосування автомобільних шин. Показано доцільність їх піролізу з метою одержання палив для двигунів згорання. Здійснено флуоресцентний аналіз рідких продуктів піролізу шин та виділених з них бензинових фракцій. Встановлено, що бензинові фракції практично не містять важких металів та не потребують очищення від них перед застосуванням як компонентів товарних палив.

Ключові слова: вживані шини, піроліз шин, альтернативне паливо, флуоресцентний аналіз.

Кількість відходів, які утворюються в сучасному світі, постійно збільшується через урбанізацію, індустріалізацію та зростання населення світу. Тому існує потреба у переробці цих відходів, особливо тих, які не піддаються біологічному розкладу. Відомо, що понад 17 мільйонів тонн відпрацьованих (вживаних) автомобільних шин (ВАШ) щороку викидається в навколишнє середовище.

Оскільки ВАШ не піддаються біологічному розкладанню, вони створюють проблеми, які не були вирішені, що призвело до захоронення на звалищах, накопичення на відкритих полігонах і спалювання [1]. Найбільш значного впливу на навколишнє середовище має безпосереднє спалювання ВАШ [2]. Під час і після згоряння утворюються тверді частинки, чадний газ (CO), діоксид сірки (SO₂), оксиди азоту (NO_x), леткі органічні сполуки, які є небезпечними забруднювачами повітря. Також суттєвого впливу на навколишнє середовище мають важкі метали, що виділяються при згорянні, такі як нікель, кадмій, ванадій, хром і цинк [3-4]. Такі газоподібні речовини та токсичні метали становлять потенційний ризик для здоров'я населення [5-6].

У дослідженнях [7-8] розглядалося використання піролізу як екологічної технології для перетворення відходів на джерела енергії. Піроліз — це термохімічний процес, який перетворює вуглеводневу сировину, наприклад, таку як ВАШ, у газ, рідкі продукти і тверді відходи за відсутності кисню [9-10].

Рідкі продукти піролізу вживаних автомобільних шин (РППВАШ) мають різноманітне застосування. Основні напрямки їх використання:

- виробництво палива: рідкі продукт піролізу (РПП) можуть бути використані для виробництва різних видів палива, таких як дизельне, реактивне, котельне, бензин. Рідкі продукти містять у своєму складі ароматичні, ненасичені і сірковмісні вуглеводні, які можна очистити від небажаних компонентів за допомогою гідрогенізаційних процесів, таких як гідроочищення або гідрокрекінг;
- виробництво хімічних речовин: РПП можуть застосовуватися для одержання різних хімічних речовин, таких як фенол, бензол, толуол, стирол тощо.

Нами досліджують методи застосування РППВАШ як компонентів палив. Встановлено [7], що відділення від РППВАШ бензинових фракцій (п.к.-200°C) дає змогу отримувати залишок, який повністю відповідає вимогам до товарних паливних мазутів.

Бензинові фр. не відповідають вимогам нормативних документів. Переробляти їх з допомогою традиційних гідрогенізаційних процесів проблематично, через відсутність у місцях виробництва водню і складність побудови таких установок. Тому необхідно дослідити/запропонувати ефективні альтернативні напрямки застосування фр. п.к.-200°C.

Разом з тим, відомо, що рідкі продукти піролізу вживаних автомобільних шин містять певні кількості важких металів, які можуть бути потенційно шкідливими для здоров'я людини та довкілля. Склад важких металів в рідких продуктах піролізу залежить від складу вихідних матеріалів [11].

Виходячи з вищенаведеного, доцільно було вивчити можливість застосування фр. п.к.-200°C як компонента товарних бензинів з точки зору наявності у ній металів. Для визначення важких металів був здійснений атомно-флуоресцентний аналіз вихідної сировини та її окремої фракції. Експериментальні дані наведено у таблиці 1.

З таблиці 1 видно, що такі елементи, як V, Cr, Ni, Ba, Pb, Mn відсутні у вихідній сировині та у її фракції. Деякі метали Zn і Fe зосереджуються у важких фракціях і майже відсутні у бензинових.

Висновок

Як видно з отриманих даних, у РППВАШ і фр. п.к.-200 °С присутня незначна кількість важких металів, що дає змогу використовувати РППВАШ для виробництва палива або його компонентів.

Вміст важких металів у фр. п.к.-200 °С відповідає нормативному документу [12]. Виходячи з цього, можна стверджувати, що нема необхідності очищувати бензинову фракцію від важких металів.

Таблиця 1

Порівняння вміст металів у вихідних продуктах піролізу і бензинових фракцій

Елемент	РППВАШ		фр. п.к.-200 °С	
	Інтенсивність	Концентрація	Інтенсивність	Концентрація
V	0	< 0.1 ч/млн	0	< 0.1 ч/млн
Cr	0	< 1.7 ч/млн	0	< 1.7 ч/млн
Mn	0	< 0.1 ч/млн	0	< 0.1 ч/млн
Fe	480	2.1 ± 0.8 ч/млн	0	< 0.8 ч/млн
Ni	0	< 0.3 ч/млн	0	< 0.3 ч/млн
Zn	2534	3.5 ± 0.4 ч/млн	191	0.3 ± 0.3 ч/млн
Ba	0	< 0.1 ч/млн	0	< 0.1 ч/млн
Mo	0	4.0 ± 0.7 ч/млн	0	4.0 ± 0.7 ч/млн
Pb	0	< 1.0 ч/млн	0	< 1.0 ч/млн

Бібліографічний список

1. Kordoghli, S., Paraschiv, M., Kuncser, R., Tazerout, M., Prisecaru, M., Zagrouba, F., & Georgescu, I. (2014). Managing the environmental hazards of waste tires. *Journal of Engineering Studies and Research*, 20(4), 1-11.
2. Pongnailert, S., Supadit, T., Pongsuk, P., & Pongpiachan, S. (2013). Chemical characterization of gaseous species from the pyrolysis process using scrap tires. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 174, 269-278.
3. Speight, J. G. (2011). Production, properties and environmental impact of hydrocarbon fuel conversion. In *Advances in clean hydrocarbon fuel processing* (pp. 54-82). Woodhead Publishing.
4. Perera, F. (2018). Pollution from fossil-fuel combustion is the leading environmental threat to global pediatric health and equity: Solutions exist. *International journal of environmental research and public health*, 15(1), 16.
5. Premakumara, D. G. J., Menikpura, S. N. M., Singh, R. K., Hengesbaugh, M., Magalang, A. A., Idefonso, E. T., ... & Silva, L. C. (2018). Reduction of greenhouse gases (GHGs) and short-lived climate pollutants (SLCPs) from municipal solid waste management (MSWM) in the Philippines: Rapid review and assessment. *Waste Management*, 80, 397-405.

6. Jean-Soro, L., & Béchet, B. (2023). Pollutant characteristics and size distribution of trace elements during stormwater runoff events. *Environmental Challenges*, 100682.
7. Pyshyev, S., Lypko, Y., Chervinsky, T., Fedevych, O., Kułazyński, M., & Pstrowska, K. (2023). Application of tyre-derived pyrolysis oil as a fuel component. *South African Journal of Chemical Engineering*, 43, 342-347.
8. Djandja, O. S., Yin, L. X., Wang, Z. C., & Duan, P. G. (2021). From wastewater treatment to resources recovery through hydrothermal treatments of municipal sewage sludge: A critical review. *Process Safety and Environmental Protection*, 151, 101-127.
9. Sabogal, O. S., Valin, S., Thiery, S., & Salvador, S. (2021). Design and thermal characterization of an induction-heated reactor for pyrolysis of solid waste. *Chemical Engineering Research and Design*, 173, 206-214.
10. Bodaghabadi, M., Qaderi, F., & Sayyahzadeh, A. H. (2023). Development of a novel induction-heated reactor to enhance the performance of waste tires pyrolysis. *Waste Management*, 162, 27-35.
11. Egwuonwu, C.C., Arinze, U.R., & Chukwuma, C.E. (2023). Some physical and heavy metal analysis of waste tyre derived oil produced by a locally fabricated reactor. *Environmental Challenges*, 100711. ДСТУ 7687:2015
12. Бензини автомобільні Євро. Технічні умови

Research of liquid pyrolysis products of used car tires using atomic fluorescence analysis

Yu. V. Lypko, postgraduate, S. V. Pyshyev, Dr. Sci., V. E. Stadnik, PhD, M. V. Niyavkevych, student (Lviv Polytechnic National University)

The main areas of automobile tires application are analysed. The expediency of its pyrolysis for the purpose of obtaining fuels for combustion engines is shown. Fluorescent analysis of tire pyrolysis liquid products and gasoline fractions separated from them was carried out. It was established that gasoline fractions practically do not contain heavy metals and do not need to be cleaned of them before use as components of commercial fuels.

Keywords: waste tires, tires pyrolysis, alternative fuel, fluorescence analysis.

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

**Кафедра технології переробки нафти, газу
та твердого палива**

**СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ
ПАЛЬНИХ КОПАЛИН**

**Тези доповідей
VI МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ
КОНФЕРЕНЦІЇ**

Укладач
Відповідальний секретар
Технічний редактор

Мірошніченко Д.В.
Мардупенко О.О.
Мардупенко О.О.