

**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
Навчально-науковий Інститут
хімічної технології 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
V МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ**

14-15 квітня 2022 року

Харків
НТУ «ХПІ»
2022

Програмний комітет

Співголови:

Рищенко І.М. д.т.н., проф., директор Навчально-наукового інституту хімічної технології та інженерії НТУ «ХПІ»,

Ковальов Є.Т., д.т.н., проф., директор ДП «УХІН»

Члени комітету:

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

Гринишин О.Б., д.т.н., проф., НУ «ЛП»

Пиш'єв С.В., д.т.н., проф., НУ «ЛП»

Чешко Ф.Ф., д.т.н., с.н.с., ДП «УХІН»

Організаційний комітет

Співголови

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

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

Члени комітету:

Лаврова І.О., к.т.н., доц., НТУ «ХПІ»

Зеленський О.І., к.т.н., ст. досл., ДП «УХІН»

Назаров В.М., к.т.н., доц., НТУ «ХПІ»

Григоров А.Б., д.т.н., доц., НТУ «ХПІ»

Білець Д.Ю., к.т.н., НТУ «ХПІ»

C–91 Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей V міжнародної науково-технічної конференції, 14–15 квітня 2022 року: [Електронний ресурс] / укл. Мірошниченко Д.В. – Харків-Тернопіль: НТУ «ХПІ», Видавництво «Крок», 2022. – 111 с.

ISBN 978–617–692–684–9

Подано тези доповідей V 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.

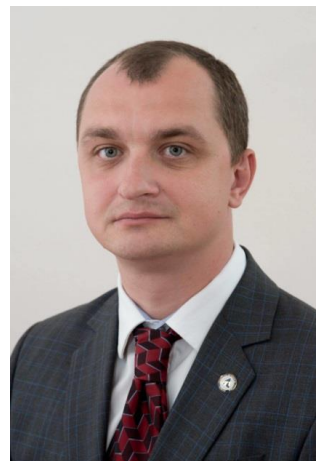
ISBN 978–617–692–684–9

© Д.В. Мірошниченко, 2022

© НТУ «ХПІ», 2022

ВСТУПНЕ СЛОВО

Завідувача кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» доктора технічних наук, професора Дениса МІРОШНИЧЕНКА



Шановні учасники конференції!

Вже вп'яте Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» та Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)» зібрали нафто- та вуглепереробну спільноту на щорічну наукову зустріч. На протязі цих 5-ти років конференція змінювала локацію, залучала до участі нові наукові організації та підприємства, що знаходяться у різних куточках нашої планети. Сьогодні в умовах часткової воєнної блокади Харківського регіону наша конференція відбувається у режимі он-лайн.

В таблиці 1 наведено загальну кількість учасників конференцій, а також кількість з них докторів та кандидатів наук (докторів філософії), аспірантів, студентів, наукових співробітників та представників переробних підприємств.

Таблиця 1

Особи - учасники конференції

Конференція, рік	Загальна кількість учасників	З загальної кількості					
		Д.т.н.	К.т.н.	аспіранти	студенти	Наукові співробітники	Представники підприємств
I, 2018	75	7	33	7	12	4	2
II, 2019	87	10	35	15	10	-	-
III, 2020	66	6	34	15	3	2	2
IV, 2021	87	10	36	30	7	1	4
V, 2022	89	13	28	19	14	5	5

У таблиці 2 наведені дані, щодо загальної кількості наукових тез, а також їх розподіл за секціями (I - Переробка твердих горючих копалин; II - Нафтопереробка і нафтохімія, хімотологія пально-мастильних матеріалів; III - Альтернативні палива). Крім того у таблиці 2 наведено дані щодо загальної кількості організацій-учасників конференції та їх розподіл за походженням (вищі навчальні заклади, наукові установи та переробні підприємства).

Далі наведено перелік вищих навчальних закладів, наукових установ та переробних підприємств, з яких подано заявки на участь у конференції.

Таблиця 2

Розподіл тез за секціями та організаціями-учасниками

Конференція, рік	Загальна кількість тез	З загальної кількості тез по секціях			Загальна кількість організацій- учасників	З загальної кількості організацій-учасників		
		I	II	III		ВНЗ	НУ	ПП
I, 2018	38	29	9		11	6	3	2
II, 2019	40	30	10		17	11	4	2
III, 2020	30	16	14		13	9	3	1
IV, 2021	41	20	21		12	7	1	4
V, 2022	37	17	17	3	14	8	3	3

Вищі навчальні заклади:

1. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків
2. ДВНЗ «Донецький національний технічний університет», Покровськ
3. ДВНЗ «Донбаський державний педагогічний університет», Слов'янськ
4. Національний університет «Львівська політехніка», Львів
5. Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, Харків
6. Національний авіаційний університет, Київ
7. Харківський національний університет будівництва та архітектури, Харків
8. Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро
9. Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University, Кельці
10. Луцький Національний технічний університет, Луцьк
11. Державний університет економіки і технологій, Кривий Ріг
12. Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ
13. Український державний університет науки і технологій, Інститут промислових та бізнес технологій, Дніпро

Наукові установи:

1. Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», Харків
2. Харківський науково-дослідний інститут судових експертиз ім. засл. проф. М.С. Бокаріуса, Харків
3. Державне підприємство «Державний інститут по проектуванню підприємств коксохімічної промисловості» (ДП «ГИПРОКОКС»), Харків
4. Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, Київ
5. Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ
6. ГО «Науково-технічна спілка хімотологів», Київ

Переробні підприємства:

1. КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг», Кривий Ріг

2. ПАТ «МК «Азовсталь», Маріуполь
3. ПрАТ «Авдіївський коксохімічний завод», Авдіївка
4. ТОВ «Дружківський вогнетривкий завод», Дружківка
5. ТОВ «GreenPower ТМ», Харків
6. АТ «Укргазвидобування», Харків
7. ТОВ «Сан Оіл Груп», Харків
8. ПрАТ «Техенерго», Львів
9. Carbosur, Мексика
10. Magdalena Arasco Etlа, Єгипет
11. Nader Group Engineering, Єгипет

Конференція в першу чергу розрахована на апробацію наукових досліджень аспірантів та молодих вчених і є майданчиком, де можна отримувати конструктивну позитивну критику.

Ми бажаємо всім учасникам конференції нових успіхів та досягнень у їхньому науковому пошуку та сподіваємося, що такий обмін досвідом піде на користь усім, бо не тільки сприяє професійному зростанню, а й допомагає розвивати галузеву наукову базу нашої держави.

ЗМІСТ

Секція I. Переробка твердих горючих копалин

Fidchunov A.L., Miroshnichenko D.V., Borisenko O.L., Kravchenko S.O. Movement of coke in the dry coke quenching plant during its unloading.....	9
Miroshnichenko D. V., Malik I. K. Prediction of the Heats of Combustion of Plant Raw Materials Based on the Elemental Analysis Data.....	11
Mukina N. V., Miroshnichenko D. V. Coking of Stamped Coal Batch. Yield of Chemical Products.....	13
Бєлов О.П., Мірошніченко Д.В., Білець Д.Ю. Дослідження умов отримання толуольного екстракту та гумінових кислот з бурого вугілля.....	15
Зайченко С.В., Жукова Н.І., Кизима С.М. Транспортні мехатронні комплекси збагачення вугілля з силовою сепарацією компонентів.....	19
Коваль В.В. Мірошніченко Д.В. Дробимість вугілля методом Протод'яконова.	23
Лебедєв В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Білець Д.Ю., Мисяк В.Р., Вінник А.М., Реука Ю.В., М'ягкохліб І.І. Дослідження гумінових кислот та речовин, як гібридних модифікаторів полімерів.....	27
Малий Є.І., Чемеринський М.С., Тимошенко А.А Дослідження впливу ПАР на властивості вуглецевих мас.....	30
Мещанін В.І. Вплив вологості вугільної шихти на її підготовку до коксування.....	32
Назаров В.М., Івах О.О. Реакція 4-аміно-1,2,4-триазолу з гетероциклічними амінами.....	33
Руднєва К.Є., Карножицький П.В. Сорбція у стічних водах іонів Cu^{2+} утворенням комплексних сполук з гуматом калію та вилученням міді	35
Сагалай Д. В., Мірошніченко Д. В. Експериментальні дослідження підготовки вугільної шихти до коксування з використанням вібраційно-ударного обладнання.....	37
Сініцина А.О., Карножицький П.В. Олександрійське буре вугілля як джерело гумінових речовин	39
Стройвас А. Вплив нижнього накопичення вуглецю у водах з низьким рН на процес коксування.....	44
Терентьєв О. М., Клещов А. Й., Сергієнко М. І. Критеріальний метод створення гірничих систем	46

Тюфанов С.Г., Гужвінська Т.В., Богоявленська О.В., Лисенко І.А., Вейсберг О.В.

Вплив кам'яновугільного пеку у складі вугільної шихти на якість коксу.....48

Шмельцер К.О., Кормер М.В., Ляхова І.А., Мозуль С.Л., Жарун О. І.

Удосконалення технології підготовки вугільної сировини до коксування шляхом визначення оптимального ступеня подрібнення.....50

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

Бойченко С.В.

Приоритетність екосистемного підходу в реалізації енергоефективних заходів.....54

Борбейонг Гурі Ісайя, Присяжний Ю.В., Пиш'єв С.В.

Особливості процесу одержання кумарон-інден-карбазольної смоли як модифікатора дорожніх нафтових бітумів57

Демчук Ю.Я., Гунька В.М., Присяжний Ю.В., Гринчук Ю.М., Сідун Ю.В., Братичак М.М.

Вплив температури на процес хімічного модифікування бітумів малеїновим ангідридом61

Донченко М.І., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я.

Дослідження гумату калію в якості інгібітору старіння нафтових бітумів.....64

Карножицький П.В., Сіробаба М.О., Терновська А.С., Білець Д.Ю.

Процес отримання гудрону з важких вуглеводневих залишків.....66

Липко Ю.В., Пиш'єв С.В., Мірошніченко Д.В., Лихоманов М.В.

Застосування смоли піролізу відходів деревообробки як добавок до дорожнього нафтового бітуму.....67

Мардупенко О.О., Сінкевич І.В.

Валив полімерної добавки на процес «старіння» асфальтобетонної суміші70

Набіль Абдель Сатер, Григоров А.Б.

Діелькометричний контроль роботи установки компаундування автомобільних бензинів72

Пиш'єв С.В., Липко Ю.В., Присяжний Ю.В., Полюжин І.П., Хом'як С.В.

Дослідження структурно-групового складу рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин за допомогою інфрачервоної спектроскопії.....75

Прокоп Р.І., Гринишин О.Б., Червінський Т.І.

Дослідження процесів зміни експлуатаційних властивостей напівсинтетичної моторної оливи Elf Evolution 700 STI для бензинових двигунів після використання у легковому автомобілі.....78

Тертишна О.В., Замікула К.О., Тертишний О.О.

Вибір, синтез і випробування протизадирних присадок рослинного походження.....81

Ткачук В.В., Топільницький П.І.	
Дослідження корозії нафтотранспортного обладнання.....	84
Троценко А.В., Григоров А.Б., Назаров В.М.	
Вплив 1,3-дифенілтріазену на антикорозійні властивості моторних палив.....	88
Черкашина Г.М., Лаврова І.О., Лебедєв В.В., Савченко Д.О., Вінник А.М., Реука Ю.В., М'ягкохліб І.І.	
Розробка та дослідження бітумних композицій, модифікованих гумовими відходами.....	89
Чернявський А.В., Григоров А.Б.	
Перспективи отримання компонентів автомобільних бензинів з полімерної сировини.....	91
Шкільнюк І.О.	
Мікробіологічна стабільність моторних палив традиційного та альтернативного походження.....	93
Ярмола Т.В., Романчук В.В., Топільницький П.І.	
Одержання дистиляційних бітумів з високов'язких нафт українського родовища.....	95

Секція III. Альтернативні палива

Bielecki M., Zubkova V., Strojwas A.	
A study on thermal behavior of avocado (<i>Persea Americana</i>) wastes.....	100
Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В.	
Вплив альтернативних та сумішевих палив на матеріали двигуна.....	102
Яковлєва А.В., Московчук М.В., Слесаренко К.С., Бошков В.В.	
Властивості альтернативних палив для газотурбінних двигунів на основі спиртів	106
Figueiro B., Tulska A.	
Purification of petroleum products by treating with Fuller earth.....	109

СЕКЦІЯ І ПЕРЕРОБКА ТВЕРДИХ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН

УДК 662.741.355

MOVEMENT OF COKE IN THE DRY COKE QUENCHING PLANT DURING ITS UNLOADING

Fidchunov A.L.¹, Miroshnichenko D.V.², Borisenko O.L.³, Kravchenko S.O.⁴

¹*Fidchunov A.L., State Enterprise «Ukrainian State Research Coal Chemistry Institute (UKHIN)», 61023, Vesnina Street 7, Kharkiv, Ukraine, senior researcher of the coke department, e-mail: fich.aleks@gmail.com*

²*Miroshnichenko D.V., National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 61002, Kirpicheva Street 2, Kharkiv, Ukraine, Head of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: dymir79@gmail.com*

³*Borisenko O.L., State Enterprise «Ukrainian State Research Coal Chemistry Institute (UKHIN)», 61023, Vesnina Street 7, Kharkiv, Ukraine, Deputy Director, e-mail: zd@ukhin.org.ua*

⁴*Kravchenko S.O., State Institute for Designing Enterprises of Coke Oven and by-Product Plants, 61002, Sumska str. 60, Kharkiv, Ukraine, Chief Engineer, e-mail: kravchenko.sa.giprokoks@gmail.com*

This article presents experimental data on the nature of coke movement in the DRY COKE QUENCHING PLANT (DCQP) chamber during its unloading. It is shown that when the coke is unloaded, zones of accelerated coke descent and stagnant zones appear.

Key words: *model DCQP, movement of coke in the chamber, zone of accelerated descent of coke.*

Zones of accelerated coke descent and stagnant zones appear when the coke is unloaded. The dimensions of these zones are the larger, the smaller the surface of the blow head. A larger number of zones of accelerated descent create a condition for a more uniform descent of coke throughout the entire volume of the DCQP chamber. Also, the manifestation of the action of zones of accelerated descent begins the earlier, the smaller the surface of the blow head.

The question of the nature of the movement of coke inside the DCQP chamber in the domestic coke chemical science is rather poorly covered. Only some works [1-3] deal with the issue of coke movement as a bulk material in the volume of the DCQP chamber.

The fact that this area of the process of dry coke quenching has not been studied indicates the relevance of this issue and is explained by the impossibility of conducting research on a directly operating industrial DCQP.

Such studies can be performed using either mathematical or laboratory modeling.

The study of the patterns of coke movement in the volume of the fire extinguishing chamber included:

- determination of the coke surface profile during unloading (emptying) through the unloading device;

- determination of the position of the zones of accelerated coke descent and, accordingly, stagnant zones during the movement of coke in the DCQP with different design of the coolant supply to the blower head - one or two beam design, as well as various forms of the DCQP blower heads.

- determination of ratios in the speeds of coke movement inside the DCQP chamber regarding zones of accelerated descent and stagnant zones of coke.

The numerical terms of the change in the rate of coke descent in the fire extinguishing chamber of the DKKP depending on the design of the blower head and the difference in the supply of refrigerant is presented.

Analyzing the obtained values of the maximum change in the speed of coke movement, it can be argued that the constructive creation of resistance to the movement of coke in the form of a two-beam structure for supplying coolant to the blower head creates conditions for a more uniform descent of the coke loaded into the quenching chamber of the DCQP, on average reducing the rate of descent of coke by $8-3.4=4.6\%$. The study presents a more detailed analysis of the revealed influence of the design of various units of the DCQP on the nature of the movement of coke in the quenching chamber of the DCQP during its unloading.

Comparison of the surface profiles of the considered DCQP indicates an earlier and noticeable manifestation of zones of accelerated coke descent with a single-level blow head, the reason for which is its smaller cross-sectional area than that of a five-level blow head.

The use of a two-beam DCQP with a single-level and five-level blow head is characterized by uniform coke descent in all sectors almost to the level of the blow head. Evidence of this is the parallelism of the coke surface profiles almost to the level of the blow head during its batch unloading. With a two-beam DCQP, the acceleration of coke removal is observed in all four sectors and begins to visually manifest itself at the level of the blow head.

The movement of coke to the level of the blast head is characterized by the constancy of the rate of unloading of coke over the cross section of the quenching chamber, which creates optimal conditions for uniform distribution of the coolant in the array of quenched coke. Estimation of the number and size of zones of accelerated coke descent shows that a single-beam DCQP is characterized by the presence of two zones of accelerated descent located in the sectors of the boiler and coke sides.

A larger number of zones of accelerated descent creates a condition for a more uniform descent of coke throughout the entire volume of the DCQP chamber.

The manifestation of the action of zones of accelerated descent begins the earlier, the smaller the surface of the blow head.

The transition from a single-beam design of the DCQP to a two-beam one postpones the moment of the beginning of the formation of an accelerated descent zone, reduces its size and creates conditions for the same behavior of coke in all sectors of the quenching chamber.

Due to the fact that a single-level blower head is 40 mm (1 m in a real DCQP) lower than a two-level one and 80 mm lower than a five-level one, we consider it

preferable to use it in a two-beam DCQP, since it ensures not only uniform washing of coke by the coolant, but also the time of contact of coke with the coolant on the coke and boiler sides increases at the same productivity of the DCQP.

References

1. Starovoyt A.G. Kinetika dvizheniya i harakter ohlazhdeniya koksa v kamere USTK. Koks i himiya. 1990; (3): 9-10.
2. Grebenyuk A.F., Pozdnyakov A.G., Ryazantsev A.A. Osobennosti raboty USTK bunkernogo tipa. Koks i himiya. 1998; (3): 14-16.
3. Yanhui Feng, Xinxin Zhang, Quan Zhongyin Shi. Experimental and numerical investigations of coke descending behavior in a coke dry quenching cooling shaft. [Applied Thermal Engineering](#). 2008; [28\(11–12\)](#): 1485-1490.

УДК 662.612.22

PREDICTION OF THE HEATS OF COMBUSTION OF PLANT RAW MATERIALS BASED ON THE ELEMENTAL ANALYSIS DATA

Miroshnichenko D.V.¹, Malik I.K.²

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 61002, Kirpicheva Street 2, Kharkiv, Ukraine

¹*Miroshnichenko D.V., Head of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: dvmir79@gmail.com*

²*Malik I.K., graduate student, e-mail: greenpower.ukr@gmail.com*

The relationships of the data of proximate (moisture content, ash content, yield of volatile matter, and nonvolatile carbon content) and elemental (carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and oxygen contents) analyses of various plant raw materials for the production of biogas, charcoal, and torrefied biomass with their gross calorific values were analyzed. Mathematical relationships were developed for predicting the gross calorific values of plant raw materials with high accuracy based on the carbon and oxygen contents and atomic ratios between carbon and oxygen.

Keywords: *vegetable raw materials, proximate analysis, elemental composition, heat of combustion, mathematical relationships*

The heat of combustion of fuel is determined as the amount of thermal energy released upon the combustion of a certain amount of this fuel [1, 2]. Heat of combustion is an important property of plants, which can reflect the ability to absorb solar radiation during photosynthesis. The heat of combustion of coniferous wood is higher than that of deciduous wood, and different components of wood, such as stump, trunk, top, bark, foliage, and branches also have different heats of combustion.

The heat of combustion of plant raw materials is related to their elemental composition, in particular, to carbon, hydrogen, and oxygen contents. Different types of plant raw materials are characterized by different elemental compositions; therefore, they have different heats of combustion [3].

The heat of combustion of plant raw materials also depends on their chemical composition, in particular, on the concentrations of cellulose, lignin, hemicellulose, and resinous substances in them.

Within the framework of this study, we analyzed the relationships of the proximate (W_t^r , A^d , and V^{daf}) and elemental (C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , S^{daf} , and O^{daf}) analysis data and C/H, C/N, C/S, and C/O atomic ratios of various types of plant raw materials with their gross calorific values (Q_s^{daf}).

For the analysis, we used a unique database [4], which contains information on the composition and properties of plant raw materials, which can be used for the production of biogas, charcoal, and torrefied biomass [5]. A total of 362 samples were studied, including the following: untreated wood, which included fresh wood and waste from parks and sawmills; the samples of hard (deciduous) and soft (coniferous) wood species were presented; treated wood—composted wood, saw cut wood, preservative-treated wood, and chipboard; straw—residues of cereals such as wheat, barley, rice, corn, rapeseed, rye, sorghum, sunflower, oats, beans and other unspecified crops; grass and vegetation—various (undefined) grass mixtures and hemp, jute, kenaf, fruits, vegetables, and flowers; husks, shells, and kernels—hard parts of various nuts (walnuts, almonds, hazelnuts, cocoa, etc.) and olive industry waste; seaweed—leaves, stems, roots, and parts of the vascular system of marine plants.

The quality characteristics of plant raw materials were determined according to the following regulatory documents: CEN/TS 14774:2004 Methods for the Determination of Moisture Content: Oven Dry Method for moisture content (W_t^r); CEN/TS 14775:2004 Solid Biofuels: Method for the Determination of Ash Content for ash content (A^d); CEN/TS 15148:2005 Solid Biofuels: Determination of the Content of Volatile Matter for the yield of volatile matter (V^{daf}); CEN/TS 15104:2005 Solid Biofuels: Determination of Total Content of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen. Instrumental Methods for the carbon (C^{daf}), hydrogen (H^{daf}), and nitrogen (N^{daf}) contents; CEN 15289:2006 Solid Biofuels: Determination of Total Content of Sulfur and Chlorine for the sulfur content; and CEN/TS 14918:2005 Solid Biofuels: Method for the Determination of Calorific Value for the gross calorific value (Q_s^{daf}).

Although the oxygen content is a calculated value, its role in the formation of the calorific value of plant raw materials can be compared only with that of the carbon content because its concentration can be 50 % or higher.

The article summarizes the maximum, minimum, and arithmetic mean values and the ranges of quality characteristics of plant raw materials. Based on an analysis of the data, we can state that they are characterized by rather wide ranges.

The above changes in the proximate and elemental analysis data were reflected in the gross calorific values (Q_s^{daf}) of the test samples: they varied from 16.25 to 33.82 MJ/kg.

Paired correlation coefficients between different quality characteristics of plant raw materials were calculated for the test samples.

An analysis of these relationships allowed us to state that they were predominantly quadratic in nature. The only exception is a relationship between C^{daf} and O^{daf} , which is a linear function.

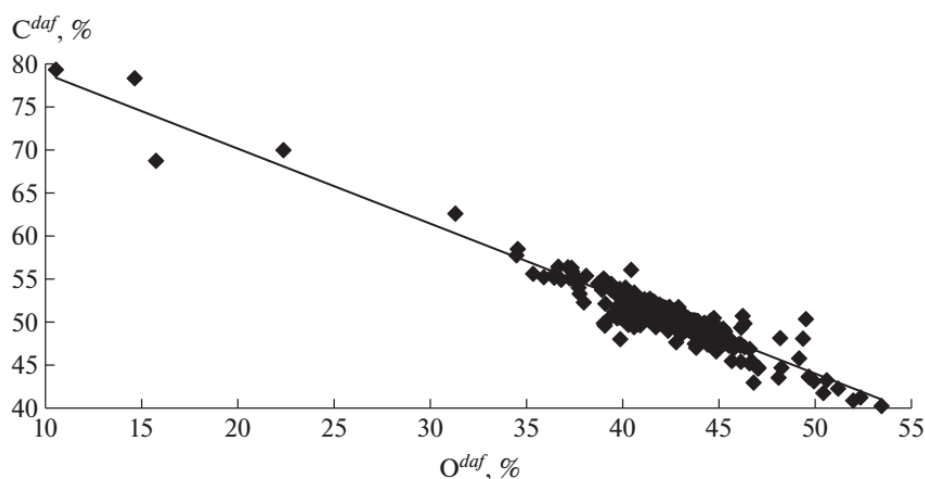


Fig. 1. Relationship between C^{daf} and O^{daf} .

The statistical analysis of the test relationships showed that they were generally characterized by satisfactory accuracy, as evidenced by the high values of determination coefficients ($R^2 > 0.849$).

The only exceptions were mathematical relationships between the C/H ratios and C^{daf} ($R^2 = 0.345$) or H^{daf} ($R^2 = 0.562$).

References

1. Balaeva, Ya.S., Miroshnichenko, D.V., and Kaftan, Yu.S., *Solid Fuel Chem.*, 2018, vol. 52, no. 5, p. 279. <https://doi.org/10.3103/S0361521918030023>
2. Balaeva, Ya.S., Miroshnichenko, D.V., and Kaftan, Yu.S., *Solid Fuel Chem.*, 2017, vol. 51, no. 3, p. 141. <https://doi.org/10.3103/S0361521917030028>
3. Demirbas, A., *Energy, Explor. Exploit.*, 2002, vol. 20, no. 1, p. 105.
4. Database for the Physicochemical Composition of (Treated) Lignocellulosic Biomass, Micro- and Macroalgae, Various Feedstocks for Biogas Production and Biochar. <https://phyllis.nl/>
5. Kambarova, G.B. and Sarymsakov, Sh., *Solid Fuel Chem.*, 2008, vol. 42, no. 3, p. 183. <https://doi.org/10.3103/S0361521908030129>

УДК 665.7.032.56

COKING OF STAMPED COAL BATCH. YIELD OF CHEMICAL PRODUCTS

Mukina N.V.¹, Miroshnichenko D.V.²

¹ Mukina N.V., «ArcelorMittal Kriviy Rig», 50095, Ordzhonikhidze Street 1, Kriviy Rig, Ukraine, Head of Technical Department, e-mail: Natalia.Mukina@arcelormittal.com

² Miroshnichenko D.V., National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kirpicheva Street 2, Kharkiv, Ukraine, Head of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: dvmir79@gmail.com

Given that coal may be oxidized and the yield of ammonia and hydrogen sulfide cannot be predicted from the volatile matters, mathematical formulas describing the yield of the basic coking products as a function of the elemental composition of the initial stamped coal batch are derived. It

is found that, with increase in the content of gas coal (and hence in the volatile matter) in the stamped batch, the coke yield declines, but there is a higher yield of tar, benzene, carbon dioxide, pyrogenetic moisture, and coke-oven gas.

Keywords: coal, coke, coking batch, stamping, coking, product yield, mathematical formulas

The yield and quality of coking products characterize the performance of coke plants. Prediction methods for the yield of coke and other coking products has been complicated by the significant variation in batch composition, because Ukrainian coke plants are making greater use of imported coal.

Today, several laboratory methods may be used to determine the yield of coke and other products (tars, raw benzene, ammonia, hydrogen sulfide, carbon dioxide, pyrogenetic moisture, and coke-oven gas) in coking.

We consider method of Coking of small weighed portions (Ukrainian State Standard DSTU 7689:2015 [1] or Russian State Standard GOST 18635–73 [2]) and method of Determination of the yield of coke and other coking products in a 5-kg laboratory furnace [3].

1. COKING OF A WEIGHED SAMPLE

We select 13 samples of coal concentrates employed at Arcelor Mittal Krivoy Rog [4].

Note that, in assessing the correlation of the elemental content with the coal's metamorphic stage, we find an aberrant point. More detailed analysis indicates a relatively high analytical moisture content in that case (2.7%); that may correspond to oxidation of the coal [5].

With greater metamorphic development, the coke yield increases, while the yield of tars, raw benzene (the sum of benzene and unsaturated compounds), pyrogenetic moisture, and coke-oven gas decreases.

Given that the yield of ammonia and hydrogen sulfide cannot be predicted from the volatile matters, we develop equations for calculating the product yield from the elemental composition of the initial coal.

We present the corresponding equations, as well as the determination coefficient R^2 and standard error SE.

On the basis of the equations, the product yield may be predicted by elemental analysis of the coal. These predictions are more accurate than those based on the volatile matters.

The equations correspond to elemental analysis of the initial coal in the loose state and do not take account of its compaction to ~ 1.15 t/m³ on stamping. Accordingly, we use a 5-kg laboratory furnace for the coking of stamped batch.

2. COKING IN A LABORATORY FURNACE

In the work present the composition of the coking batches and summarize the properties and elemental composition of the initial coal concentrates and batches. The content of gas-group coals varies (from 30 to 60%) in the coal batches.

Analysis of the characteristics indicates that the batches are similar in ash content and total sulfur conreflection coefficient and reflectogram of vitrinite.

As a result of the coking carried out, data on the yield of the product and its characteristics were obtained.

Product yield depends on the content of gas coal (the volatile matters) in the initial batch. With increase in content of gas coal (volatile matters), we note decrease in the coke yield and increase in the yield of tars, raw benzene, carbon dioxide, pyrogenetic moisture, and coke-oven gas. The yield of ammonia and hydrogen sulfide depends primarily on the composition of the coal's organic mass.

Equations are given for predicting the output of products from a stamped batch with the corresponding statistical indicators.

The coke samples have similar ash content and total sulfur content. The volatile matters in the coke is 0.5–0.7%. That indicates adequate conditioning. Analysis shows that the product yield is closely correlated with the volatile matters of the initial batch. With increase in the volatile matters, the coke yield declines. We also note increase in the yield of tars, raw benzene, carbon dioxide, pyrogenetic moisture, and coke-oven gas. The yield of ammonia and hydrogen sulfide mainly depends on the composition of the coal's organic mass.

References

1. DSTU (State Standard) 7689:2015. *Coal. Determination of the Yield of Chemical Products of Coking*, Kyiv: Ukr. Naukovo-Doslid. Navch. Tsentr Probl. Standart., Sertif. Yakosti, 2016.
2. GOST (State Standard) 18635-73: *Coals. Method for the Determination of the Yield of Chemical Coking Products*, Moscow: Izd. Standartov, 1973.
3. *Spravochnik koksokhimiya. Tom 1. Ugli dlya koksovaniya. Obogashchenie uglei. Podgotovka uglei k koksovaniyu* (A Handbook of Coke Chemistry, Vol. 1: Coking Coal, Coal Enrichment, Coal Preparation for Coking), Borisov, L.N. and Shapoval, Yu.G., Eds., Kharkov: INZhEK, 2010.
4. Mukina, N.V., Zhadan, S.P., Chernousova, E.P., et al., Forecast of the yield of chemical products of coking according to elemental analysis of initial coals, *Uglekhim. Zh.*, 2011, nos. 3–4, pp. 12–19.
5. Desna, N.A. and Miroshnichenko, D.V., Oxidized coal in coking: a review, *Coke Chem.*, 2011, vol. 54, no. 5, pp. 139–146.

УДК 553.96

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ОТРИМАННЯ ТОЛУОЛЬНОГО ЕКСТРАКТУ ТА ГУМІНОВИХ КИСЛОТ З БУРОГО ВУГІЛЛЯ

Бєлов О.П.¹, Мірошніченко Д.В.², Білець Д.Ю.³

ПрАТ «Техенерго», м. Львів, Україна

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

¹Бєлов Олександр Павлович, головний спеціаліст ПрАТ «Техенерго», м. Львів, Україна, e-mail: alexandriyaugol@ukr.net

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

³Білець Дар'я Юрїївна, доцент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, кандидат технічних наук, e-mail: dariabilets@gmail.com

У роботі представлені результати дослідження щодо впливу умов (маса наважки, умови екстракції, об'єм та концентрація реагентів тощо) отримання толуольного екстракту та гумінових кислот на їх вихід та показники якості.

Ключові слова: *буре вугілля, толуольний екстракт, гумінові кислоти, екстракція, монтан віск, буровугільний віск*

На сьогодні виконана велика кількість досліджень науковцями різних країн [1] щодо визначення умов отримання гумінових речовин з різної сировини (торф, лігніт, леонардит тощо) адже унікальність хімічних властивостей гумінових речовин дозволяє застосовувати їх у різних галузях народного господарства, таких як сільськогосподарське, тваринництво, добувна та хімічна і можуть використовуватися у медичній практиці.

Поняття Гумінові речовини має деяку невизначеність, оскільки має скоріше збірне значення для темнозбарвлених речовин, що витягуються лужними розчинами з органічних порід, які характеризуються близькими хімічними властивостями та подібністю молекулярних структур. Гумінові речовини, у залежності від взаємодії з розчинниками можна розділити на окремі фракції: фульвові, гумінові, гіматомеланові кислоти та нерозчинний гумін. Окремо можна виділити «бітум А», який має споживчу назву чи то монтан віск чи буровугільний віск. «Бітум А», як вважають багато дослідників, на відміну від органічних гумусових речовин, є природною викопною рослинною речовиною, чи то збережені у бурому вугіллі смолисті та воскові компоненти болотних та наземних стародавніх рослин на протязі минулих геологічних епох. Монтан віск класифікують як природний рослинний викопний віск. Такий підсумок засновано на подібності якісних показників монтан воску з рослинними восками, таким як карнаубський (пальмовий) та канделільський.

За останні роки, ГВ знайшли використання не тільки як лікарські препарати, антидепресанти і стимулятори росту рослин, що дозволяють економити мінеральні добрива та відновлювати родючість ґрунтів, но і розглядаються як добавка при отриманні екополімерів, сорбційних матеріалів з вилучення іонів важких металів тощо [2,3]. Монтан віск теж є цікавим продуктом з широким колом корисних властивостей, що дозволяє його використання у багатьох галузях.

Враховуючи значні поклади бурого вугілля в Україні, їх якісні показники, споживчі та технологічні властивості [4], а також світову та європейську тенденцію щодо скорочення споживання вугілля у енергетичній сфері, проблема непаливного використання горючих копалин, як сировини для отримання цілком природних хімічних сполук, а саме гумінових кислот і товарного монтан воску, на нашу думку є значно актуальною задачею. Більш того, враховуючи, що в Україні, у минулому, у місті Олександрія працював другий за потужністю по монтан воску у Євразії та єдиний у світі з огляду на комплексність переробки – Семенівський завод гірського воску. З огляду на потенціал видобутку бурого вугілля, як додаткового нового економічного

кластеру, відновлення видобування та промислове використання бурого вугілля, може корисним чином сприяти на економіку регіонів та країни в цілому. Тому, автори вважають, що пошук більш ефективного вилучення гумінових речовин (кислот) та монтан воску із бурого вугілля, є актуальною науково-практичною задачею.

Метою дослідження є розробка умов отримання толуольного екстракту та гумусових (гумінових) кислот з бурого вугілля України, а також визначення показників їх технічного та елементного аналізів, вмісту ароматичного вуглецю, ступенів ненасиченості воднем та молекулярної асоційованості органічної маси.

Для визначення виходу толуольного екстракту та гумінових кислот використовували стандартизовані методи, а також були розроблені та експериментально досліджені 3 методи отримання толуольного екстракту та гумінових кислот, які відрізнялися від стандартизованих масою наважки, умовами екстракції, об'ємом та концентрацією реагентів, порядком вилучення толуольної екстракції та гумінових кислот.

За результатами виконаних досліджень встановлено, що використання методик визначення виходу толуольного екстракту та вільних гумінових кислот згідно стандарту (варіант 0) дозволяє отримати з бурого вугілля України 14,86 % толуольного екстракту та 41,0 % гумінових кислот (з ентбітумінізованого вугілля). Толуольний екстракт характеризується наступними показниками якості: $W^a = 1,8 \%$; $A^d = 0,3 \%$; $C^d = 78,6 \%$; $H^d = 11,9 \%$; $N^d + S^d_t + O^d_d = 9,2 \%$. Отримані гумінові кислоти характеризуються наступними показниками якості: $W^a = 11,2 \%$; $A^d = 3,9 \%$; $C^d = 57,4 \%$; $H^d = 3,8 \%$; $N^d + S^d_t + O^d_d = 34,9 \%$. Більш м'які умови екстрагування (варіант 1) призвели до зниження виходу толуольного екстракту з 14,86 % до 5,32 % (з ентбітумінізованого вугілля). Одночасно з цим підвищення кількості та концентрації NaOH призвело до збільшення виходу гумінових кислот з 41,0 % до 51,7 %. Якщо показники якості толуольного екстракту практично не змінилися, то показники якості гумінових кислот зазнали деяких змін: вміст вуглецю впав з 57,4 % до 51,8 %; вміст водню підвищився з 3,8 % до 4,5 %; вміст $N^d + S^d_t + O^d_d$ підвищився з 34,9 % до 38,4 %. Визначення виходу вільних гумінових кислот до визначення виходу толуольного екстракту з бурого вугілля (вар. 2 та 3) призведе до наступного. Вихід вільних гумінових кислот становить 47,39–48,32 % а вихід толуольного екстракту 1,79–5,28 % (з ентгумінізованого вугілля), причому використання екстракційного апарату значно (практично у 3 рази) підвищує вихід толуольного екстракту завдяки оптимізації та інтенсифікації процесу. Що стосується показників якості гумінових кислот, то вони практично тотожні: $C^d = 61,7\text{--}61,8 \%$; $H^d = 4,0\text{--}4,1 \%$; $N^d + S^d_t + O^d_d = 29,1\text{--}29,2 \%$. Показники якості толуольного екстракту також практично ідентичні: $C^d = 79,6\text{--}79,9 \%$; $H^d = 12,6\text{--}12,9 \%$; $N^d + S^d_t + O^d_d = 6,9\text{--}7,5 \%$.

Аналізуючи розраховані значення вмісту ароматичного вуглецю, ступеня ненасиченості воднем та ступеня молекулярної асоційованості толуольних

екстрактів та гумінових речовин (кислот) отриманих за різними варіантами досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Використання умов дослідження згідно вар. 0 дозволяє отримати толуольний екстракт з мінімальним вмістом ароматичного вуглецю (12,67 %), варіант 3 дозволяє отримати толуольний екстракт з максимальним вмістом ароматичного вуглецю (13,72 %).

2. Використання умов дослідження згідно вар. 1 дозволяє отримати гумінові речовин (кислот) з мінімальним вмістом ароматичного вуглецю (4,1 %), варіант 3 дозволяє отримати гумінові кислоти з максимальним вмістом ароматичного вуглецю (6,33 %).

3. Використання умов дослідження згідно вар. 3 дозволяє отримати толуольний екстракт, що характеризується мінімальним значенням ступеня ненасиченості воднем (0,75 %), варіант 0 дозволяє отримати толуольний екстракт, що характеризується максимальним значенням ступеня ненасиченості воднем (1,64 %).

4. Використання умов дослідження згідно вар. 1 дозволяє отримати гумінові речовин (кислот), що характеризуються мінімальним значенням ступеня ненасиченості воднем (6,3 %), варіант 2 дозволяє отримати толуольний екстракт, що характеризується максимальним значенням ступеня ненасиченості воднем (8,09 %).

5. Використання умов дослідження згідно вар. 3 дозволяє отримати толуольний екстракт, що характеризується мінімальним значенням ступеня молекулярної асоційованості (0,48 %), варіант 0 дозволяє отримати толуольний екстракт, що характеризується максимальним значенням ступеня ненасиченості воднем (0,50 %).

6. Використання умов дослідження згідно вар. 1 дозволяє отримати гумінові речовин (кислот), що характеризуються мінімальним значенням ступеня ненасиченості воднем (0,46 %), варіант 2 дозволяє отримати толуольний екстракт, що характеризується максимальним значенням ступеня ненасиченості воднем (0,63 %).

Висновки

1. Встановлено, що зміна умов отримання толуольного екстракту та гумінових кислот з бурого вугілля України дозволяє суттєво змінити їх вихід та показники технічного (W^a , A^d), елементного (C^d , H^d , N^d , S^d , O^d) аналізів, вмісту ароматичного вуглецю (C_{ap}), ступенів ненасиченості воднем (δ) та молекулярної асоційованості (cA) органічної маси. Тобто, в залежності від режиму екстракції, можна отримати гумінові речовини з підвищеним вмістом фракцій фульво- та гумінових кислот або гіматомелановими кислотами.

2. Широко поширене визначення, що Бітум А чи монтан віск, є продукт ліпоїдних мікрокомпонентів вихідної сировини бурого вугілля та такий який залишається незмінним на протязі геологічних епох – є дещо сумнівний. Отримані результати кількісного виходу компонентів бурого вугілля та показників якості, наводять на думку, що природа походження «бітуму А» дещо складніша і монтан віск є не тільки залишком біохімічно стійких воскових

та смоляних компонентів рослин вуглеутворювачів та/але може бути повністю чи частково продуктом геліфікації вихідного рослинного матеріалу.

3. Отримані дані можна використовувати для виробництва толуольного екстракту та гумінових кислот з заданими показниками виходу та якості.

Бібліографічний список

1. Madiha Javeed Ghani, Kalsoom Akhtar, Shazia Khalia, Nasrin Akhtar, Muhammad Afzal Ghauri. Characterization of humic acids produced from fungal liquefaction of low-grade Thar coal. *Process Biochemistry*. 2021. Vol. 107. P. 1-12.

2. Lebedev V., Miroshnichenko D., Zhang Xiaobin, Pyshyev S., Savchenko D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. *Petroleum and Coal*. 2021. Vol. 63 (3). P. 646-54.

3. Narges Esfandiari, Rominder Suri, Erica R. McKenzie. (2022). Competitive sorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from stormwater runoff by five low-cost sorbents; Effects of co-contaminants, humic acid, salinity and pH. *Journal of Hazardous Materials*. 423(Part A), 126938.

4. Мінеральні ресурси України <https://minerals-ua.info/mapviewer/nemetali.php>

RESEARCH OF CONDITIONS FOR OBTAINING TOLUOL EXTRACT AND HUMIC ACIDS FROM BROWN COAL

Bielov O.P., Miroshnichenko D.V., Doctor of Technical Sciences, Bilets D.Yu., PhD of Technical Sciences

The paper presents the results of research of the influence of conditions (weight of the sample, extraction conditions, volume and concentration of reagents) on procedure for extraction of toluene extract and humic acids on their yield and quality indicators.

Key words: brown coal, humic acids, toluene extract, extraction, montan wax, lignite wax

УДК 543.657.5: (083.76)

ТРАНСПОРТНІ МЕХАТРОННІ КОМПЛЕКСИ ЗБАГАЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ З СИЛОВОЮ СЕПАРАЦІЄЮ КОМПОНЕНТІВ

Зайченко С.В.¹, Жукова Н.І.², Кизима С.М.³

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 Кизима Софія Михайлівна, магістр, магістр кафедри автоматизації електротехнічних та мехатронних комплексів, e-mail: kkizima@gmail.com

Представлено нові транспортні комплекси сухого збагачення за тертям з силовим видаленням породи, що в порівнянні з традиційними способами, не потребують значних витрат води і електричної енергії. З метою встановлення енергосилових параметрів побудована мехатронна модель процесів збагачення за тертям, реалізація яких проведена чисельними і аналітичними методами. Отримані залежності розподілів тисків дозволяють встановити опори обертанню робочих органів при проведенні процесу збагачення.

Встановлено, що з підвищенням міцності породи контактні тиски зростають лінійно по дузі взаємодії для випадку дискової збагачувальної машини і по параболічній залежності для валкової, що призведе до збільшення енергоємності процесу збагачення. Розроблені способи сухого збагачення за тертям з силовим видаленням породи пройшли експериментальну перевірку на лабораторних стендах і промислове впровадження.

Ключові слова: збагачення, тертя, порода, вугілля, енергоресурсозбереження.

Вступ. У структурі енергетичного балансу України частка імпорту енергоресурсів перевищує власний їх видобуток та виробництво, що ставить країну в серйозну залежність від імпорту попри те, що Україна має всі можливості повністю забезпечити себе енергією. Оскільки на підвищення обсягів вироблення енергії з альтернативних джерел потрібно ще багато років, основним енергоносієм на близьку перспективу залишається вугілля. В останні роки розробка корисних копалин супроводжується зниженням якості видобутої первинної сировини, особливо при видобутку вугілля за рахунок збільшення зольності і ступеня подрібнення маси. Методи вологого збагачення вугілля, які знайшли широке застосування в Україні, потребують залучення в технологічний процес значного об'єму води і енергії з утворенням великої кількості відходів. Саме тому, проблема створення і реалізація ресурсоефективних методів збагачення дрібних і середніх класів вугілля в умовах геотехнічних підприємств особливо актуальна. Створення компактного і енергоємного обладнання машин для збагачення вугілля, яке можливо використати у умовах геотехнічних підприємств, дозволить значно зменшити транспортні витрати при доставці на збагачувальні фабрики.

Серед методів сухого збагачення маси, яка складається з компонентів, що мають різні коефіцієнти тертя, слід відзначити метод сухого збагачення за тертям [1, 2]. Запропоновані відомі схеми методом збагачення за тертям з ряду причин не знайшли широкого застосування. Головним недоліком існуючих схем збагачення за тертям слід вважати складність процесу взаємодії компонентів маси під час їх руху, і як наслідок, майже однакова траєкторія руху і мала швидкість часток компонентів. Також до недоліків відносять складність виготовлення робочих органів збагачувальних машин.

Мета та завдання. Для створення нової ресурсозберігаючої технології збагачення вугілля необхідно використати процеси сегрегації, в основу яких покладено використання триботехнічних властивостей матеріалів, що розділяються з наданням високої швидкості робочих органів для забезпечення необхідної продуктивності.

Матеріал і результати досліджень. Для усунення існуючих недоліків авторами запропонована нова схема сухого збагачення за тертям, яка передбачає силове відділення часток одного компоненту від іншого. Принцип роботи машини збагачення за тертям представлено на рисунку 1. При взаємодії частки діаметром d з валками діаметром D можливо два варіанти подальшого руху частки: перший – сил тертя μP буде недостатньо для подолання реакції нормальної складової дії валків на частку p , і вона буде ковзати по валках; другий – сили тертя захватять частку і відбудеться її подрібнення. Характер

взаємодії валків з часткою визначають геометричні і фізичні параметри частки і валків. Спроектувавши на вісь OY сили, які діють на частку можливо знайти залежність між кутом захвату α і коефіцієнтом тертя μ для умов переходу ковзання в захват:

$$2P \cdot \sin(\alpha/2) - 2\mu P \cos(\alpha/2) = 0, \quad \text{tg}(\alpha/2) = \mu \quad (1)$$

Для визначення коефіцієнту тертя іноді використовують тангенс кута між тангенціальною і нормальною складовою $\text{tg}\varphi$. Підставивши значення для коефіцієнту тертя μ , отримаємо значення для кута захвату:

$$\text{tg}(\alpha/2) = \text{tg}\varphi, \quad \alpha = 2\varphi. \quad (2)$$

З виразу (2) можливо зробити висновок, що при одних і тих самих геометричних параметрах взаємодії валків з масою частина матеріалу з більшим значенням кута тертя буде захоплюватись, а частина залишиться у зоні контакту. Даний ефект можливо застосувати при відділенні породи від вугілля, яке має коефіцієнт тертя у 2-3 рази менший ніж порода.

Також, розглянувши схему взаємодії частки маси з валком (рис. 1), можливо знайти зв'язок геометричних параметрів системи:

$$D = \frac{d \cdot \left(\cos \frac{\alpha}{2} - \frac{s}{d} \right)}{1 - \cos \frac{\alpha}{2}}. \quad (3)$$

Зробивши аналіз виразу (3), можна прийти до висновку, що для різного діаметру частки d маси необхідно застосовувати валок різного діаметру D . Але таке рішення призводить до використання валків змінного радіусу (конічної форми), що призводить до високої металоємкості і складності конструкції збагачувальної машини, високих енерговитрат на подрібнення матеріалу.

З метою усунення даних недоліків авторами були проведені експериментальні дослідження збагачення за кутом тертя з силовим видаленням породи (рис. 1). Експериментальна установка містить в собі валки постійного діаметру з можливістю зміни міжосьової відстані і привід.

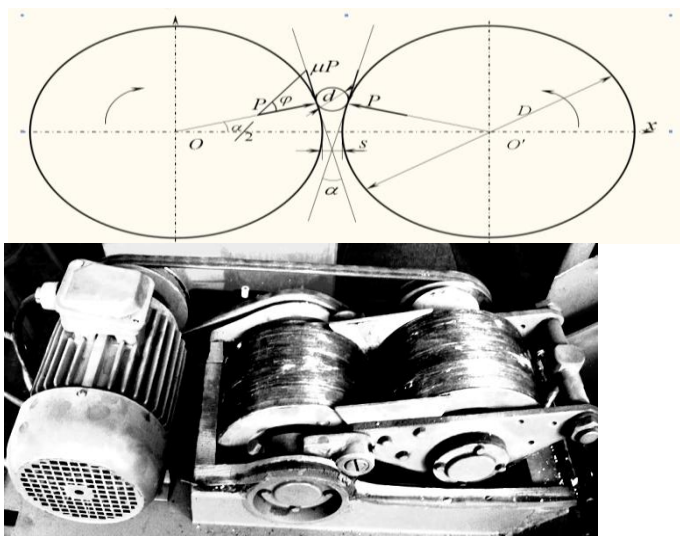


Рис. 1 Схема взаємодії частки з валками та експериментальна установка сухого збагачення за тертям.

За принципом сухого збагачення за тертям з силовим видаленням породи науково виробничим центром “Прес”, м . Носівка побудовано цілий ряд мехатронних комплексів для збагачення вугілля різного класу (рис. 2).



Рис. 2 Машини сухого збагачення вугілля

Представлені машини успішно пройшли випробування на геотехнічних підприємствах ДХК «Павлоградвугілля» з підтвердженням високих техніко-економічних показників. Кожна з створених машин призначена для сортування маси різної крупності і в сукупності утворюють високоефективний комплекс збагачення вугілля з високими показниками якості виховного продукту.

Висновки. Преваги представлених нових способів збагачення за тертям з силовим видаленням породи, відносно малі енергоємність і масово-габаритні параметри, дозволяють використати їх в умовах геотехнічного підприємства без транспортування маси на збагачувальні фабрики.

Встановлені залежності розподілів тисків в зонах дії робочих органів на масу дозволяють встановити основні енергосилові параметри мехатронних систем збагачення і провести міцнісні розрахунки.

Бібліографічний список

1. Шевчук С. П. Моделювання процесу сухого збагачення за тертям //Електромеханічні та енергозберігаючі системи. – 2009. – №. 2. – С. 36-39.
2. Shevchuk S. P., Zaichenko S. V., Varnichna V. V. Енергоресурсозберігаючі мехатронні методи збагачення вугілля з силовим видаленням складових компонентів //POWER ENGINEERING: economics, technique, ecology. – 2016. – №. 1. – С. 51-57.

TRANSPORT MECHATRONIC COAL ENRICHMENT COMPLEXES WITH POWER SEPARATION OF COMPONENTS

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

New friction dry enrichment transport complexes with power removal of rock are presented, which do not require significant water and electricity consumption in comparison with traditional methods. In order to establish the power parameters, a mechatronic model of friction enrichment processes was built, the implementation of which was carried out by numerical and analytical methods. The obtained dependences of the pressure distributions allow to establish the resistance to the rotation of the working bodies during the enrichment process. Developed methods of dry

enrichment by friction with force removal of the rock have passed experimental testing on laboratory stands and industrial implementation..

Keywords: enrichment, friction, rock, coal, energy conservation.

УДК 622.731(047)

ДРОБИМІСТЬ ВУГІЛЛЯ МЕТОДОМ ПРОТОД'ЯКОНОВА.

Коваль В.В.¹. Мірошниченко Д.В.².

Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна

¹Коваль Валентин Валерійович, провісний інженер вугільного відділу ДП «УХІН»
e-mail: kovalen79@gmail.com

². Мірошниченко Денис Вікторович, завідувач кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива, доктор технічних наук, професор, НТУ «ХПІ», 61002, г. Харків, вул. Кирпичева, 2, Україна, e-mail: dvmir79@gmail.com

Наведено дослідження складу, будови й властивостей вугілля України, РФ, США та Казахстану з показником коефіцієнта міцності за Протод'яконовим. Встановлено, що зниження коефіцієнта міцності по Протод'яконову викликано зростанням у вугіллі вмісту загального вуглецю (C^{daf}), зниженням кисню (O_d^{daf}).

Встановлено, що показник K пов'язаний з багатьма показниками якості вугілля, а саме: ступенем метаморфізму, елементним, петрографічним і мінеральним складами, а також з показником розмолотдатності по Хардгрову.

Показник подрібнюваності вугілля K , що визначається методом Протод'яконова, задовільно прогнозується за вмістом вуглецю (C^{daf}), кисню (O_d^{daf}), показником відображення вітриніту R_o , а також по значенню коефіцієнта Хардгрова HGI .

Застосування метода визнаення величини коефіцієнта міцності вугілля по Протод'яконову дозволяє успішно з високою точністю оцінювати ступінь його впливу на витрати електроенергії на його подрібнення.

Ключові слова: вугілля, властивості подрібнення, коефіцієнт міцності за Протод'яконова, математичні рівняння, коефіцієнт кореляції

На теперішній момент відсутній метод визначення механічної міцності вугілля, що повною мірою відображав би його подрібнення в молотковій дробарці, яка застосовується при підготовці шихти в вуглепідготовчому цеху.

Для визначення подрібнюваності вугілля та шихт для коксування метод Протод'яконова більшою мірою відповідає умовам промислового подрібнення вуглепідготовчого цеху коксохімічних підприємств в силу того, що він найповніше відповідає сутності процесів, що відбуваються в молотковій дробарці, робота якої також ґрунтується на ударній дії – молотків о вугілля та о броньові плити, а ситовий склад подрібненої проби наближається до промислових значень порівняно з раніш нами висвітленими методами розмолу наважок вугілля заданого гранулометричного складу в проторованих шарових млинах (ВІМС, ВТІ, Хардгрова). Разом з тим, даний метод стандартизований, наочний і відносно простий в апаратурному оформленні, не потребує монтажу складного обладнання, значних капітальних, енергоємних вкладань.а також

закорельований з іншими показниками механічної міцності та потужністю дробильних пристроїв, що витрачається на подрібнення вугілля.

Сутність метода Протод'яконова задля оцінки подрібнюваності вугілля полягає в дробленні проби вугілля падаючою гирею, що скидається з постійної висоти та послідовним визначенням гранулометричного складу дробленого вугілля. Руйнування зерен вугілля ударом падаючої гирі імітує умови подрібнення вугілля в молоткових дробарках, а ситовий склад подрібненої проби наближається до промислових значень. [1].

В даній роботі було досліджено 14 зразків вугілля різних типів (Україна, рф, США, Казахстан), що входять до сировинної бази коксохімічних підприємств України. Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок про представленість вивченої нами вибірки вугільних концентратів.

Наведені дані свідчать-значення показника дроблення K в діапазоні взятої вибірки коливаються від 0,54 до 1,37 %.

Показник подрібнюваності вугілля K задовільно класифікує вугілля за ступенем його спротиву подрібнювальним зусиллям. Для вугілля газової групи цей показник коливається в інтервалі 1,05–1,37 од.; жирної групи від 0,55 до 0,86 од.; групи K (марок K , $K+KP$, KP и $КС$) від 0,54 до 0,93 од.; $ПС$ 0,65–0,75 % (таблиця 1).

Окрім того, в дослідженому вугіллі визначали коефіцієнт розмолодатности по Хардгрову, внаслідок того, що він так само, як і коефіцієнт Протод'яконова дає уяву про сукупність таких фізико-механічних властивостей вугілля, як твердість, міцність, пружність, тріщинуватість, й залежить насамперед від стадії метаморфізму та від петрологічного складу вугілля [2,3].

Таблиця 1

Технологічні властивості дослідженого вугілля

Найменування	Марка	Технічний аналіз, %			Коефіцієнт розмолодатности по Хардгрову, од.	Коефіцієнт міцності по Протод'яконову, од.
		A^d	S_t^d	V^{daf}		
ТОВ «Ресурс», РФ	Г	9,9	0,34	37,7	48	1,05
ЦЗФ «Октябрьская», РФ	Г	7,2	1,32	38,6	38	1,37
Rock Leack, США	Ж	7,9	1,08	34,3	60	0,86
Wellmore, США	Ж	7,6	1,05	32,5	63	0,81
ЦЗФ «Щедрухинская», РФ	Ж	9,5	0,53	35,7	66	0,65
ЗФ «Березовская», РФ	Ж	8,6	0,51	32,5	64	0,55
Integrity, США	К	7,5	1,14	25,2	80	0,76
ОФ «Свято-Варваринська», Україна	К	7,2	0,63	27,6	75	0,65
ЗФ «Восточная», Казахстан	$K+KP$	10,8	0,39	26,3	69	0,54
ЗФ «Березовская», РФ	KP	7,6	0,40	21,3	75	0,88
Р-з Краснобродский, РФ	$КС$	7,8	0,32	24,7	70	0,93
ТОВ «Барзасское товарищество», РФ	$КС$	8,6	0,27	20,3	77	0,68
ЗФ «Березовская», РФ	$ПС$	9,9	0,33	19,2	86	0,75
Rocahontas, США	$ПС$	8,9	0,71	18,3	84	0,65

На рис. 1–4 наведені графічні залежності коефіцієнта подрібнюваності по Протод'яконову K від основних показників властивостей вугілля. На рисунку 5 наведено графік залежності коефіцієнта механічної міцності K від коефіцієнта розмолотдатності HGI , а на рис. 6 – зворотна залежність.

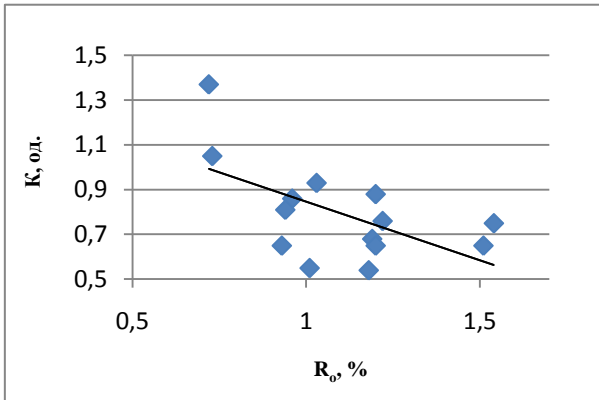


Рис. 1 Залежність K від R_o

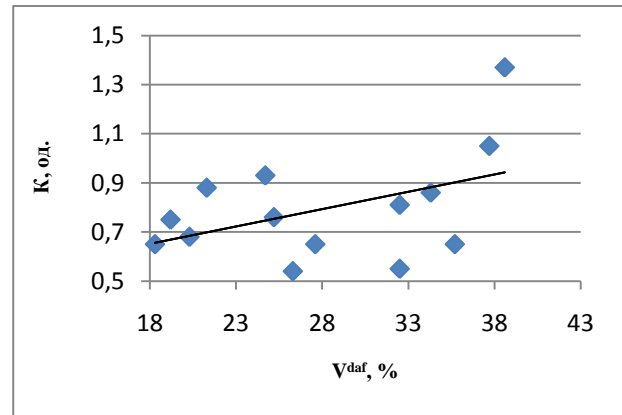


Рис. 2 Залежність K від V^{daf}

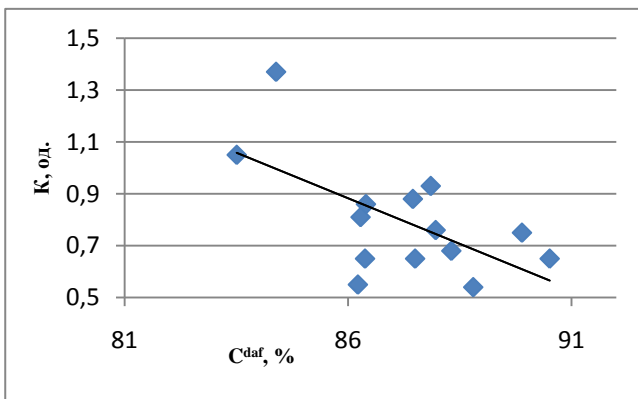


Рис. 3 Залежність K від C^{daf}

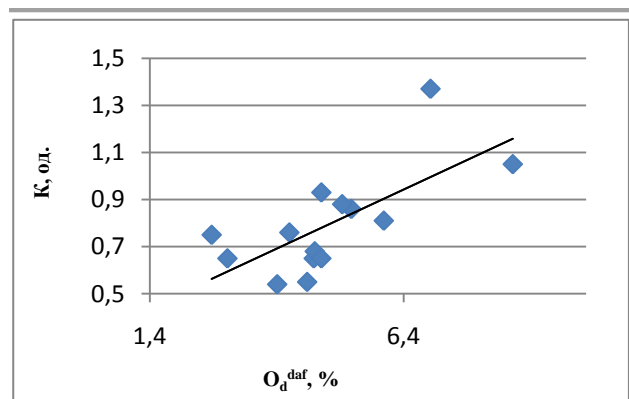


Рис. 4 Залежність K від O_d^{daf}

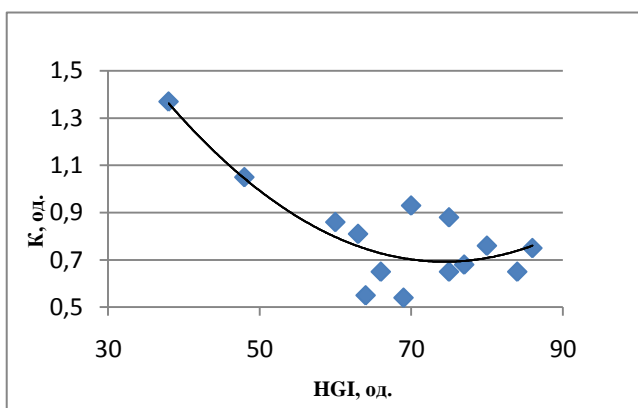


Рис. 5 Залежність K від HGI

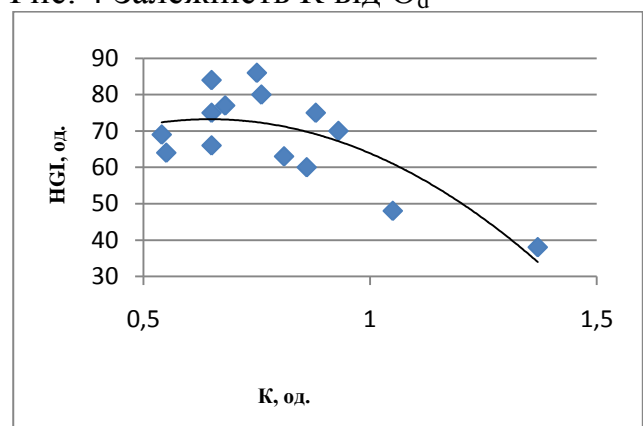


Рис. 6 Залежність HGI від K

В табл. 2 наведені математичні рівняння (1)–(6) і статистична оцінка залежностей показника K від досліджених показників властивостей вугілля.

Математичні рівняння та їх статистична оцінка

№ рівняння	Вид рівняння	Статистична оцінка ¹	
		<i>r</i>	<i>D</i> , %
(1)	$K = -0,5143 R_o + 1,3644$	0,58	33,8
(2)	$K = 0,0141 V^{daf} + 0,399$	0,45	20,4
(3)	$K = -0,0694 C^{daf} + 6,855$	0,61	37,6
(4)	$K = 0,0995 O_d^{daf} + 0,3111$	0,69	47,9
(5)	$K = -74,846 HGI^2 + 97,409 HGI + 41,145$	0,84	71,5
(6)	$HGI = 0,0005K^2 - 0,0751K + 3,4861$	0,78	60,9

Також нами було розраховано зміну витрати електроенергії на дроблення вугілля, яке характеризується різним значенням показника механічної міцності, що визначається методом Протод'яконова.

Графічна та математична залежності, що показують вплив показника механічної міцності *K* на витрати (зниження) електроенергії на подрібнення вугілля наведені на рисунку 7. Коефіцієнт детермінації розробленої залежності складає 99,75 %.

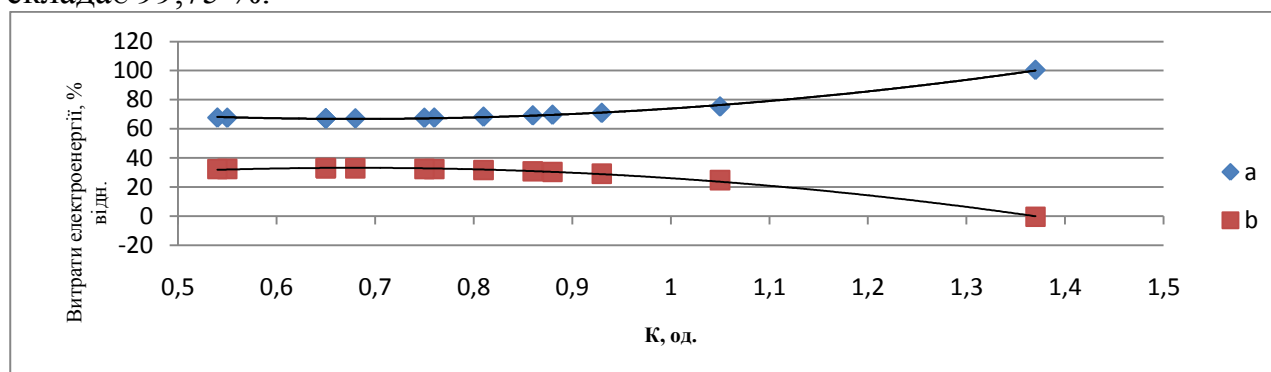


Рис. 7 Графік залежності між витратами електроенергії (а) та зниженням витрат електроенергії (b) на подрібнення вугілля від показника *K*

Наведені графічні та математичні залежності показують, що в залежності від значень показника механічної міцності вугілля (*K*), що визначається методом Протод'яконова, зниження витрат електроенергії на подрібнення вугілля може сягати 30–32 %.

Спираючись на отримані результати метод Протод'яконова можна рекомендувати до використання для оптимізації роботи відділень дроблення вуглепідготовчих цехів, що входять до складу коксохімічних і металургійних підприємств.

Бібліографічний список

- ГОСТ 21153.1-75 «Породы горные. Метод определения коэффициента крепости по Протодьяконову»

¹ *r* – коефіцієнт множинної кореляції; *D* – коефіцієнт детермінації.

2. Miroshnichenko D.V., Desna N.A., Koval V.V., Fatenko S.V. Hardgrove grindability of coal. Part 1. Correlations with composition, structure, and properties // Coke and Chemistry. 2019. Vol. 62 (1). P. 1–4.

3. Orla Williams, Carol Eastwick, Sam Kingman, Donald Giddings, Stephen Lormor, Edward Lester. Investigation into the applicability of Bond Work Index (BWI) and Hardgrove Grindability Index (HGI) tests for several biomasses compared to Colombian La Loma coal // Fuel Volume 158, 15 October 2015, Pages 379-387.

METHOD OF DETERMINING THE PROTOD'YAKONOV STRENGTH COEFFICIENT

Koval V.V., Miroshnichenko D.V.

Determination of the coal-strength coefficient in accordance with State Standard GOST 21153.1-75 is clear and simple. No complex equipment is required, and capital expenditures and energy costs are relatively low. This method satisfactorily reproduces conditions of coal in hammer systems, and the granulometric composition of the ground sample is close to industrial values. The relations of the composition, structure, and properties of coal from Ukraine, Russia, the United States and Kazakhstan with the Protod'yakonov Strength Coefficient are investigated. It is shown that Protod'yakonov Strength Coefficient decreases with increase in the vitrinite reflection coefficient, the carbon content, and the Hardgrove grindability index and also with decrease in the yield of volatiles, the oxygen content and the mean diameter of the col particles. The derived mathematical formulas permit prediction of the Protod'yakonov Strength Coefficient with satisfactory accuracy on the carbon content, the oxygen content, the yield of volatiles, the vitrinite reflection coefficient, the mean particle diameter and the Hardgrove grindability of the coal.

Key words: coal, grinding properties, Protod'yakonov Strength Coefficient, mathematical equations, correlation coefficient.

УДК 577.352.2

ДОСЛІДЖЕННЯ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ТА РЕЧОВИН, ЯК ГІБРИДНИХ МОДИФІКАТОРІВ ПОЛІМЕРІВ

Лебедев В.В.¹, Мірошніченко Д.В.², Савченко Д.О.³, Білець Д.Ю.⁴, Мисяк В.Р.⁵,
Вінник А.М.⁶, Реука Ю.В.⁷, М'якохліб І.І.⁸

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

¹ Лебедев 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: dymir79@gmail.com

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

⁴ Білець Дар'я Юріївна, канд. техн. наук, доцент кафедри Технології переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: dariabilets@gmail.com

⁵ Мисяк Всеволод Романович, студент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: vinnik47132512@ukr.net

⁶ Вінник Андрій Михайлович, студент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: vinnik47132512@ukr.net

⁷ Реука Юрій Вікторович, студент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: reukayura2002@gmail.com

⁸ М'ягохліб Ілля Іванович, студент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: miagkokhleb02@gmail.com

В роботі проведені дослідження гумінових кислот та речовин, як гібридних модифікаторів полімерів. Методом ІЧ-аналіз було проведені дослідження для визначення найбільш характерних функціональних груп в гумінових кислотах, одержаних з бурого вугілля. Серед найбільш характерних спектральних смуг гумінових кислот варто відмітити: фенольні –ОН гідроксильні групи при 3380-3400 cm^{-1} , аліфатичні смуги С–Н при 2920-2940 cm^{-1} , симетричні νCOO – карбоксильні та νCO (фенольні), νOH (аліфатичні) при 1100 cm^{-1} . Встановлено, що саме наявність саме цих функціональних груп зумовлюють здатність гумінових кислот виконувати роль гібридного модифікатора по відношенню до полімерів.

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

В роботі проведені дослідження гумінових кислот та речовин, як гібридних модифікаторів полімерів. Методом ІЧ-аналіз було проведені дослідження для визначення найбільш характерних функціональних груп в гумінових кислотах, одержаних з бурого вугілля, які отримували при екстракції бурого вугілля лужним розчином пірофосфату натрію з подальшою екстракцією 1 %-ним розчином гідроксиду натрію і осадженням мінеральної кислотою. Сутність методу полягає в обробці аналітичної проби палива лужним розчином пірофосфату натрію, подальшої екстракцією проби розчином гідроксиду натрію, осадженні гумінових кислот надлишком мінеральної кислоти і визначенні маси отриманого осаду.

В таблиці 1 наведена характеристика дослідних зразків бурого вугілля різного ступеня метаморфізму. Необхідно зазначити, що зразки бурого вугілля дещо різняться, а саме: вміст аналітичної вологи коливається від 8,1 до 30,6 %; зольність від 8,3 до 48,7 %; вміст загальної сірки від 1,87 до 4,00 %; вихід летких речовин від 29,1 до 43,7 %.

Таблиця 1

Технічний аналіз бурого вугілля

Зразок	Технічний аналіз, %			
	W^a	A^d	S_t^d	V^d
ГК1	16,8	48,7	2,50	29,1
ГК2	8,1	8,3	1,87	43,7
ГК3	30,6	36,7	4,00	43,7

Методом ІЧ-аналіз було проведені дослідження для визначення найбільш характерних функціональних груп в гумінових кислотах, одержаних з бурого вугілля. На рис. 1 наведені ІЧ-спектри досліджених гумінових кислот, а в табл. 1 представлені визначені їх основні спектральні смуги. Серед найбільш характерних спектральних смуг гумінових кислот варто відмітити: фенольні –ОН гідроксильні групи при 3380-3400 cm^{-1} , аліфатичні смуги С–Н при 2920-2940 cm^{-1} , симетричні νCOO – карбоксильні та νCO (фенольні), νOH (аліфатичні) при 1100 cm^{-1} .

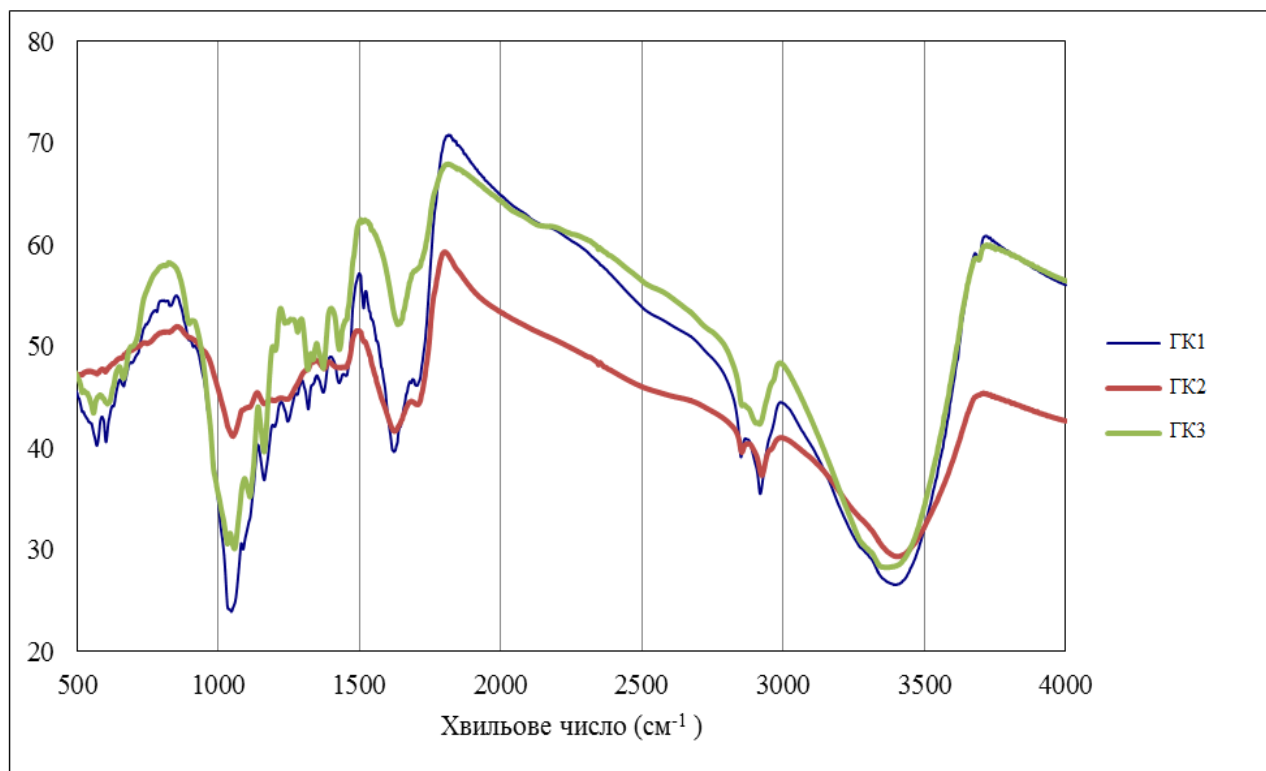


Рис. 1 ІЧ-спектри гумінових кислот: 1- ГК1, 2 – ГК2, 3 – ГК3

Таблиця 2

ІЧ- спектральні характеристики гумінових кислот

Область хвильового числа (см ⁻¹)	Функціональні групи
3380-340	фенольні –ОН гідроксильних груп
2920-2940	аліфатичні смуг С–Н
1650-1660	коливання νC=O
1540-1580	асиметричні νCOO– карбоксильні
1380-1400	симетричні νCOO– карбоксильні
1100	νCO (фенольні), νОН (аліфатичні)
1040	νC–N
1005	νCO
910	позафазні δСН (ароматичний)

Встановлено, що саме наявність саме цих функціональних груп зумовлюють здатність гумінових кислот виконувати роль гібридного модифікатора по відношенню до полімерів. Наприклад, при додаванні гумінових кислот до желатину відбуваються конформаційні зміни його вторинної структури, при додаванні гумінових кислот до полівінілового спирту розвивається диполь-дипольна взаємодія у вигляді водневого зв'язку між гідроксильною групою ланцюгів подлівінілового спирту і гідроксильними та карбоксильними групами гумінових кислот.

INVESTIGATION OF HUMIC ACIDS AND SUBSTANCES AS HYBRID POLYMER MODIFIERS

Lebedev V.V., PhD in technical sciences, Miroshnichenko D.V., Doctor of Technical Sciences, Savchenko D.O., Bilets D.Yu., PhD in technical sciences, Mysiak V. R., Vinnyk A.M., Reuka Yu.V., M'yahkokhlib I.I. (NTY «KhPI»)

The study of humic acids and substances as hybrid modifiers of polymers is carried out in the work. The method of IR analysis was used to determine the most characteristic functional groups in humic acids derived from brown coal. Among the most characteristic spectral bands of humic acids should be noted: phenolic –OH hydroxyl groups at 3380-3400 cm^{-1} , aliphatic bands C – H at 2920-2940 cm^{-1} , symmetric νCOO - carboxyl and νCO (phenolic), νOH aliphatic) at 1100 cm^{-1} . It has been established that the presence of these functional groups determines the ability of humic acids to act as a hybrid modifier in relation to polymers.

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

УДК 62-634.2:662.764.7

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАР НА ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАС

Малий Є.І.¹, Чемеринський М.С.², Тимошенко А.А.³

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

³Тимошенко Анатолій Анатолійович, здобувач, e-mail: nmetau_mtv@i.ua

Визначено, що використання фенолформальдегідної смоли у якості поверхнево-активної речовини не призводить до погіршення властивостей електродних мас. На підставі результатів проведених випробувань встановлено можливість використання фенолформальдегідної смоли у якості ПАР для виготовлення електродних мас для самовипалювальних електродів (анодів).

Ключові слова: електродна маса, термоантрацит, середньотемпературний електродний пек, поверхнево-активна речовина, фенолформальдегідна смола, самовипалювальні електроди.

Аналіз науково-технічної літератури [1,2] дозволяє зробити висновок про можливість використання речовин ароматичного складу у якості добавок, які здатні спрямовано покращити експлуатаційні характеристики електродної маси.

З метою покращення властивостей сполучного матеріалу та забезпечення формування структури коксопекової композиції в процесі спікання широко використовують поєднання кам'яновугільного пеку з термореактивними смолами. Встановлено, що добавка до пеку фенол-формальдегідної смоли у суміші з уротропіном забезпечує поліпшення фізико-механічних властивостей та щільну структуру футерувальних виробів [3]. Поєднання пеку з синтетичними смолами, дає можливість - розробити технологію отримання ряду марок вуглеграфітових матеріалів з підвищеною термостійкістю, теплопровідністю та хімічною стійкістю.

У роботі [4], автори дійшли висновку, що поліпшення умов взаємодії мінеральних матеріалів із бітумом може бути досягнуто модифікуванням або фізико-хімічною активацією поверхонь мінералів.

Недостатня вивченість поверхнево-активних речовин органічного характеру на структурно-реологічні та фізико-хімічні показники вуглецевих мас, спрямували дослідження процесу модифікації, а саме встановлення позитивного впливу на адгезію, адсорбцію, змочувальну та спікливу здатність, на вихід коксового залишку та його комплексну характеристику.

Для приготування електродних мас використовували такі сировинні матеріали: термоантрацит та середньотемпературний електродний пек ДСТУ 8389:2015 "Пек кам'яновугільний електродний" марки Б1. Як поверхнево-активну речовину (ПАР) застосовували фенолформальдегідну смолу.

У лабораторії були виготовлені модифіковані та серійні електродні маси, за діючою технологією підприємства ПРАТ «УКРГРАФІТ». Змішування електродних мас відбувалося в лабораторному змішувачі ємністю 2 кг. ПАР вводили в твердий вуглецевий наповнювач (термоантрацит). ПАР попередньо підігрівали до температури 80 °С і перемішували протягом 5 хвилин, а потім додавали кам'яновугільний пек марки Б1.

Отримані дані показали, що застосування фенолформальдегідної смоли у кількості 2-4% (за масою) не призводить до погіршення властивостей електродних мас. Крім цього, додавання ПАР до термоантрациту довело, що запропонована речовина у якості добавки сприяє зниженню питомого електроопору до 5,8 мкОм·м та підвищенню межі міцності на розрив до 3,4 МПа (визначення відбувалось на 50 т. пресі).

Отже, на підставі отриманих результатів випробувань встановлено, можливість використання фенолформальдегідної смоли у складі електродних мас для самовипалювальних електродів (анодів).

Бібліографічний список

1. Кноп А, Scheib W. Chemistry and Application of Phenolic Resins, Springer-Verlag, Heidelberg, 1979.
2. Magampa P.P, Manyala N, Focke W.W. Properties of graphite composites based on natural and synthetic graphite powders and a phenolic novolac binder. J Nucl Mater, 436, 76 (2013).
3. X.J. He, X.J. Li, X.T. Wang, N. Zhao, M.X. Yu, M.B. Wu, "Efficient preparation of porous carbons from coal tar pitch for high performance supercapacitors," New Carbon Materials, vol. 29, no. 6, pp. 493-502, 2014.
4. Емельянычева Е.А., Абдуллин А.И. Способы улучшения адгезионных свойств дорожных битумов к минеральным материалам // Вестник КТУ. 2013, Т.16, №3, с. 198-204.

INVESTIGATION OF SURFACTANT EFFECTS ON THE PROPERTIES OF CARBON MASSES

Malyi E.I., Doctor of Technical Sciences, Chemerinskii M.S., PhD in technical sciences,
Timoshenko A.A. (USUST)

It is established that the use of phenol-formaldehyde resin as a surfactant does not lead to deterioration of the properties of the electrode masses. Based on the results of the tests, the possibility of using phenol-formaldehyde resin as a surfactant for the manufacture of electrode masses for self-igniting electrodes (anodes) was established.

Key words: *electrode mass, thermoanthracite, medium temperature electrode pitch, surfactant, phenol-formaldehyde resin, self-igniting electrodes.*

УДК 66.092.89

ВПЛИВ ВОЛОГОСТІ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ НА ЇЇ ПІДГОТОВКУ ДО КОКСУВАННЯ

Мещанін В.І

Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна

¹*Мещанін Валерій Іванович, провідний інженер. e-mail: valrameshchanin@gmail.com*

Вирішено важливе науково-практичне завдання, яке характеризується науковою новизною і має практичне значення, а саме – визначення раціональних умов підготовки шихти до коксування в залежності від її вологості.

Вологість вугільної шихти впливає на тепловий режим коксових батарей, а також витрату тепла на коксування. Підвищена вологість не тільки збільшує витрату тепла, але і сприяє утворенню більш нерівномірного по крупності коксу, зниженню механічної міцності і збільшенню пористості коксу, а також призводить до зменшення терміну служби печей.

Ключові слова: *волога, вугілля, вугільна шихта, насипна щільність, змерзання, сипкість вугільної шихти.*

В роботі встановлено, що при збільшенні вологості вугільних концентратів від 7,3 до 14,4 % їх насипна щільність зростає на 5,7–11,1 кг/м³ на 1 % збільшення вологості в залежності від способу її вимірювання.

Доведено, що вугільні шихти характеризуються мінімальною насипною щільністю при вологості, рівній 7,1 %. Зниження або збільшення вологості вугільних шихт в інтервалі від 4 до 12 % призводить до зростання їх насипної щільності.

Вперше показано, що при збільшенні вологості вугільних шихт до 12 % відбувається різке зниження вмісту в них класу менше 0,5 мм. Ця обставина має місце внаслідок огрудкування дрібних вугільних класів, що виражається в збільшенні величини їх середнього діаметра. За подальшого збільшення вологості насипна щільність зростає головним чином внаслідок щільнішого пакування вугільних зерен в засипу через їх взаємне ковзання та утворення водневих зв'язків.

Встановлено, що зміна маси вугілля при його розморожуванні залежить від вмісту в ньому вологи, середнього діаметра його частинок і часу перебування в гаражі розморожування.

Втрата вологи у вугільних концентратах при їх транспортуванні суттєво залежить від температури навколишнього середовища: чим вища температура, тим більше втрачається вологи, і навпаки. Встановлено, що розвантаження і

транспортування вугілля з силосу закритого складу вугілля супроводжується втратою ~0,9 % вологи при температурі навколишнього середовища 23,5 °С і ~0,2 % при температурі +4 °С. При дробленні і транспортуванні вугільної шихти в вугільну башту коксової батареї, зміна її фактичної ваги складає ~0,1 % при температурі навколишнього середовища, рівній +4 °С і 0,7 % при температурі навколишнього середовища, рівній + 23,5÷25,5 °С.

Вперше показано, що збільшення вмісту вологи в шихті з 10 до 12 %, вмісту в ній частинок розміром 0–3 мм з 90 до 94 %, а також збільшення продуктивності роботи конвеєрів (з 250 до 350 т/год) однозначно призводить до збільшення тривалості руху шихти, тобто зниження швидкості її руху по жолобу, аж до виникнення залипання.

На підставі обробки експериментальних даних встановлена можливість залипання вугілля на поверхні жолоба, розташованого під різним кутом, при використанні різних варіантів вугільної шихти, яка характеризується неоднаковими вологістю, гранулометричним складом за різної продуктивності транспортування вугілля.

Розроблено проект інструкції з обліку залишків вугільних концентратів у силосах дозувального відділення і на відкритому складі вугілля вуглепідготовчого цеху ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС».

Бібліографічний список

1. Мещанин В.И., Мирошниченко Д.В. Изменение фактической массы угля при его размораживании. Угехимический журнал 2014. №1-2. С. 1-16.
2. Мещанин В.И., Мирошниченко Д.В. Влияние влажности угльной шихты на її насыпную плотность. Вуглехімічний журнал. 2019 №2. С. 10-17.

INFLUENCE OF COAL CHARGE HUMIDITY ON ITS PREPARATION FOR COKING

Meschanin V.I.

An important scientific and practical problem has been solved, which is characterized by scientific novelty and has practical significance, namely - determining the rational conditions for preparing the charge for coking depending on its humidity.

The humidity of the coal charge affects the thermal regime of coke batteries, as well as heat consumption for coking. Increased humidity not only increases heat consumption, but also contributes to the formation of more uneven coke size, reduced mechanical strength and increase the porosity of coke, and also reduces the service life of furnaces.

Keywords: moisture, coal, coal charge, bulk density, freezing, bulkiness of coal charge.

УДК 547.792

РЕАКЦІЯ 4-АМІНО-1,2,4-ТРИАЗОЛУ З ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ АМІНАМИ

Назаров В.М.¹, Івах О.О.²

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

¹Назаров Валерій Миколайович, канд. техн. наук, проф., кафедри ТПНГ і ТП e-mail: piren66@ukr.net

²Івах Олександра Олександрівна, аспірант кафедри ТПНГ і ТП e-mail: alya.tereshenko@gmail.com

Виконано дослідження реакції 4-аміно-1,2,4-триазолу з гетероциклічними амінами. Знайдено оптимальні умови проведення подібних реакцій. Одержано ряд нових продуктів з високим практичним виходом.

Ключові слова: 4-аміно-1,2,4-триазол, аміни гетероциклічного ряду, основи Манніха, оптимізація умов реакції.

Реакція амінометилування в ряду триазолів практично не вивчена. Маються небагаточислені відомості лише про реакції 4-аміно-1,2,4-триазолу з формальдегідом та низкою нітроалканів, що мають СН-кислотність [1].

Метою нашої роботи було здійснення в лабораторних умовах реакції Манніха за участю 4-аміно-1,2,4-триазолу та встановлення структури одержаних продуктів.

Для проведення синтезів окрім 4-аміно-1,2,4-триазолу та параформальдегіду використовували деякі NH-вмісні гетероциклічні сполуки, що найбільш часто використовують задля отримання різноманітних основ Манніха. Були випробувані бензімідазол, карбазол, 3,5-диметилпіразол, ізатин та імід дифенової кислоти. Розчинниками слугували безводні ізопропиловий спирт або ДМФА для складнорозчинних у спирті вихідних сполук.

Методика проведення синтезів була традиційною [2]. Вихідні 4-аміно-1,2,4-триазол, параформальдегід та випробовуваний гетероцикл, взяті по 0,01 моль, перемішували у відповідному розчиннику на магнітному змішувачі на протязі 0,5-2 годин за кімнатної температури або при легкому нагріванні. Реакційну суміш витримували протягом доби до утворення осаду, який відфільтровували, очищували перекристалізацією, висушували та аналізували. В таблиці 1 наведені основні результати дослідів.

Таблиця 1

Результати дослідів

Вихідний гетероцикл	T _{пл} гетероцикла, °C	Брутто формула продукта	Винайдено, %			Вирахувано, %			Вихід, %
			C	H	N	C	H	N	
Бензімідазол	170	C ₁₀ H ₁₀ N ₆	56,05	4,64	39,30	56,07	4,67	39,25	57
Карбазол	248	C ₁₅ H ₁₂ N ₅	68,72	4,60	26,71	68,70	4,58	26,72	64
3,5-Диметилпіразол	109	C ₈ H ₁₂ N ₆	50,04	6,23	43,78	50,00	6,25	43,75	68
Ізатин	198	C ₁₁ H ₉ N ₅ O ₂	54,29	3,72	28,76	54,32	3,70	28,81	37
Дифенімід	217	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ O ₂	63,92	4,03	21,96	63,95	4,07	21,94	59

Аналіз спектрів ПМР для всіх продуктів синтезу показав наявність характерних сигналів для протонів метиленових груп, що зв'язують атом азоту гетероцикла з аміногрупою 4-аміно-1,2,4-триазолу (2,5-2,9 м.д.), а також наявність не менш характерних сигналів вторинної NH-групи, що належить молекулі 4-аміно-1,2,4-триазолу (4,15-4,20 м.д.). Наведені відомості, а також дані елементного аналізу продуктів дозволяють зробити висновок, що реакція

амінометилування за Манніхом за участю 4-аміно-1,2,4-триазолу та всіх вибраних гетероциклічних сполук пройшла. Продуктами реакції є біциклічні основи Манніха.

Бібліографічний список:

1. Брусникіна В.М., Новиков С.С., Руденко В.А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, № 9, с. 1681.
2. Блик Ф. Органические реакции, сб. 1, Издательство, 1948, с. 399.

REACTION OF 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE WITH HETEROCYCLIC AMINES

Nazarov V.N., PhD in technical science, Ivakh O.O., PhD student

The reaction of 4-amino-1,2,4-triazole with heterocyclic amines was studied. The optimal conditions for such reactions were found. A number of new products with high practical yield have been obtained.

Key words: 4-amino-1,2,4-triazole, heterocyclic amines, Mannich bases, optimization of reaction conditions.

УДК 543.544.43 + 343.983.4

СОРБЦІЯ У СТИЧНИХ ВОДАХ ІОНІВ Cu^{2+} УТВОРЕННЯМ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК З ГУМАТОМ КАЛІЮ ТА ВИЛУЧЕННЯМ МІДІ

Руднева К.Є.¹, Карножицький П.В.²

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

¹Руднева Катерина Євгенівна, аспірант, старший судовий експерт ННЦ «ІСЕ» ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса» e-mail: rudneva770@ukr.net

²Карножицький Павло Володимирович, канд. техн. наук, доц., с.н.с., e-mail: lab.vtii@gmail.com.

В даній роботі розглядається процес зв'язування цільових іонів гумат- Cu^{2+} з подальшим руйнуванням отриманого комплексу шляхом зниження рН середовища.

Ключові слова: гумінові кислоти, десорбція, сорбція, .

Для очищення технологічних і забруднених природних вод використовується ряд фізико-хімічних методів, серед яких останнім часом великий інтерес викликають процеси, що полягають в утворенні малорозчинних комплексів між іонами і сорбентом з подальшим фізико-механічним очищенням води від отриманих сполук

Гумінові кислоти – неплівкі аморфні темні забарвлені речовини, входять до складу органічної маси торфу, бурого вугілля і ґрунту [1]. Можливості гумінових кислот як сорбентів важких металів достатньо вивчені та добре описані в літературі [2]. Використання таких сорбентів є економічно доцільним, зважаючи на природні ресурси України

В даній роботі було використана низка процесів:

- сорбція – зв'язування гуматів калію (використовувався гумат калію виробництва Китай), з іонами міді (розчин сульфата міді з високою концентрацією (близько 1 г/л Cu^{2+});

- десорбція при зниженні рН, розчину до 2,1–2,2.

Процеси сорбції іонів міді гуматами зручно досліджувати методом атомної адсорбційної спектроскопії [3,4], визначаючи концентрацію іонів через певні проміжки часу за умов контакту розчину та сорбенту. Результати експериментальних досліджень показують, що для встановлення рівноваги в розчині, що містить Cu^{2+} та сорбент, достатньо 1 год.

Контроль рН здійснювали за допомогою лабораторного іономіру I-160 МІ з електродом марки ЕСК-10603/7. Аналіз для встановлення масової концентрації міді у розчинах проводили методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою, використовуючи спектрометр SHIMADZU AA-6200.

Встановлено, що ступінь вилучення міді визначається масою сорбенту, доданого в розчин, і збільшується при збільшенні маси доданого сорбенту. При граничній масі гумату калію 4,2 г втрати склали 15,4 %, а залишкова концентрація міді у розчині становила 0,28 мг при початковій концентрації близько 1 г/л.

З цієї точки зору доцільним видається введення в розчин, що підлягає очищенню, великих кількостей гумату калію, що має забезпечити повніше вилучення іонів Cu^{2+} .

Бібліографічний список

1. М 18 Мала гірнича енциклопедія, т. 1/ За редакцією В.С. Білецького. – Донецьк: Донбас, 2004. – 640 с.
2. Кочкодан О.Д. Особенности извлечения ионов меди из водных растворов методом ультрафильтрации / О.Д. Кочкодан, Г.В. Бойко // International Scientific Journal Acta Universitatis Pontica Euxinus. Varna, Bulgaria. – 2016. – P. 136-140.
3. Liu A., Gonzalez R. D. Modeling Adsorption of Copper (II), Cadmium (II) and Lead (II) on Purified Humic Acid. Langmuir. 2000, Vol. 16. P. 3902 - 3909.
4. Boguta P., Sokołowska Z. Interactions of Zn (II) Ions with Humic Acids Isolated from Various Type of Soils. Effect of pH, Zn Concentrations and Humic Acids Chemical Properties. PLoS ONE. 2016. Vol. 11. P. 1-20.

REPEATED USE OF HUMATES AS SORBENTS OF HEAVY METAL IONS

Rudnieva K.E., PhD student, Karnogizki P.V., PhD in technical sciences

This paper considers the process of binding of target ions of humate- Cu^{2+} , the destruction of the resulting complex by lowering the pH of the medium.

Keywords: humic acids, recovery, sorption.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПІДГОТОВКИ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ ДО КОКСУВАННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІБРАЦІЙНО УДАРНОГО ОБЛАДНАННЯ

Сагалай Д. В.¹, Мірошніченко Д. В.²

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

¹Сагалай Дарина Володимирівна, аспірант, e-mail: darinasagalay@gmail.com

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

У роботі наведено результати експериментальних досліджень підготовки вугільної шихти до коксування із застосуванням удосконаленої технологічної схеми, де в якості обладнання використовували вібраційний підпресувальник та технічну систему «роторний змішувач – конвеєр» з одночасним вібраційним впливом на вугільну шихту.

Ключові слова: *вугільна шихта, змішування, коксування, технологічна схема, вібраційний вплив, роторний змішувач.*

В даний час у сировинній базі коксохімічних підприємств України спостерігається нестача коксівного вугілля марок К (коксового) та Ж (жирного), що обумовлює залучення в шихтову суміш вугілля низької якості. Тому доцільним є пошук шляхів удосконалення технології підготовки вугілля до коксування, що дозволяє отримувати кокс необхідної якості. На основі аналізу різних способів підготовки вугільної шихти до коксування зі збільшеним вмістом вугілля низької якості [1–4] в даному дослідженні розглянуто технологічну схему з попереднім підпресуванням та змішуванням вугільної шихти за допомогою вібраційно-ударного обладнання.

Метод підпресування дозволяє підвищити щільність вугільної суміші, а якісне її змішування – отримати гомогенну шихту, що дає можливість використовувати вугілля інших марок (крім К і Ж) без зниження властивостей коксу, що отримується, за показником міцності М 25 і стирання М 10 . Експерименти склалися з декількох етапів. На першому визначався вплив підпресування на насипну щільність вугільної шихти, що складається з різного вугілля, марковий склад якого, його дольова участь у шихті, а також основні характеристики представлені в роботі. Наведена шихта піддавалася попередньому дробленню в лабораторній молотковій дробарці.

В результаті дроблення була отримана шихта, що складається з класу 0...3мм (а саме, 97% загальної маси вихідного продукту).

Оцінку адекватності отриманої моделі виконували за допомогою критерію Стюдента [5], довірчий інтервал у нашому випадку становив $\Delta b_i = 0,6$, що не перевищує допустимі 5 %. Для досліджень на другому етапі коефіцієнт підпресування вугільної шихти брався рівний $K_{пп} = 18,8$, що відповідало максимальній насипній щільності суміші та її подальшій обробці в

технічній системі «роторний змішувач-конвеєр» з вібраційним впливом і без нього.

Результати механічної міцності та стирання отриманого коксу за показниками М 25 і М 10 при різних способах підготовки вугільної шихти до коксування наведені в роботі.

Використання підпресування і змішування для підготовки вугілля до коксування, що слабо спікається, дозволяє суттєво підвищити якість коксу за показниками його міцності та стирання.

Дослідження показали, що зі збільшенням коефіцієнта підпресування вугільної шихти спостерігається зростання її насипної щільності, що, безумовно, впливає на показники міцності кінцевого продукту коксування. Крім цього, на показники якості коксу впливає і змішування вугільної шихти при використанні технічної системи «роторний змішувач-конвеєр», завдяки чому покращується фізико-механічні властивості готового продукту. Запропоновані способи підготовки вугільної шихти до коксування можуть бути використані і в існуючих технологічних лініях вуглепідготовки без істотних їх реконструкцій і матеріальних витрат.

Бібліографічний список

1. Авдохин В. М. Обогащение углей: учеб. для вузов. В 2 т. [Электронный ресурс]: М. : Горная книга, 2012. 424 с. Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php.pl1_id=66424.
2. Мановян А. К. Технология переработки природных энергоносителей: учеб. пособ. М. : Химия, 2004. 455 с.
3. Коляндра Л. Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. Харьков : Металлургия, 1962. 468 с.
4. Zasel'skiy V. I., Popolov D. V., Zaytsev G. L., Sagalay D. V. Steeply Inclined Vibrational Screen in Coal Preparation at Coke Plants // Coke and Chemistry. 2020. Vol. 63, № 7. P. 351–355.
5. Белай Г. Е., Дембовский В. В., Соценко О. В. Организация металлургического эксперимента: учеб. пособ. для вузов. М. : Металлургия, 1993. 256 с.

EXPERIMENTAL STUDIES OF PREPARATION OF COAL CHARGE FOR COOKING USING VIBRATING IMPACT EQUIPMENT

Sahalai D.V., graduate student, Miroshnichenko D.V., Doctor of Technical Sciences, Professor (NTU“KhPI”)

The paper presents the results of experimental studies of the preparation of coal charge for coking using an improved technological scheme, where a vibration pre-compactor and a technical system «rotary mixer – conveyor» with a simultaneous vibration effect on the coal charge were used as equipment.

Key words: coal charge, mixing, coking, technological scheme, vibration action, rotary mixer.

ОЛЕКСАНДРІЙСЬКЕ БУРЕ ВУГІЛЛЯ ЯК ДЖЕРЕЛО ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН

Сініцина А.О.¹, Карножицький П.В.²

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

Національний науковий центр «Інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса», 61177, м. Харків, вул. Золочівська, 8а, Україна

¹*Сініцина Анастасія Олександрівна, аспірант НТУ «ХПІ», судовий експерт ННЦ «ІСЕ ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса», e-mail: an.sinic24@gmail.com*

²*Карножицький Павло Володимирович, канд. техн. наук, доцент кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» НТУ «ХПІ» e-mail: lab.vtii@gmail.com*

Визначено ефективність використання бурого вугілля Олександрійського родовища для отримання гумінових речовин. Досліджено та порівняно елементний склад та ІЧ-спектри бурого вугілля різного походження та вихід гумінових кислот з них. Визначено ефективність використання гумінових речовин отриманих з бурого вугілля Олександрійського родовища при зв'язуванні іонів важких металів із застосуванням методу комплексоутворення – ультрафільтрація. Визначено продуктивність проходження розчину гумінових речовин з іонами Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} через мембрани. Розраховано коефіцієнт затримки іонів металів, який залежить від концентрації гумінових речовин та їх походження. Проведені дослідження дозволяють стверджувати, що застосування методу ультрафільтрація-комплексоутворення з використанням комплексоутворювачів на основі гумінових речовин бурого вугілля Олександрійського родовища, дозволяє значно підвищити ступінь очищення водних розчинів від іонів важких металів. Дані дослідження є актуальними і вносять новизну в галузь застосування бурого вугілля.

Ключові слова: *буре вугілля, гумінові речовини, гумінові кислоти, ультрафільтрація, іони важких металів*

На території України зосереджені великі запаси бурого вугілля. Зокрема найбільші поклади його на території Дніпровського буровугільного басейну, а саме Олександрія, та на території Львівсько-Волинського буровугільного басейну, на Закарпатті, Прикарпатті. Розвідані запаси бурого вугілля в Україні становлять - понад вісім млрд тонн, понад два млрд тонн з яких можна видобувати відкритим способом. Видобуток менш затратний на відміну від вугіллям, так як в основному його добувають відкритим способом. Залягання бурого вугілля на більше 600 м, що не вимагає будівництво глибоких шахт. Основним видобувачем вважається Олександрія [1-3].

Сфери застосування бурого вугілля досить широкі. Вугілля в основному використовують як енергетичне паливо, як кускове так і у вигляді брикетів, на парових ТЕЦ для отримання електроенергії та можуть використовувати в приватних будинках для обігріву. В країнах Європи використання бурого вугілля більш широке тож його можуть використовувати для переробки в рідке паливо, різноманітних продуктів органічної хімії, виробництво добрив. Також однією з сфер застосування вважається газифікація бурого вугілля, під впливом

високих температур утворюється синтетичний газ, який потім використовують як аналог природного газу. [4-6].

Буре вугілля характеризується наявністю в них гумінових речовин та змінюються, в залежності від кількісного вмісту і якісного складу гумінових кислот [5,6]. Використання бурого вугілля як джерела енергії досить суперечливо так як окислена форма бурого вугілля, не придатна для такого використання. Буре вугілля є чудовим «постачальником» гумінових речовин. Тому напрями розвитку використання такого вугілля є актуальними. Розширення використання бурого вугілля, як гумінового, відкриває величезні можливості для вугільної промисловості.

Гумінові речовини мають високу реакційну здатність, завдяки наявності функціональних груп кислотного характеру: карбоксильні, фенольні, гідроксильні. Вміст карбоксильних і фенольних груп сильно змінюється з підвищенням ступеня вуглефікації [6]. Одна з головних властивостей гумінових речовин – утворювати стійкі комплекси з іонами важких металів. Це сприяє зв'язуванню в малорухливі та важкодисоціюючі сполуки токсичні та радіоактивні метали [6,7]. Дослідження в інших роботах показали, що гумінові речовини отримані з різних видів сировини різного походження та геологічних умов, відрізняється за структурою молекул [7,8]. Гумінова кислота є важливим компонентом гумінових речовин. Також багато досліджень про ефективність використання гумінових кислот для сорбції важких металів [7-10].

Метою даного дослідження є оцінка сорбційних властивостей гумінових речовин, солей гумінової кислоти, виділених з бурого вугілля Олександрійського родовища при очищенні води від іонів різних важких металів. Використання розчину гумінових речовин при очищенні води реалізується в процесі комплексоутворювач - ультрафільтрація (КУУФ). Цей метод полягає в поєднанні ультрафільтрації з попередньою взаємодією та зв'язуванням металу у комплекс.

Як відомо вихід гумінових речовин та їх властивості залежать від початкової сировини [6-8]. Таким чином, ціль даної роботи полягає в дослідженні та порівнянні бурого вугілля для отримання гумінових речовин та вивчення їх властивостей по відношенню селективності зв'язування до розчинів металів.

В даній роботі досліджено зразки бурого вугілля Олександрійського родовища та порівняння їх зі зразками бурого вугілля та окисленого кам'яного вугілля. Порівняння здійснювалося за такими показниками як: технічний аналіз, елементний склад та вихід гумінових кислот. Порівняння здійснювали між зразками та згідно літературних даних [10-14]. Отримували гумінові кислоти за стандартною методикою, обробкою вугілля слабким розчином лугу з подальшим утворенням кислого середовища в розчині гуматів, після чого гумінові кислоти випадали в осад. Отримані гумінові кислоти зважували та проводили розрахунок $(\text{HA})_{\text{f}}^{\text{daf}}$ з досліджуваних зразків вугілля.

Характеристики вугілля та вихід на гумінових в перерахунку на суху органічну масу наведені в таблиці 1. Для зручності та подальшого дослідження

зразки вугілля різних родовищ були позначені як «Зразок 1»- буре вугілля Олександрійського родовища, «Зразок 2» - буре вугілля Дніпровського буровугільного басейну, «Зразок 3» - окислене вугілля.

Таблиця 1

Характеристики вугілля та вихід на гумінових в перерахунку на суху органічну масу

Найменування	Технічний аналіз, %				Елементний аналіз, %					(НА) ^{daf} , %
	W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^d	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S _t ^d	O ^{daf} _d	
Зразок 1	16.8	48.7	2.50	29.1	61.13	5.56	0.51	3.64	29.16	79.44
Зразок 2	30.6	36.7	4.00	43.7	60.71	4.87	1.30	4.00	29.12	75.30
Зразок 3	8.1	8.3	1.87	43.7	68.10	4.57	1.35	1.87	24.11	44.27

Реєстрація спектрів поглинання в ІЧ-області здійснювалась на спектрометрі «Nicolet 380» фірми «Thermo Electron Corporation» США в стандартних умовах. Досліджувані зразки вугілля, гумінові речовини отримані з вугілля, як до так і після взаємодії з металом були попередньо висушені та розтерті. Усі спектри були записані в діапазоні 4000–400 см⁻¹. Отримані інфрачервоні спектри представлені на рис. 1.

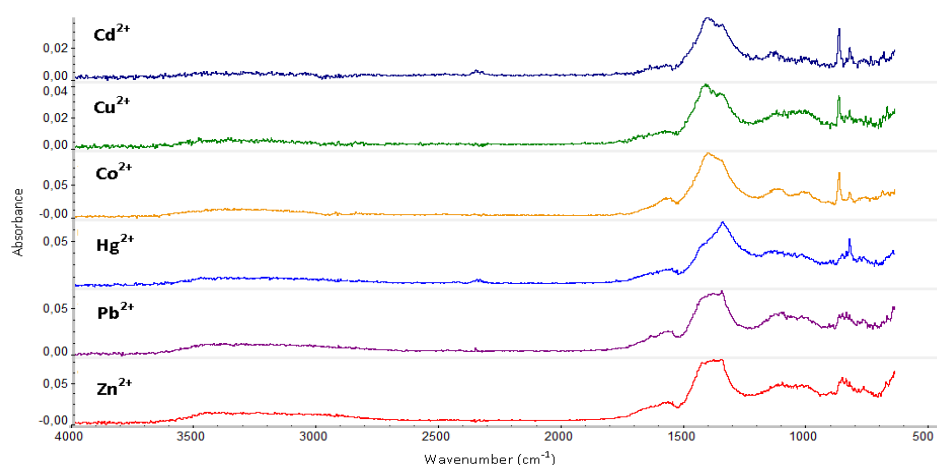


Рис. 1. ІЧ-спектр солей гуматів бурого вугілля Олександрійського родовища з іонами металів

Смуги деформації С-Н спостерігалися в області 900–700 см⁻¹ і були віднесені до ароматичних структур з ізольованими ароматичними вуглеводнями. Поява аліфатичних ланцюгів розкрита в області поглинання 3000–2700 см⁻¹. Широка смуга поглинання в районі 3400 см⁻¹ вказує на присутність ОН групи. Основні відмінності між спектрами гумінових кислот та бурого вугілля з'являються в регіонах 1100–1150 см⁻¹. Смуги поглинання в районі менше 700 см⁻¹ обумовлені наявністю мінеральних речовин. Зменшення на зникнення смуг поглинання в районі 1730 і 1250 на спектрі зразка гумінових речовин після сорбції з металом, є підтвердженням переходу їх в форму солей. Супутні зменшення смуги в районі 2668-2580 свідчить про те що адсорбція відбувається за рахунок ОН зв'язків карбоксильних груп.

Для визначення властивостей гумінових речовин при взаємодії з важкими металами здійснювали за допомогою модельованих розчинів з солей відповідних металів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} . Готували розчини на дистильованій воді з відомою їх концентрацією - 5 мг/л.

Ультрафільтрацію проводили в непроточній комірці, із застосування мембран типу UF-20-PAN. Досліджено методом комплексоутворення-ультрафільтрація, селективність гумінових речовин по відношенню до Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} при цьому продуктивність становила від 60-70 л/м²год. Селективність наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Селективність гумінових речовин по відношенню до іонів важких металів

Метал	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}
Селективність розділення при концентрації гумінових речовин 2,5 мг/л	36,15	31,01	22,65	26,15	23,54	26,78
Селективність розділення при концентрації гумінових речовин 5 мг/л	76,21	78,58	55,78	64,56	58,24	60,3
Селективність розділення при концентрації гумінових речовин 10 мг/л	88,54	90,98	77,54	71,26	70,46	75,35

Після проведених досліджень можливо зробити висновки. Буре вугілля Олександрійського родовища містить велику кількість (близько 80%) гумінової кислоти, яка являється основою для отримання ефективних водорозчинних сорбентів. В результаті дослідження виявлено, що ефективність дії гумінових речовин в процесі комплексоутворення-ультрафільтрація залежить від виду сировини, з якого вони отримані. Встановлено, що отримані гумінові речовини з бурого вугілля Олександрійського родовища, ефективні в застосовуванні в якості сорбента для важких металів Ефективність дії гумінових речовин при зв'язуванні іонів міді та свинцю дуже висока в порівнянні з іншими металами при співвідношенні 1:1 і вище. Взаємодія гумінових речовин може бути фізична (сорбція) та хімічна (іонний обмін та комплексоутворення). Ефективність процесу залежить ще від швидкості трансмембранного потоку, температури, типу мембрани.

Бібліографічний список

1. European Association for Coal and Lignite [Електронний ресурс]: [Веб-сайт]. – Електронні дані. – Режим доступу: <https://euracoal.eu/info/euracoal-eu-statistics/> (дата звернення 17.02.2022).
2. 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.

3. Мінеральні ресурси України – Київ, Державне науково-виробниче підприємство «Державний інформаційний геологічний фонд України», 2020. 270с.
4. Камнева А.И. Химия горючих ископаемых / М.: Химия. – 1974. – С. 272.
5. Саранчук В.І. Основи хімії і фізики горючих копалин / В.І. Саранчук, М.О. Ілляшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – С. 640.
6. Tipping E Cation binding by humic substances / Cambridge environmental chemistry series. – No. 11. – UK: Cambridge University Press. – 2004. – 434 p.
7. Kitae Baek Humic-Substance-Enhanced Ultrafiltration for Removal of Heavy Metals / Kitae Baek, Ji-Won Yang // Separation Science and Technology. – No. 40. – 2005. – P. 699–708.
8. Petrov S. Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation–ultrafiltration process / S. Petrov, V. Nenov // Desalination. – No. 162. – 2004. – P. 201–209.
9. Ehsan Sarlaki. Valorization of lignite wastes into humic acids: Process optimization, energy efficiency and structural features analysis // Renewable Energy 163 (2021) p. 105-122
10. Manzak, Aynur & Kurşun, Cem & Yıldız, Yasemin. (2017). Characterization of humic acid extracted from aqueous solutions with polymer inclusion membranes. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 81. 10.1016/j.jtice.2017.10.024.
11. Jarukas, L.; Ivanauskas, L.; Kasparaviciene, G.; Baranauskaite, J.; Marksa, M.; Bernatoniene, J. Determination of Organic Compounds, Fulvic Acid, Humic Acid, and Humin in Peat and Sapropel Alkaline Extracts. Molecules 2021, 26, 2995. <https://doi.org/10.3390/molecules26102995>
12. Niu, H.; Yang, H.; Tong, L. Structural Characterization and Adsorption Capability of Carbonaceous Matters Extracted from Carbonaceous Gold Concentrate. Minerals 2021, 11, 23. <https://dx.doi.org/10.3390/min11010023>
13. Wesley Machado Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates, Brazil // Heliyon 6 (2020)
14. E Kurniati Humic Acid Isolations from Lignite by Ion Exchange Method //The 2nd International Joint Conference on Science and Technology (IJCST) 2017

ALEXANDRIA LIGNITE AS A SOURCE OF HUMIC SUBSTANCES

Sinitsyna A.O., PhD student, Karnozhytskyi P.V., PhD in technical sciences

The efficiency of using lignite of the Alexandria deposit for production of humic substances is determined. The elemental composition and IR spectra of brown coal of different origin and the yield of humic acids from them were studied and compared. The efficiency of using humic substances obtained from lignite of the Alexandria deposit in the binding of heavy metal ions using the method of complexation - ultrafiltration. The productivity of the solution of humic substances with ions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} through membranes was determined. The retention coefficient of metal ions, which depends on the concentration of humic substances and their origin, is calculated. Studies suggest that the use of ultrafiltration-complexation with the use of complexing agents based on humic substances of lignite of the Alexandria deposit, can significantly increase the degree of purification of aqueous solutions from heavy metal ions. These studies are relevant and bring novelty to the field of application of lignite.

Key words: lignite, humic substances, humic acids, ultrafiltration, heavy metal ions

ВПЛИВ НИЖНЬОГО НАКОПИЧЕННЯ ВУГЛЕЦЮ У ВОДАХ З НИЗЬКИМ РН НА ПРОЦЕС КОКСУВАННЯ

Стройвас А.

Інститут хімії. Університет Яна Кохановського в Кельце, 25-406 м. Кельце, вул. Університет 7, Польща

Анджей Стройвас, доктор хімічних наук, e-mail: Andrzej.Strojwas@ujk.edu.pl

Досліджено вплив зберігання нижчого вугілля (КР) у водах з низьким рН на процес коксування. Також визначено максимальний термін зберігання цього вугілля, що гарантує його придатність для подальшої переробки. Аналізуючи отримані результати випробувань, було встановлено, що зберігання вугілля під водою більше 270 діб негативно впливає на перебіг процесу коксування. Зберігання вугілля під низьким рН води протягом періоду від 0 до 270 днів призводить до більш компактного коксу, а також до зниження внутрішньосферного тиску. Через 270 днів в органічній масі вугілля відбуваються зміни, які призводять до менш щільного коксу, а отже, коксу з гіршими якісними параметрами.

Ключові слова: *коксування, вугілля, провітрювання, низькотемпературне окислення, зберігання*

Під час зберігання вугілля їх провітрюють. Цей процес часто розглядають як низькотемпературне окислення. Термопластичні властивості вугілля, що використовується в процесі коксування, погіршуються під час його зберігання. Вчені за роботою [1] довели, що тривале зберігання вугілля нижче значення вугілля знижує його теплопровідність, збільшує втрату маси при піролізі та частку вуглекислого газу в складі коксового газу. Окислення не тільки погіршує термопластичні властивості кам'яного вугілля, а й спричиняє значне збільшення об'єму шихти під час її нагрівання, що може призвести до наростання небезпечного тиску, що в свою чергу може призвести до пошкодження стінок коксівної камери.

Випробування проводилися на комерційному зразку вугілля з низьким вмістом вуглецю (КР). Характеристики випробуваного зразка представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Основні характеристики досліджуваного вугілля

Зразок вуглецю	Технічний аналіз, %			RI	Хімічний склад, %		
	W ^a	V ^{daf}	A ^d		C	H	N
КР	8,5	33,0	7,0	77	75,63	4,86	0,72

Вода, використана для дослідження, надходить із закритого кар'єру в місті Вішнювка поблизу Кельце (приблизно за 5 км на північний схід від Кельця), столиці Свентокшиського воєводства, розташованого в центральній і південній Польщі. З початку 20 століття в кар'єрі видобували родовища кварцитів і кварцитових пісковиків, використовуваних для виробництва дрібних

заповнювачів. Основні параметри кислих шахтних вод з даного району представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

Основні характеристики використовуваної води

pH	Провідність ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	SO_4^{2-} (mg l^{-1})	Cl^- (mg l^{-1})	NO_3^- (mg l^{-1})
3,43	452	205	8,37	2,53

Коксування проводили в лабораторному приміщенні, обладнаному рентгенівським апаратом. Зміни об'єму нагрітого заряду реєстрували на рентгенівських знімках згідно з методикою, описаною в [2]. Під час коксування також реєстрували внутрішньосферний тиск відповідно до методики, представленої також в [2].

На підставі отриманих результатів випробувань (табл. 3) встановлено, що зберігання вугілля під водою не більше 270 діб зменшує об'єм вугільної шихти (параметр Δl) в коксівній камері. Це також знижує внутрішньосферний тиск (p_{max}).

Таблиця 3

Параметри, отримані під час дослідження

Час зберігання під водою [днів]	Δl [mm]	p_{max} [kPa]
0	-1,34	2,46
180	-1,39	1,39
270	-2,00	1,39
360	-0,17	1,32

* де знак (-) вказує на зменшення обсягу партії

Зберігання вуглецю у воді з низьким pH не тільки знижує тиск, але й сприяє розподілу тиску. У порівнянні з вихідним вугіллям було помічено, що зберігання вугілля під кислою водою затримує підвищення тиску в масі вугілля, що піддається коксуванню. Зберігання вугілля під водою з низьким pH протягом не більше 270 діб призводить до отримання більш компактного коксу, а отже, коксу з гіршими показниками якості.

Бібліографічний список

1. Zubkova V., Strojwas A., Jozwiak M. The influence of long-term storage on thermal behaviour of lower rank coal on the example of Polish coal. Part 1. The influence of long-term storage (LTS) of a lower rank coal on changes in volume of carbonized charge and changes in structural chemical parameters of pyrolysis products. Fuel 188 (2017) 79–89.
2. Zubkova V., Study of the mechanism of changes in electrical resistance when heating caking and noncaking coals. Fuel Processing Technology 77-78 (2002) 285-291.

EFFECT OF LOWER RANK COAL STORAGE IN WATERS WITH LOW PH ON THE COKING PROCES

Strojwas A., PhD in chemical sciences, Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University in Kielce, 25-406 Kielce, st. University 7, Poland

The effect of lower rank coal storage in waters of low pH on the coking process was investigated. The maximum storage time of this coal was also determined, which guarantees its suitability for further processing. Analyzing the obtained test results, it was found that storing coal under water for more than 270 days has a negative effect on the course of the coking process. The storage of coal under low pH water for a period of 0 to 270 days results in a more compact coke as well as a reduction in the intra-layer pressure. After 270 days, changes take place in the organic mass of coal, which lead to a less dense coke, and therefore a coke of worse quality parameters.

Keywords: coking, coal, aeration, low-temperature oxidation, storage

УДК 022.33:621.86.0676622.271.4

КРИТЕРІАЛЬНИЙ МЕТОД СТВОРЕННЯ ГІРНИЧИХ СИСТЕМ

Терентьев О. М.¹, Клещов А. Й.², Сергієнко М. І.³

¹Терентьев Олег Маркович, доктор технічних наук, професор, Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, проспект Перемоги 37, 03056, м. Київ, Україна, e-mail: oltr_1@ukr.net

²Клещов Антон Йосипович, PhD in technical sciences. United Nations Industrial Development Organization: Vienna, e-mail: neforon@bigmir.net

³Сергієнко Микола Іванович, викладач, Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, проспект. Перемоги 37, 03056, м. Київ, Україна, e-mail: ux0un@ukr.net

Пропонується критеріальний метод створення гірничих систем “Породний масив – робочий орган – привід”. Він передбачає аксіоматичний синтез виробничих граничних умов (ВГУ) функціонування. Під ВГУ розуміються раціональні значення: питомої енергоємності, продуктивності, ККД і якості функціонування. Останній показник є відношення продуктивності до вартості функціонування системи. Робочі параметри системи розкриваються, коли для їх визначення використовують молекулярно-хвильовий підхід. Кількісний збіг мікро- і макро - рівневих результатів дослідження забезпечують підготовку об’єктивних практичних рекомендацій.

Ключові слова: критеріальний метод, аксіоматичний синтез, виробничі граничні умови, питома енергоємність, молекулярно - хвильовий підхід, макро- і мікро рівні, розриви контурів породного масиву, ядро ущільнення.

Ефективність процесів руйнування паливних копалин (породного масиву) робочим органом визначається оптимальністю функціонування систем (ПМРОП). Керування функціонуванням систем переробки паливних копалин вимагає встановлення якісно-кількісних співвідношень і просторових форм параметрів системи. У процесі механічного навантаження паливних копалини в зоні контакту робочого органу з масивом відбувається вигин і розриви контурів з наступним відколом елементів середовища. У результаті виникнення мікротріщин розриву і мікро сколювання елементів паливних копалин утвориться ядро ущільнення. Через диспергований матеріал ядра ущільнення діє гнучке навантаження зі сферичним розподілом тиску і максимальним значенням у центрі площадки контакту. З ростом зовнішньої сили і внутрішніх опорів масиву паливних копалин у ньому накопичується потенційна енергія. Сили тертя часток розтягують контур, максимальне подовження якого спостерігається у вершини ядра ущільнення. При досягненні максимальної

напруги у вершині ядра утворюються тріщини відриву елементів стружки. Розкриття тріщини відбувається у бік вільної поверхні породного масиву. Значні розміри масиву забезпечують защемлення верхніх контурів, вигин без зближення їхніх кінців до осі навантаження. Це описується функцією прогинів, яка визначається рішенням задачі Буссинеска.

Руйнування пальних копалин при класичному підході. На підставі моделі навантаження пружно-пластичного масиву для розриву контуру у вершині ядра необхідний тиск, P_0 , P_a [1]:

$$P_0 = P_k \cdot e^{-f \cdot (h_y - h_1)}, \quad (1)$$

де P_k - контактна міцність породного масиву, Па; $f = 10/h_b$ – коефіцієнт згасання тиску під інструментом при збільшенні глибини занурення інструменту у породний масив, 1/м [1]; h_b - глибина занурення інструмента у породний масив, м; h_y і h_1 – відповідно висота ядра ущільнення гірничої маси перед інструментом і довжина стрілки округлення крайки інструменту, м.

Руйнування пальних копалин при молекулярно-хвильовому підході. У кристалічному тілі атоми утворюють правильно повторювані конфігурації. У різних напрямках щільність атомів різна [2]. При розгляді монокристалу під різними кутами поверхні розділення характеризуються різною щільністю атомів і можуть трактуватися як атомні площини. У гранецентрованій і в об'ємноцентрованій системах є три головні площини з індексами (100), (110) і (111). Таке позначення назване індексами площин або індексами Міллера. Пальні копалини являють собою неоднорідні анізотропні тіла. При контакті неоднорідних матеріальних середовищ міцність адгезійних зв'язків вище когезійної міцності слабкішого з матеріалів. Тому руйнування зв'язків носить когезійний характер. Стійкість дії зовнішніх навантажень визначають сили адгезії. Ступінь адгезійної взаємодії твердих тіл, а також їхня взаємодія з навколишнім породним масивом визначається поверхневою енергією твердого тіла, тобто роботою, необхідною для створення нових поверхонь. Структура більшості гірських порід є кристалічною. Теоретичні положення руйнування кристалічних структур викладенні в роботах Гілмана, а у 1932 році, Обреїмовим І. В. експериментально підтверджено вираз для обчислення поверхневої енергії площин спайності різних тіл, Дж/м² [3]:

$$\gamma = \frac{E}{Y_0} \cdot \left(\frac{a_0}{\pi} \right)^2 \cdot 10^{-3}, \quad (2)$$

де γ - поверхнева енергія, Дж/м²; E - модуль пружності, Па; Y_0 - відстань між сусідніми площинами розщеплення, м; a_0 - радіус дії міжмолекулярних сил притягання, м.

Аналіз результатів розрахунку показав стабільність розбіжностей кількісних значень досліджуваних показників на макро- і мікрорівнях у всьому

діапазоні зміни швидкостей подачі. Тільки ККД має розбіжність від 9,56 до 14,41 % на першій ділянці зміни швидкості подачі від 0,2 до 0,4 м/с. Це пояснюється невідповідністю часу випромінювання у породний масив і поглинання їм енергетичного потоку системи ПМРОП. На другій ділянці зміни швидкості подачі від 0,4 до 0,5 м/с розбіжність макро- і мікрорівневих значень знижується з 8,94 до 2,53 %. Це підтверджує оптимальність діапазону швидкостей подачі відповідною часу випромінювання у породний масив і поглинання їм енергетичного потоку системи ПМРОП. І, нарешті, третя ділянка зміни швидкостей подачі від 0,5 до 0,8 м/с характерна стабілізацією розбіжності кількісних значень ККД класичного (макрорівневого) і імпульсно-хвильового (мікрорівневого) підходу. Розбіжність зросла з 2,63 до 2,80 %.

Бібліографічний список

1. Протасов Ю. И. Разрушение горных пород / Ю. И. Протасов - М.: Недра, 2002. - 453 с.
2. Вихман Э. Квантовая механика /Э. Вихман [Перевод с англ. А.Казарин] М.: Наука, 1996. – 390 с.
3. Сидоров, В. І. Молекулярна енергетика. Теорія та технічні рішення. — Черкаси: Вертикаль, видавець Кандич С. Г., 2020. — 486 с. ISBN 978-617-7475-79-7

CRITERIA METHOD OF CREATING MINING SYSTEMS

Terentiev O. M., Doctor of Technical Sciences, Kleshchov A. I., PhD in technical sciences, Sergienko M. I., Assoc.Prof.

The criterion method of creation of mining systems "Rock massif - working body - drive" is offered. It involves the axiomatic synthesis of production boundary conditions (VGU) functioning. Under VSU are understood rational values: specific energy consumption, productivity, efficiency, and quality of operation. The last indicator is the ratio of productivity to the cost of operating the system. The operating parameters of the system are revealed when the molecular wave approach is used to determine them. The quantitative coincidence of micro-and macro-level research results provides the preparation of objective practical recommendations.

Keywords: *criterion method, axiomatic synthesis, production boundary conditions, specific energy consumption, molecular-wave approach, macro-and micro-levels, discontinuities of rock mass contours, seal core.*

УДК 662.749.3.001.5

ВПЛИВ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПЕКУ У СКЛАДІ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ НА ЯКІСТЬ КОКСУ

Тюфанов С.Г.¹, Гужвінська Т.В.², Богоявленська О.В.³, Лисенко І.А.⁴, Вейсберг О.В.⁵

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

¹ Тюфанов Сергій Геннадійович, студент групи ХТ-319с каф. ТПНГтаТП, e-mail: alevol1911@gmail.com

² Гужвінська Тетяна Вячеславівна, студентка групи ХТ-319 каф. ТПНГтаТП, e-mail: tatyana02g@gmail.com

³ Богоявленська Олена Володимирівна, канд. техн. наук, доц., каф. ТПНГтаТП, e-mail: evbsob@gmail.com

⁴ Лисенко Ігор Анатолійович, інженер I кат., каф. ТПНГтаТП

⁵ Вейсберг Ольга Віталіївна, інженер I кат., каф. ТПНГтаТП

Проведено огляд різних способів підвищення якості вугільної шихти та режимів коксування для підвищення якості коксу при використанні альтернативних джерел сировини, які є перспективними заміниками цінних марок вугілля [1, 2, 3]. Визначено перспективи використання кам'яновугільного пеку в якості добавки у вугільну шихту для покращення властивостей коксу. Досліджено вплив кам'яновугільного пеку на показники якості коксу та його оптимальний вміст у вугільній шихті.

Ключові слова: вугільна шихта, кам'яновугільний пек, коксівне вугілля, кокс, спікливі добавки

Для визначення якості коксу, отриманого з експериментальної вугільної шихти, в лабораторних умовах підбрано базова та дві проби з варійованим вмістом кам'яновугільного пеку – 5 % (проба №1) та 10 % (проба №2) (табл. 1).

Таблиця 1

Показники якості коксу

№	Показник	Співвідношення спікливих та коксових компонентів, %		
		Кокс з базової шихти, 48:52	Кокс з шихти №1, 38:62	Кокс з шихти №2, 35:65
1	Волога, W^f , %	3,2	3,3	2,3
2	Зольність A^d , %	12,8	12,4	12,0
3	Вихід летких речовин V^{daf} , %	0,5	0,4	0,5
4	Вміст сірки S^d , %	0,46	0,41	0,37
5	Гранулометричний склад, %			
	60-80 мм	21,1	19,6	17,3
	40-60 мм	35,0	38,3	40,4
	25-40 мм	20,5	25,2	23,0
	<25 мм	4,3	6,2	5,0

Досліджені проби мають знижену зольність у порівнянні з базовою, що можна пояснити виведенням зі складу шихти жирного і спікливого вугілля та низькою зольністю пеку ($A_d=0,22\%$). Отже, при коксуванні досліджених шихт зольність отриманого коксу (25 мм) відповідно знизилась на 0,5-0,8 %. Доведено, що у досліджених шихтах з додаванням кам'яновугільного пеку у порівнянні з базовою шихтою показник товщини пластичного шару збільшився на 3-6 мм ($y=18-19$ мм) у порівнянні з базовою ($y=15$ мм). Найкращий показник механічної міцності M25 коксу (84 %) отримано для проби із вмістом кам'яновугільного пеку 10 %. Реакційна здатність коксу (CRI), отриманого з проб з кам'яновугільним пеком зменшилась на 8 % у порівнянні з базовою. Вміст сірки знизився з 0,46 % до 0,37 % у пробі з вмістом спікливої добавки 10 %. Змінився і гранулометричний склад коксу. Відбулося зниження крупних класів, значно підвищився вміст фракції 40-60 мм та 25-40 мм.

Отримані результати свідчать про позитивний вплив кам'яновугільного пеку на якість коксу.

Бібліографічний список

1. Гладун Т.Г. Состав структура и свойства каменноугольного пека как спекающей добавки в угольной шихте / Т.Г. Гладун, С.Г. Гагарин // Кокс и химия . – 1997. – № 9. – С. 27-34.
2. Чешко Ф.Ф. Процессы формирования β и α_2 -фракций каменноугольного пека при его термической обработке / Ф.Ф. Чешко, В.И. Шустиков, И.Н. Питюлин // Кокс и химия. – 1991. – № 7. – С. 28– 34.
3. Лейбович Р.Е. Технология коксохимического производства / Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов. –М. : Металлургия. 1982. – 359 с.

INFLUENCE OF COAL PITCH IN THE COAL CHARGE ON COKE QUALITY

Tyfanov S.G., Guzhvinska T.V., Booyavlenska O.V., Lysenko I.A., Veisberg O.V.
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" (NTU "KhPI")

A review of various ways to improve the quality of coal charge and coking regimes to improve the quality of coke using alternative sources of raw materials, which are promising substitutes for valuable brands of coal [1, 2, 3]. Prospects for the use of coal pitch as an additive in coal sowing to improve the properties of coke have been identified. The influence of coal pitch on coke quality indicators and its optimal content in coal charge was studied.

Key words: coal charge, coal pitch, coking coal, coke, sintering additives

УДК 662.749

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПІДГОТОВКИ ВУГІЛЬНОЇ СИРОВИНИ ДО КОКСУВАННЯ ШЛЯХОМ ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНОГО СТУПЕНЯ ПОДРІБНЕННЯ

Шмельцер К.О.¹, Кормер М.В.², Ляхова І.А.³, Мозуль С.Л.⁴, Жарун О.І.⁵

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

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

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

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

³*Ляхова Ірина Анатоліївна, доцент, канд. техн. наук, доцент кафедри хімічних технологій палива та інженерії, e-mail: lyakhova59@mail.ru*

⁴*Мозуль Світлана Леонідівна, учбовий майстер кафедри хімічних технологій палива та інженерії, e-mail: svetlanamozyl23@gmail.com*

⁵*Жарун Оксана Ігорівна, студентка кафедри хімічних технологій та інженерії, e-mail: zharunoksana94@gmail.com*

Запропонована методика визначення оптимального ступеня подрібнення вугільної шихти, в якому в якості критерію для розрахунку використовується показник відбиття вітриніту, значення якого змінюється в залежності від петрографічного складу вугілля і стадії метаморфізму.

Ключові слова: кокс, вугільна шихта, петрографічний аналіз, показник відбиття вітриніту, фюзенізовані компоненти.

Вибір оптимального рівня подрібнення компонентів шихти набуває особливого значення в умовах погіршення сировинної бази коксування. Вирішення поставленої задачі досягається при визначенні оптимальної крупності подрібнення з урахуванням петрографічного складу та спікливості шихти.

Так, лабораторії коксохімічних підприємств оснащені апаратурою для визначення петрографічного складу і стадії метаморфізму вугільних концентратів при складанні вугільних шихт, які також можна використовувати для визначення оптимального ступеню подрібнення шихт. На відміну від відомих методів підготовки вугільної шихти для коксування, що включають промислові ящикові коксування шихт, підготовлених з певним кроком подрібнення, або розрахунки за громіздкими рівняннями, авторами розроблено спосіб [1, 2], в якому в якості критерію для розрахунку оптимального ступеня подрібнення використовується показник відбиття вітриніту, значення якого змінюється в залежності від петрографічного складу вугілля і стадії метаморфізму. Як вже зазначалося, вугільні концентрати, які складають шихту, відрізняються за петрографічними характеристиками. Отже, необхідно враховувати фактичний склад шихти, тобто розподіл вітринітової складової за стадіями метаморфізму, та кількість фюзенізованих компонентів вугільної шихти. Аналіз рефлекторам вітриніту рекомендовано здійснювати за наступною шкалою значень показника відбиття вітриніту (R_0), % відповідним маркам вугілля: ДГ – 0,5-0,65; Г – 0,65-0,89; Ж – 0,9-1,19; К – 1,2-1,39; ПС – 1,4-1,69; П – 1,7-2,59 і А – $\geq 2,6$ [3].

У зв'язку з цим ступінь подрібнення вугільної шихти в залежності від її петрографічних характеристик і спікливості може бути визначений за рівнянням:

$$k = \frac{75 \cdot Vt \cdot \frac{\Sigma(0,9-1,39)}{100} + 90 \cdot Vt \cdot \frac{\Sigma(0,5-0,89) + \Sigma(1,4-2,6)}{100} + 90 \cdot \Sigma OK}{100}, \% \quad (1)$$

де k – оптимальний ступінь подрібнення вугільної шихти, %; 75 – рекомендований рівень подрібнення вугілля марок Ж і К, %; 90 – те ж, для вугілля марок Г, ПС, П, %; Vt – вміст мацералів групи вітриніту, %; $\Sigma(0,5-2,6)$ – вміст складових вітриніту з величиною показника відбиття 0,5-2,6 %; ΣOK – сума фюзенізованих компонентів, %.

Таблиця 1

Петрографічні характеристики вугільних шихт

Варіант шихти	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %					
							0,50 – 0,64	0,65 – 0,89	0,90 – 1,19	1,20 – 1,39	1,40 – 1,69	1,70 – 2,59
	Vt	Sv	I	L	ΣОК	R _o	Марки вугілля, які умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту					
						ДГ	Г	Ж	К	ПС	П	
1	76	0	23	1	23	1,07	0	10	61	23,9	3,2	1,9
2	75	0	24	1	24	1,04	0	4,9	18	54	19,1	4,0

Дані для розрахунку оптимальної крупності подрібнення по класу 0-3 мм складених шихт за запропонованим рівнянням беруться з рефлектограм петрографічного аналізу цих шихт [1, 2]. Прикладом реалізації способу на коксохімічному виробництві є використання вугільної шихти, петрографічні характеристики якої наведено в таблиці 1, показники якості за даними технічного та пластометричного аналізів – в таблиці 2.

Таблиця 2

Показники технічного та пластометричного аналізу

Варіант шихти	Технічний аналіз, %			Пластометричні характеристики, мм	
	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	x	y
1	8,5	0,81	29,4	34	17
2	8,6	0,85	29,5	36	17

Згідно запропонованого методу, розрахункове значення оптимального ступеня подрібнення для вар.1 складає:

$$k = \frac{75 \cdot 76 \cdot \left(\frac{61 + 23,9}{100}\right) + 90 \cdot 76 \cdot \left(\frac{10 + 3,2 + 1,9}{100}\right) + 90 \cdot 23}{100} = 79,4 \%$$

Оптимальне значення ступеня подрібнення, визначене дослідним шляхом (ящиковими коксуваннями), склало 78,5 % класу 3-0 мм. З даної шихти був отриманий кокс, який характеризується наступними показниками фізико-механічних властивостей: M₂₅ = 88,6 %, M₁₀ = 6,7 %.

Розрахункове значення оптимального ступеня подрібнення для шихти за вар.2 становить:

$$k = \frac{75 \cdot 75 \cdot \left(\frac{18 + 54}{100}\right) + 90 \cdot 75 \cdot \left(\frac{4,9 + 19,1 + 4}{100}\right) + 90 \cdot 24}{100} = 81 \%$$

Оптимальне значення ступеня подрібнення, визначене дослідним шляхом (ящиковими коксуваннями), склало 79 % класу 3-0 мм. З даної шихти був отриманий кокс, який характеризується наступними показниками фізико-механічних властивостей: $M_{25} = 88 \%$, $M_{10} = 7 \%$.

Запропонований в роботі [1, 2] спосіб підготовки вугільної шихти для коксування дозволяє утримати якість коксу при будь-яких коливаннях гранулометричного складу вихідної шихти на рівні $M_{25} 88,6-89,3 \%$, а $M_{10} 6,4-7,0 \%$.

Бібліографічний список

1. Шмельцер Е.О. Исследование влияния подготовки угольных шихт на качество металлургического кокса / Е.О. Шмельцер, В.П. Лялюк, В.П. Соколова // Вісник Приазовського Державного технічного університету: технічні науки. – 2015. – №30. – С. 27-36.
2. Патент України, 2013, № 85803. Спосіб підготовки вугільної шихти для коксування / Лялюк В.П., Кассім Д.О., Ляхова І.А., Журавльов Ф.М., Шмельцер К.О., Свист Н.Ю.; Опубл. бюл. № 22.
3. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 1. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию / Под общ. ред. Л.Н. Борисова, Ю.Г. Шаповалова. – Харьков: Издательский Дом “Инжек”, 2010. – 536 с.

IMPROVING THE TECHNOLOGY PREPARATION OF COAL FOR COKING BY DETERMINING THE OPTIMAL DEGREE OF GRINDING

Shmeltser E.O., PhD in technical sciences, Kormer M.V., PhD in chemical sciences, Lyahova I.A., PhD in technical sciences, Mozul S.L., training master, Zharun O. student (Technology institute of State University of Economics and Technology)

A method for determining the optimal degree of grinding of coal charge is proposed, in which the criterion for calculation is the reflection index of vitrinite, the value of which varies depending on the petrographic composition of coal and the stage of metamorphism.

Key words: *coke, coal batch, petrographic analysis, vitrinite reflection index, fusion components.*

СЕКЦІЯ II НАФТОПЕРЕРОБКА І НАФТОХІМІЯ, ХІМОТОЛОГІЯ ПАЛЬНО- МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

ПРІОРИТЕТНІСТЬ ЕКОСИСТЕМНОГО ПІДХОДУ В РЕАЛІЗАЦІЇ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНИХ ЗАХОДІВ

Бойченко С.В.

НТУУ «КПІ» ім. Ігоря Сікорського, м. Київ, Україна

Бойченко Сергій Валерійович д.т.н., проф., завідувач кафедри автоматизації електротехнічних і мехатронних комплексів, e-mail: chemmotology@ukr.net

Перед людством сьогодні особливо гостро стоять три важливі взаємозалежні проблеми забезпечення харчуванням, енергією та екологічна безпека. У вирішенні цих проблем особливе місце належить енергетиці, від якої залежить економічний добробут суспільства й стан навколишнього середовища. Тому одним з основних завдань спеціалістів і відповідних установ є вивчення умов утворення шкідливих викидів у процесі виробництва теплової та електричної енергії, їх впливу на навколишнє середовище, розроблення методології їх нейтралізації.

Останнім часом велику роль відіграє новий науковий напрям – екологістика. Це вказує на екологічну орієнтацію логістики кругообігу речовин, а також на таку її мету, як створення інтегрованої екологістичної системи.

Ефективним методологічним інструментом інвайронментального підходу у сфері використання моторних палив, олив, мастил і інших високоенергетичних експлуатаційних матеріалів є наука хіммотологія.

Ключові слова: *людство, енергетика, екологічна безпека, екологістика, хіммотологія*

Розвиток виробництва і зростання масштабів господарської діяльності, в ході яких людина використовує дедалі більшу кількість природних ресурсів, зумовлюють тотальне посилення антропогенного тиску на довкілля та порушення рівноваги в навколишньому природному середовищі. А це, в свою чергу, призводить до загострення соціально-економічних проблем. Одночасно з вичерпанням запасів невідновлюваних сировинних та енергетичних ресурсів посилюється забруднення довкілля, особливо водних ресурсів та атмосферного повітря, зменшуються площі лісів і родючих земель, зникають окремі види рослин, тварин тощо.

Перед людством сьогодні особливо гостро стоять три важливі взаємозалежні проблеми забезпечення харчуванням, енергією та екологічна безпека. У вирішенні цих проблем особливе місце належить енергетиці, від якої залежить

економічний добробут суспільства й стан навколишнього середовища. Тому одним з основних завдань спеціалістів і відповідних установ є вивчення умов утворення шкідливих викидів у процесі виробництва теплової та електричної енергії, їх впливу на навколишнє середовище, розроблення методології їх нейтралізації. На сьогодні майже половина сумарного кінцевого споживання енергії (СКПЕ) доводиться на промисловість, що характеризується переважанням енергоємних галузей.

Цим пояснюються величезні витрати енергії переважно у металургійній промисловості. Порівняно з Великобританією, де «промисловість» та «побут і сфера послуг» споживають 66% СКПЕ, в Україні це споживання становить 92%. Усе це енергетичне навантаження припадає на промислові регіони і, насамперед, на великі промислові міста. Техногенне навантаження та пов'язані з ним екологічні аспекти енергопостачання та енергоспоживання багато в чому визначають екологію великих міст і промислових регіонів.

Охорона навколишнього середовища – це комплексна система заходів, спрямованих на збереження, раціональне використання та відтворення природних ресурсів, у тому числі на збереження видового різноманіття (генофонду) флори та фауни Землі, її надр, водних ресурсів, атмосферного повітря і, отже, на збереження природного довкілля суспільства. Деградація природних ресурсів, забруднення навколишнього середовища і втрата біологічного розмаїття скорочують здатність екологічних систем до самовідновлення. З екологічної точки зору, сталий розвиток суспільства має забезпечувати цілісність біологічних і фізичних природних систем. Особливе значення має життєздатність екосистем, від яких залежить глобальна стабільність всієї біосфери. Основна увага приділяється збереженню здібностей до самовідновлення й динамічної адаптації таких систем до змін, а не збереження їх у деякому «ідеальному» статичному стані. Серед найбільш актуальних проблем сучасної екології особливе місце займають забруднення атмосфери, гідросфери та літосфери, збереження озонового шару, зміна глобального клімату, закиснення природних середовищ внаслідок поширення антропогенних оксидів сірки та азоту, випадання кислотних дощів, радіоактивні забруднення тощо.

Тому концептуальними засадами Доктрини Сталого розвитку передусім передбачається екологізація економіки, гуманізація, запровадження певної системи принципів підходів до питань суспільної діяльності. Концепція сталого розвитку базується на принципах забезпечення екосистемної цілісності та інтегрованого управління, в основі яких є динамічний процес ефективного використання ресурсів, на засадах гармонізації економічних, екологічних і соціальних інтересів.

Прогресуюче погіршення стану довкілля значною мірою відбувається під впливом величезної кількості викидів шкідливих речовин енергетичними об'єктами, транспортом, промисловими та сільськогосподарськими підприємствами. При цьому на частку енергетики припадає понад 40% загальних викидів пилу, 70% оксидів сірки та понад 50% оксидів азоту (NO_x). Щорічно з надр Землі видобувається понад 100 млрд. т різних порід і палива, викидаються в атмосферу сотні мільйонів тонн оксидів вуглецю (CO_x) та азоту (NO_x), діоксидів вуглецю (CO_2) та сірки (SO_2), понад 400 млн т твердих частинок золи, сажі та пилу; скидається в гідросферу близько 600 млрд. т промислових і побутових стоків, до 10 млн т нафти та нафтопродуктів; на розведення стічних вод витрачається 40% обсягу світових ресурсів сталого річкового стоку; вноситься у ґрунт близько 100 млн т мінеральних добрив. У

біосферу надходить до 50 % витягнутих з надр металів, 30 % хімічної сировини, 67 % теплоти, що виробляється електростанціями. Щорічно створюються сотні тисяч тонн нових для біосфери хімічних сполук, багато з яких не піддаються біологічному та фізичному руйнуванню.

Сучасна технократична цивілізація у процесі свого розвитку змінює зовнішність Землі, і ця обставина не може не звернути на себе увагу. Збільшення глобальних катастроф у вигляді кислотних дощів та потонання озонового шару, утворення цунамі та ураганних вітрів, виникнення парникового ефекту та інші подібні явища змушують людину уважніше поглянути як на місце існування, так і на свою діяльність у ній. При цьому участь та втручання людини в природу не

завжди благотворно позначається як на природі (середовищі), так і на самій людині. Середовище – це не що інше, як частина природи, що оточує людину і

з якою вона безпосередньо взаємодіє. При цьому розрізняють чотири середовища проживання: водне; наземно-повітряне; ґрунт; живі організми.

У цілому ж вплив людини на навколишнє середовище, що характеризується сукупністю фізичних, хімічних і біологічних факторів, здатних за певних умов надавати прямий чи побічний, безпосередній або віддалений вплив на діяльність або здоров'я людини, найзручніше розглядати на прикладах практичної діяльності у сферах економіки.

На сьогодні наука виокремила 9 критичних життєпідтримувальних систем (планетарних меж) за вченням професора Йохана Рокстрема:

1. Змінення клімату.
2. Підкиснення Світового океану.
3. Виснаження озонового шару.
4. Цикл нітрогену і цикл фосфору (порушення біогеохімічних циклів).
5. Глобальне водокористування.
6. Змінювання землекористування.
7. Втрата біорізноманіття.
8. «Аерозольне» навантаження атмосферного повітря.
9. Хімічне забруднення.

Як відомо, стратегічними цілями екополітики України є:

- 1) формування екологічної свідомості, цінностей та освіти;
- 2) сталий розвиток і збалансоване використання природних ресурсів;
- 3) впровадження екологічних вимог і норм в усі сфери діяльності;
- 4) зниження екологічних ризиків для екосистем та здоров'я громадян;
- 5) розвиток державної системи охорони довкілля.

Досягнути цього можливо виключно за системних дій. Тільки системний підхід сприяє формуванню відповідного адекватного формулювання суті досліджуваних інвайронментальних проблем у конкретних галузях науки та практики й вибору ефективних шляхів їх вирішення. Повноцінне, цілісне досягнення інвайронментального ефекту в енергоефективних заходах можливе

лише у єдності закономірно розташованих і взаємопов'язаних частин енерготехнологій у системі енергоощадності.

Велику роль тут, останнім часом, відіграє новий науковий напрям – екологістика, що вказує на екологічну орієнтацію логістики кругообігу речовин, а також на таку її мету, як створення інтегрованої екологістичної системи.

Ефективним методологічним інструментом інвайронментального підходу у сфері використання моторних палив, олив, мастил і інших високоенергетичних експлуатаційних матеріалів є наука хіммотологія.

У контексті формування висококомпетентних кадрів для вирішення сучасних проблем енергетики з екосистемним пріоритетом вирішальну роль має синергія інформаційних ресурсів і просвітництва екологістики та хіммотології.

PRIORITY OF THE ECOSYSTEM APPROACH IN THE IMPLEMENTATION OF ENERGY EFFICIENCY MEASURES

Boichenko S.V.

Today, humanity is facing three important interdependent issues of food, energy and environmental security. In solving these problems, a special place belongs to energy, on which it depends economic well-being of society and the state of the environment. Therefore, one of the main tasks of scientists and relevant institutions are to study the conditions for the formation of harmful emissions in the production of heat and electricity, their impact on the environment, the development of a methodology for their neutralization.

Recently, a new scientific direction has played an important role here – ecologistics, which indicates the ecological orientation of the logistics of the cycle of substances, as well as its purpose, such as the creation of an integrated environmental system.

The chemmotology is an effective methodological tool of the environmental approach in the field of motor fuels, oils, lubricants and other high-energy consumables.

Keywords: *humanity, energy, environmental security, ecologistics, chemmotology*

УДК 665.775.4

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ КУМАРОН-ІНДЕН-КАРБАЗОЛЬНОЇ СМОЛИ ЯК МОДИФІКАТОРА ДОРОЖНІХ НАФТОВИХ БІТУМІВ

Борбейонг Гурі Ісайя¹, Присяжний Ю.В.², Пиш'єв С.В.³

Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна

¹ *Борбейонг Гурі Ісайя, аспірант кафедри ХТНГ, e-mail: isaiah.guri@gmail.com*

² *Присяжний Юрій Володимирович, канд. техн. наук, доц. кафедри ХТНГ, e-mail: prysiazhnyi@ukr.net*

³ *Пиш'єв Сергій Вікторович, доктор техн. наук, проф. кафедри ХТНГ, e-mail: docent_s@ukr.net*

Запропоновано висновки стосовно лабораторних експериментальних досліджень, які дозволили з рідких продуктів коксування отримати кумарон-інден-карбазольну смола. Ця смола може використовуватися як ефективна адгезійна добавка до нафтових дорожніх бітумів

Ключові слова: інден, кумарон, карбазол, смола, бітум, адгезійна добавка.

На кафедрі ХТНГ НУ «Львівська політехніка» ведуться дослідження по створенню модифікаторів дорожніх нафтових бітумів з рідких продуктів коксування вугілля. Зокрема, це стосується кумарон-інден-карбазольної смоли (КІКС), яка є продуктом спільної йонної коолігомеризації кумарон-інден вмісної сировини і карбазолу в присутності каталізатора кислотного типу.

Як і для будь-якого олігомерного продукту, якісні і кількісні характеристики КІКС визначаються чітким алгоритмом стадій синтезу, правильно підібраними умовами процесу і типом каталізатора, забезпеченням необхідної кості сировини і кількісного співвідношення компонентів реакційної суміші. Нижче подано висновки стосовно лабораторних експериментальних досліджень, які дозволили отримати якісну КІКС в оптимальній її кількості саме з огляду на подальшому використанні для модифікування дорожнього бітуму.

Якість сировини. Для синтезу КІКС необхідно використовувати кумарон-інден вмісну сировину. У випадку рідких нецільових продуктів коксування вугілля – це кумарон-інденова фракція (КІФ). Температурні межі википання КІФ: температура початку кипіння – в проміжку 140-145 °С, температура кінця кипіння – в проміжку 190-200 °С. Такі температури обумовлені температурами кипіння базових реакційноздатних компонентів КІФ, а саме: $t_{\text{кип.кумарону}} = 170,9$ °С; $t_{\text{кип.індену}} = 182,8$ °С; $t_{\text{кип.стиролу}} = 145$ °С. При цьому оптимальним вмістом реакційноздатних компонентів у фракції, з точки зору отримання якісної смоли, є 30,0-35,0 % мас.

Каталізатор. Ненасичені компоненти інден-кумаронових фракцій можуть коолігомеризуватися як за радикальним (термічна [1] й ініційована [2] коолігомеризації), так і за йонним механізмом (кислотний каталіз) [1]. В промисловій практиці, як правило, застосовують останній варіант. Проведені лабораторні дослідження показали, що оптимальним каталізатором для синтезу кумарон-інден-карбазольної смоли є хлорид титану (IV).

Умови синтезу. На процес одержання кумарон-інден-карбазольної смоли впливають наступні умови (чинники), які визначають глибину (ступінь) перетворення сировини, кількість та якість цільового продукту, енергетичні й матеріальні витрати тощо: вміст карбазолу в сировині; кількість каталізатора в реакційному середовищі; температура; тривалість. В ході експериментальних досліджень були встановлені інтервали їх значень, в яких можна отримувати КІКС з необхідними характеристиками. Ці інтервали наступні:

- вміст карбазолу в сировині - 10,0-20,0 % мас. на смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден);
- кількість каталізатора в реакційному середовищі - 6,6-7,9 % мас. на смолоутворюючі компоненти (стирол, кумарон, інден, карбазол);

- температура – 70-130 °С;
- тривалість – 30-40 хв.

Відділення непрореагованої сировини від КІКС. Вихід смоли та її температура розм'якшення значно залежать від умов відділення непрореагованої сировини (розчинника) від оліголімеризату, зокрема, від температури і тиску. Значення температури відгонки (відділення непрореагованої сировини від КІКС) 150 °С забезпечує таку якість смоли при якій числові значення експлуатаційних характеристик бітуму, модифікованого КІКС є вищими за мінімально допустимі згідно діючих зараз в Україні нормативних документів [3, 4] або максимально наближує їх до цієї межі незалежно від кількості КІКС в модифікованому продукті. Значення надлишкового тиску перегонки повинен становити ≤ 25 мм.рт.ст. Такий тиск обумовлений верхньою температурною межею википання сировини синтезу (кумарон-інденової фракції), а саме 200 °С. Так, значення 25 мм.рт.ст. і менше, незалежно від вибраної температури відгонки непрореагованої сировини в повній мірі забезпечують відділення навіть найважчих компонентів сировини, що не вступили в оліголімеризаційні процеси і характеризуються $t_{\text{кипіння}}$ близько 200 °С.

Алгоритм синтезу. Алгоритм синтезу кумарон-інден-карбазольної смоли (в лабораторних умовах) наступний:

- осушення сировини (кумарон-інденової фракції) і видалення з неї піридинових основ внаслідок змішування з 72 %-ою сульфатною кислотою;
- завантаження сировинної суміші (фракція + карбазол) в реактор;
- вмикання перемішування та фіксація сталої кількості обертів мішалки;
- нагрівання реакційного середовища до заданої температури (з врахуванням екзоефекту процесу), додавання визначеної кількості каталізатора, фіксація початку процесу;
- після закінчення часу синтезу промивання отриманого полімеризату водою до нейтральної реакції;
- відділення непрореагованої сировини від кумарон-інден-карбазольної смоли методом вакуумної дистиляції;
- за результатами зважування сировини, карбазолу та КІКС визначення виходу останньої.

Приклад отриманої КІКС і модифікованого нею бітуму. В табл. 1 подано умови і характеристики зразка кумарон-інден-карбазольної смоли, отриманої з дотриманням вищеописаних закономірностей. В табл. 2 наведено характеристики дорожнього нафтового бітуму, модифікованого отриманою смолою.

Таблиця 1

Синтез кумарон-інден-карбазольної моли¹

Характеристика, показник, умова	Значення
Витрата компонентів реакційної суміші, % мас.	
Кумарон-інденова фракція	100,0
Карбазол (витрата на смолоутворюючі компоненти фракції: інден, кумарон, стирол)	20,0
Хлориду титану (IV) (витрата на смолоутворюючі компоненти сировинної суміші: стирол, кумарон, інден, карбазол)	7,9
Умови синтезу	
Температура, °С	100
Тривалість, хв.	40
Кількісна та якісна характеристики КІКС	
Вихід, % мас.	36,7
Температура розм'якшення, °С	68

¹Умови відділення непрореагованої сировини від КІКС: температура – 150 °С, надлишковий тиск - 25 мм.рт.ст..

Таблиця 2

Характеристики модифікованого¹ дорожнього нафтового бітуму

Показник	Вміст КІКС у бітумі, % мас.				
	0,0 ²	0,5	1,0	2,0	3,0
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	48	48	49	49	50
Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	76	75	72	69	67
Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	69	65	61	55	52
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею скла, %	44	65	86	100	100
Зчеплюваність модифікованого бітуму з поверхнею щебеню, бал	2,5	3,5	4,5	5,0	5,0

¹умови змішування смоли з бітумом: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; кількість обертів мішалки за хв. – 1000.

²чистий немодифікований бітум.

Бібліографічний список

1. Соколов В.З. Инден-кумароновые смолы / В.З. Соколов. – М.: Металургия, 1978. – 216 с.
2. Коляндр Л.Я. Об организации производства инден-кумароновых смол методом радикальной полимеризации / Л.Я. Коляндр, В.С.Андреева, Н.И. Ковалева [и др.] // Кокс и химия. – 1984. – № 6. – С. 29 – 34.
3. ДСТУ Б В.2.7-135:2014 Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови. – [Чинний від 01.04.2015].
4. СОУ 45.2-00018112-067:2011. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. – [Чинний від 01.09.2011].

PROCESS FEATURES OF COUMARONE-INDENE-CARBAZOLE RESIN OBTAINING AS A MODIFIER OF ROAD PETROLEUM BITUMEN

Borbeyiyong Guri Isaiah, postgraduate student (Lviv Polytechnic National University)

Prsyazhnyi Yurii, associate professor (Lviv Polytechnic National University)

PyShyev Serhiy, professor (Lviv Polytechnic National University)

Conclusions are offered regarding laboratory experimental studies, which allowed to obtain coumarone-indene-carbazole resin from liquid coking products. This resin can be used as an effective adhesive additive to petroleum road bitumens.

Key words: *indene, coumarone, carbazole, resin, bitumen, adhesive additive.*

УДК 665.775.4

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ПРОЦЕС ХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ БІТУМІВ МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ

Демчук Ю.Я.¹, Гунька В.М.², Присяжний Ю.В.³, Гринчук Ю.М.⁴,
Сідун Ю.В.⁵, Братичак М.М.⁶

Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна

¹*Демчук Юрій Ярославович, доктор філософії (канд. техн. наук), ас. кафедри ХТНГ, e-mail: yuriy_demchuk@ukr.net*

²*Гунька Володимир Мирославович, канд. техн. наук, доц. кафедри ХТНГ, e-mail: vgunka@gmail.com*

³*Присяжний Юрій Володимирович, канд. техн. наук, доц. кафедри ХТНГ, e-mail: prysiazhnyi@ukr.net*

⁴*Гринчук Юрій Миколайович, канд. техн. наук, доц. кафедри ФАЗХ, e-mail: yura_gym@ukr.net*

⁵*Сідун Юрій Володимирович, канд. техн. наук, доц. кафедри АДМ, e-mail: sidunchuk@gmail.com*

⁶*Братичак Михайло Миколайович, доктор техн. наук, проф. кафедри ХТНГ, e-mail: mbratychak@gmail.com*

Попередніми дослідженнями було доведено, що малеїновий ангідрид (МА) є ефективним модифікатором дорожніх нафтових бітумів. Однак ще не вивчався вплив температури на процес хімічного модифікування бітумів МА. Встановлено, що проведення процесу при нижчих температурах приводить до одержання модифікованого бітуму з більшою теплостійкістю. Підвищення температури хімічного модифікування бітуму МА призводить до одержання бітумів з нижчою теплостійкістю. Це свідчить про те, що температура безпосередньо впливає на хімізм взаємодії між МА та компонентами бітуму.

Ключові слова: *малеїновий ангідрид, бітум, адгезія, старіння бітумів.*

Науковці Національного університету «Львівська політехніка» разом з науковими установами, лабораторіями та іншими профільними установами активно працюють над пошуком та створенням нових якісних дорожньо-будівельних матеріалів, а також підвищенням якості вже існуючих. Зокрема, кафедра ХТНГ НУ «Львівська політехніка» проводить експериментальні дослідження в цьому напрямку. Зокрема, це стосується малеїнового ангідриду (МА) як модифікатора дорожніх нафтових бітумів хімічної дії. Результати наукових праць [1-3] про хімічну взаємодію компонентів бітуму з малеїновим ангідридом свідчать про позитивний вплив цього модифікатора на якісні характеристики дорожнього бітуму.

Однак до сьогоднішнього моменту не вивчався вплив чинників на процес хімічного модифікування бітумів МА. У даній роботі висвітлено перший етап: вивчення впливу температури на процес хімічного модифікування бітумів МА. Вплив температури на модифікування бітуму малеїновим ангідридом наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Вплив температури на процес модифікування окисненого бітуму БНД 60/90¹

Позначення	Температура процесу, °С	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Пенетрація при 25 °С, 0,1·мм	Температура крихкості за Фраасом, °С	Зчеплення з поверхнею щебеню, балів	Інтервал пластичності, °С
БНД 60/90	–	46	71	-10,0	2,5	56
БОМА-1	110	59	35	-10,5	4,0	69,5
БОМА-2	130	60	27	-10,0	4,0	70,0
БОМА-3	150	53	35	-9,0	4,0	62,0
БОМА-4	170	52	32	-5,0	4,5	57,0
БОМА-5	190	55	33	-4,5	4,5	59,5

¹Умови модифікування: вміст МА – 2,0 % мас. на БНД 60/90; тривалість – 30 хв.

При низьких температурах модифікування (110–130 °С) спостерігається значне зростання температури розм'якшення – до 60 °С (табл. 1). При більших температурах модифікування (150–190 °С) одержуються бітуми із значно меншою теплостійкістю (температури розм'якшення 52–55 °С; табл. 1). Це вказує на те, що взаємодія малеїнового ангідриду із складовими компонентами окисненого бітуму за нижчих температур модифікування (110–130 °С) проходить за іншим хімізмом, в порівнянні із вищими температурами (150–190 °С).

Для порівняння теплостійкості модифікованих бітумів, які одержані при модифікуванні за 130 °С (БОМА-2) та 170 °С (БОМА-4) проводили прогрівання даних зразків за методом RTFOT. Температура прогрівання методом RTFOT становить 163 °С. Дослідження процесів технологічного старіння за методом RTFOT для бітумів модифікованих МА подано у табл. 2.

Таблиця 2

Досліджень процесів технологічного старіння за методом RTFOT для бітумів модифікованих МА

Показник	До моделювання процесу технологічного старіння методом RTFOT			Після моделювання процесу технологічного старіння методом RTFOT		
	БНД 60/90	БОМА-2	БОМА-4	БНД 60/90	БОМА-2	БОМА-4
1	2	3	4	5	6	7
Зміна маси після RTFOT, % мас.	–	–	–	0,03	0,23	0,55

1	2	3	4	5	6	7
Температура розм'якшення після технологічного старіння за методом RTFOT, °C	46,0	60,0	52	52,2	51,4	55,2
Пенетрація за температури 25 °C після технологічного старіння за методом RTFOT, 0,1 мм	71	27	32	55	38	35
ΔTP, °C	–	–	–	6,2	-7,6	3,2
Залишкова пенетрація за 25 °C, %	–	–	–	77,5	140,7	109,4

З даних наведених у таблиці 2 видно, що для зразка БОМА-2, який одержаний при модифікуванні малеїновим ангідридом за нижчої температури – 130 °C, в процесі прогрівання за методом RTFOT спостерігається його аномальна поведінка – відбувається зменшення теплостійкості (температура розм'якшення зменшується на 7,6 °C). Для порівняння для зразків БНД 60/90 і БОМА-4 температура розм'якшення збільшується на 6,2 та 3,2 °C, відповідно. Оскільки температура прогрівання методом RTFOT (163 °C) значно вища за температуру одержання БОМА-2 (130 °C), в процесі прогрівання відбувається руйнування структури із значним зменшенням теплостійкості даного зразка.

Отже, для одержання в'язучого матеріалу з більшою теплостійкістю процес модифікування бітуму МА варто проводити за порівняно низьких температур – до 130 °C, збільшення даної температури призводить до безповоротної деструкції утвореної структури.

Також варто врахувати те, що в подальшому для приготування асфальтобетонних сумішей ця температура також не повинна бути меншою 130 °C, що досить проблематично, оскільки більшість технологій приготування асфальтобетонних сумішей проходить за значно вищих температур. Отже, вибір температури процесу модифікування бітумів МА досить складний і вимагає ґрунтовного підходу.

Бібліографічний список

1. Herrington P. R. Rheological modification of bitumen with maleic anhydride and dicarboxylic acids / Herrington P. R., Wu Y., & Forbes M. C. // Fuel – 1999. – Vol. 78(1). – P. 101–110.
2. Kang Y. Reaction of asphalt and maleic anhydride: Kinetics and mechanism / Kang Y., Wang F., & Chen Z. // Chemical Engineering Journal – 2010. Vol. 164 (1). – P. 230–237.
3. Singh B. Polymer-modified bitumen of recycled LDPE and maleated bitumen / Singh B., Kumar L., Gupta M., & Chauhan G. S. // Journal of applied polymer science – 2013. Vol. 127 (1). – P. 67–78.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE PROCESS OF CHEMICAL MODIFICATION OF BITUMEN WITH MALEIC ANHYDRIDE

Demchuk Yuriy, teaching assistant (Lviv Polytechnic National University)
Gunka Volodymyr, associate professor (Lviv Polytechnic National University)
Prysiazhnyi Yurii, associate professor (Lviv Polytechnic National University)
Hrynychuk Yurii, associate professor (Lviv Polytechnic National University)
Sidun Iurii, associate professor (Lviv Polytechnic National University)
Bratychak Michael, professor (Lviv Polytechnic National University)

Previous studies have shown that maleic anhydride (MA) is an effective modifier of road petroleum bitumen. However, the effect of temperature on the process of chemical modification of bitumen MA has not yet been studied. It is established that carrying out the process at lower temperatures leads to the production of modified bitumen with greater heat resistance. Increasing the temperature of chemical modification of bitumen MA leads to bitumen with lower heat resistance. This suggests that temperature directly affects the chemistry of the interaction between MA and bitumen components.

Key words: maleic anhydride, bitumen, adhesion, aging of bitumen.

УДК 665.637.8

ДОСЛІДЖЕННЯ ГУМАТУ КАЛІЮ В ЯКОСТІ ІНГІБІТОРУ СТАРІННЯ НАФТОВИХ БІТУМІВ

Донченко М.І.¹, Гринишин О.Б.², Хлібишин Ю.Я.³

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

¹ Донченко Мирослава Ігорівна, аспірант, e-mail: m.i.donchenko@gmail.com

² Гринишин Олег Богданович, док. техн. наук, проф., завідувач кафедри ХТНГ, e-mail: ogrynyshyn@ukr.net

³ Хлібишин Юрій Ярославович, канд. техн. наук, доц. кафедри ТОП, e-mail: yurii.y.khlibyshyn@lpnu.ua

Проведено дослідження щодо вивчення впливу гумату калію на процеси технологічного старіння, які протікають в окиснених бітумах. Досліджувані зразки були отримані в результаті модифікування в'язучого протягом 2-ох годин та за температури 150°C. Після визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря отриманих зразків було встановлено, що гумат калію можна використовувати як ефективний інгібітор старіння нафтових бітумів. Рекомендована концентрація добавки складає 5% мас.

Ключові слова: технологічне старіння бітуму, окиснений бітум, дорожнє покриття, інгібітори, опір до твердіння.

Як відомо на сьогодні, гумат калію – це сіль гумінової кислоти, що в залежності від вихідної сировини може бути вилучена з торфу, бурого вугілля чи леонардиту за допомогою слабого водного розчину лугу. Власне, від типу сировини залежить вміст гумату калію у вихідній продукції. Так, його вміст у бурому вугіллі становить не більше 25%, в торфі – від 20 до 70% та в леонардиті, де вміст гумату є найвищим, може досягати більше 80% [1]. Основною сферою застосування відповідної сполуки на даний час є сільське

господарство, де гумат калію використовують у якості високоефективного стимулятора росту рослин. Водночас активно використовують добавку і як пластифікатор при виробництві цементних розчинів; при бурінні свердловин та навіть як сировину при виготовленні певних видів лікарств [2]. Зважаючи на широкий спектр властивостей, якими володіє дана хімічна речовина, було прийнято рішення дослідити гумат калію в якості інгібітору старіння бітуму. Враховуючи, що найбільш інтенсивно бітум втрачає свої в'язучі властивості на стадії виготовлення продукції, основну увагу було зосереджено саме на його технологічному старінні.

Для дослідження впливу гумату калію на окиснений бітум добавляли 3% та 5% сполуки з подальшим визначенням показників та опору до твердіння під впливом теплоти та повітря. Отримані результати були наступними: глибина проникності голки за температури 25°C склала 61 та 63·0.1 мм. для 3-ох та 5-ти % гумату калію в модифікованому бітумі. Температура розм'якшеності за «кільцем» та «кулею» дорівнювала 50,0 та 47,8°C відповідно. Дуктильність за температури 25°C становила 59 та 74 см. Еластичність одержаних зразків знаходилась на позначці 22,5% - для 3-ох% добавки та 15,0% при додаванні 5-ти% гумату калію до бітуму. Отримані в такий спосіб вихідні характеристики вказують на достатню твердість та розтяжність вихідних зразків, в той час як теплостійкість та еластичність є доволі низькими та потребують введення додаткових компонентів до суміші.

Дані, отримані в результаті прогріття за методом RTFOT були дещо незадовільними для зразка із 3-ма% гумату калію – на невисокому рівні знаходилась залишкова пенетрація, що склала 70,5% замість необхідних 75%, проте для зразка із додаванням 5-ти% сполуки, вона вже склала 86,9%. Зміна температури розм'якшеності після прогріття другого зразка становила 2,4°C, а зміна маси після прогріття 0,215%. Отримані результати для зразка, отриманого при додаванні 5% гумату калію знаходяться в межах необхідних вимог та вказують на дуже хороший вплив сполуки на процеси, що протікають під час старіння [3]. Водночас необхідними є подальші доопрацювання складу в'язучого для отримання бітуму із задовільними вихідними характеристиками.

Бібліографічний список

- 1 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%83%D0%BC%D0%B0%D1%82_%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D1%96%D1%8E
2. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%83%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B8>
3. Донченко М.І. Особливості старіння окисненого нафтового бітуму марки БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта». / Донченко М.І., Гринишин О.Б., Кочубей В.В., Хлібишин Ю.Я. // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2020. – Vol.3, No.1. – P. 83-89.

INVESTIGATION OF POTASSIUM HUMATE AS AN INHIBITOR OF OIL BITUMEN AGING

Donchenko M.I., Postgraduate Student, Grynshyn O.B., Doctor of Technical Sciences, Khlibyshyn Yu. Ya., Candidate of Technical Sciences (Ph. D.)

The research was conducted to study the effect of potassium humate on the processes of technological aging occurring in oxidized bitumen. The test samples were obtained by modifying the binder within 2 hours and at the temperature of 150°C. After determining the resistance to hardening under the influence of heat and air, it was found that potassium humate can be used as an effective inhibitor of the aging of petroleum bitumen. The recommended concentration of the additive is 5% of the mass.

Keywords: *technological aging of bitumen, oxidized bitumen, pavement, inhibitors, resistance to hardening.*

УДК 665.637.8

ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ ГУДРОНУ З ВАЖКИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ЗАЛИШКІВ

Карножицький П.В.¹, Сіробаба М.О.², Терновська А.С.³, Білець Д.Ю.⁴

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

¹*Карножицький Павло Володимирович, канд. техн. наук, доцент кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» НТУ «ХПІ» e-mail: lab.vtii@gmail.com*

²*Сіробаба Мирон Олександрович, студент групи ХТ-318 каф. ТПНГтаТП, e-mail myron.serobaba2506@gmail.com*

³*Терновська Анастасія Сергіївна, студентка групи ХТ-318 каф. ТПНГтаТП, e-mail anastasia27ternovskaya@gmail.com*

⁴*Білець Дар'я Юрїївна, доцент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, кандидат технічних наук, професор, e-mail: dariabilets@gmail.com*

У роботі показано вивчення процесу отримання гудрону в важких вуглеводневих залишках. Проведено вхідні аналізи відібраних зразків нафти. Шляхом дистиляції під тиском нижче атмосферного отримані зразки гудронів.

Ключові слова: *нафта, гудрон, дистиляція, кінець кипіння.*

Асфальтне покриття доріг, це те без чого не можна уявити сьогоденні міста. У будь-які часи будівництво доріг є важливим питанням, чи то відбудова міста, чи то є його розширення. Якщо прийняти як факт, що людство прискорює темпи урбанізації невблаганно, проблема бітуму є невідкладною. «Нафта – це кров у судинах урбанізованого суспільства» - пише у своїй книзі відомий автор з нафтової та газової промисловості Деніел Єрґін. Із думкою містера Єрґіна не можна не погодитись, адже нафтова високотемпературна фракція і є сировиною для отримання бітуму.

Гудрон – фракція, що має температури википання 450-600°C. Якщо при переробці нафти маємо кубовий залишок – мазут, то при переробці мазуту кубовим залишком є гудрон. Тема нашої роботи є вивчення процесу отримання гудрону з важких вуглеводневих залишків.

Для вивчення згідно стандартних методів [1–4] було обрано три види нафтової сировини, які надалі у роботі будуть мати назви О-1, S-1 та К-1. У таблиці 1 наведені дані щодо сировини.

Характеристика дослідної нафтової сировини

№ п/п	Назва зразка	Густина, г/см ³	Куб, %	Мех.дом., %
1	О-1	0.835	17	0.3%
2	S-1	0.812	13	0.05%
3	K-1	0.860	21	1%

Перегонкою під тиском 8-12 мм.рт.ст. із достатньої кількості кубових залишків зразків сировини були отримані гудрони.

Зразок О-1 вдалося перегнати до температури 515°C кубовий залишок, тобто гудрон О-1, отримано в кількості 10% об'єму первинної сировини.

Зразок S-1 вдалося перегнати до температури 530°C кубовий залишок, тобто гудрон S-1, отримано в кількості 6% об'єму первинної сировини.

Зразок K-1 вдалося перегнати до температури 545°C кубовий залишок, тобто гудрон K-1, отримано в кількості 15% об'єму первинної сировини.

Протягом дослідження були використані різні нормативні документи міжнародного рівня, вивчені методики проведення фізико-хімічних досліджень. Проаналізовано три види нафти щодо виходу гудронової фракції, опрацьовано аспекти процесу отримання гудрону з важких вуглеводневих залишків.

Бібліографічний список

1. ASTM D 1160 Vacuum distillation apparatus for the distillation of petroleum products and biodiesel.
2. ГОСТ 2177-99 Нафтопродукти. Методи визначення фракційного складую.
3. ГОСТ 3900-85 Нафта та нафтопродукти. Методи визначення густини
4. ГОСТ 6370-83 Нафта, нафтопродукти та присадки. Методи визначення механічних домішок.

THE PROCESS OF GETTING TAR FROM HEAVY HYDROCARBON RESIDUES

Karnozchitsky P.V., Sirobaba M.O., Ternovska A.S., Bilets D.Yu.

The process of getting tar from heavy hydrocarbon residues is showing in this work. Start analyses of selected oil samples were performed. Tar samples were got by distillation under reduced pressure.

Key words: oil, tar, distillation, boiling point.

УДК 665.775.4

**ЗАСТОСУВАННЯ СМОЛИ ПРОЛІЗУ ВІДХОДІВ
ДЕРЕВООБРОБКИ ЯК ДОБАВОК ДО ДОРОЖНЬОГО НАФТОВОГО
БІТУМУ**

Липко Ю.В.¹, Пиш'єв С.В.², Мірошніченко Д.В.³, Лихоманов М.В.⁴

Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна

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

ТДВ «Перечинський лісохімічний комбінат», 89200, Перечин, Закарпатська обл., вул. Ужанська, 25, Україна

¹Липко Юрій Васильович, аспірант, кафедра хімічної технології переробки нафти і газу (ХТНГ), lypko.yu.v@ukr.net

²Пиш'єв Сергій Вікторович, доктор техн. наук, проф. кафедри ХТНГ, docent_s@ukr.net

³Мірошніченко Денис Вікторович, доктор техн. наук, проф. кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива, dvmir79@gmail.com

⁴Лихоманов Микита Вікторович, менеджер у сфері досліджень та розробок, ТДВ «Перечинський лісохімічний комбінат», chemicalretort@gmail.com

Методом термохімічного перетворення важкої смоли піролізу відходів деревообробки були одержані залишки з підвищеними температурами розм'якшення (пек). Проведено модифікування дорожнього нафтового бітуму БНД 60/90 смолою і отриманими продуктами. Досліджено можливість застосування важких смол піролізу деревини та пеків, одержаних з неї, як адгезійних добавок до дорожніх нафтових бітумів.

Ключові слова: модифікований бітум, адгезія, піроліз, смола піролізу.

Основними причинами руйнування дорожніх покриттів є збільшення інтенсивності дорожнього руху, зростання обсягів великовантажних перевезень, маси автомобілів, осьового навантаження разом із впливом на дорожню конструкцію погодно-кліматичних факторів. На сьогодні близько 85 % світового використання бітумів припадає на дорожню галузь [1]. Проте, при застосуванні дорожніх бітумів виникає ряд проблем, основна – недостатньо високі адгезійні властивості. Одним із методів покращення властивостей бітуму є добавляння модифікаторів. Однак, використання модифікаторів обмежується внаслідок значної їх вартості.

У цій роботі описано пошукові дослідження стосовно можливості використання важкої смоли піролізу відходів обробки деревини як додатку до дорожніх бітумів (модифікатора алгезійних властивостей). Дана смола була отримана на ТДВ «Перечинський лісохімічний комбінат». При піролізі відходів деревообробки було отримано піролізні смоли, гази піролізу та деревне вугілля. Умови піролізу: температура 450–600 °С, тривалість проведення процесу – 18 годин. Смоли піролізу деревини були зібрані та відстояні більше 14 діб, далі розшаровані на водорозчинні компоненти та важку смолу, яка була об'єктом хімічних перетворень.

Для збільшення температури розм'якшення важку смолу піддавали термохімічним перетворенням, внаслідок чого було отримано твердий залишок – пек. Умови отримання вказані у табл. 1.

Таблиця 1

Умови отримання ПЕКУ

Назва продукту	Умови отримання (термомобробки):	Вихід продукту, % на сировину (важка смола)
1	2	3
Пек-1	2 години при 210–230 °С, зі зворотним холодильником; 1 годину при 280–300 °С, з відгоном рідкої частини суміші.	60,64

1	2	3
Пек-2	2 години при 210–230 °С, зі зворотним холодильником; 2 години при 280–300 °С, з відгоном летючої частини суміші.	50,31

Надалі одержані зразки додавали в окиснений нафтовий бітум БНД 60/90 у кількості 1,0 % мас. за температури 170 °С, тривалість перемішування становила 60 хв.

Адгезійні характеристики вихідного бітуму та бітумів модифікованих важкою смолою та пеками наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Адгезійні властивості вихідного окисненого та модифікованого бітумів

Бітумне в'язуче	Адгезія з поверхнею скла, %
БНД 60/90	54,1
БНД 60/90 + важка смола	95,1
БНД 60/90 + пек-1	81,1
БНД 60/90 + пек-2	74,9
Вимоги до БНДА 60/90 відповідно [2]	≥ 75

На основі даних табл. 2 можна стверджувати, що введення в склад бітуму 1 % мас. продуктів деревообробки приводить до збільшення адгезійних властивостей модифікованих бітумів. Варто відзначити, що введення в склад бітуму важкої смоли піролізу сприяє кращій адгезії модифікованого бітуму з поверхнею скла у порівнянні з додаванням пеків (95,1 % проти 81,1 % при модифікуванні пеком-1 та 74,9 % при модифікуванні пеком-2). Резюмуючи вищенаведене можна зробити висновок, що продукти деревообробки проявляють хороші зчеплювальні властивості зі склом, і отримані бітуми відповідають вимогам до марки БНДА 60/90 згідно [2].

У подальших дослідженнях планується визначити оптимальний вміст додатків до бітуму та їх вплив на його термостійкість, пластичність та інші експлуатаційні показники.

Бібліографічний список

1. Jiqing Zhu. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges / Jiqing Zhu, Björn Birgisson, Niki Kringos // European Polymer Journal. – 2014. – Vol. 54. – P. 18-38.
2. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови : СОУ 45.2-00018112-067:2011. – [Чинний від 2011-07-19]. – К. :Держстандарт України, 2011. – 17 с. – (Національний стандарт України).

THE USE OF WOOD WASTE AS AN ADHESIVE ADDITIVE TO ROAD PETROLEUM BITUMEN

Lypko Yu.V., postgraduate Sciences (Lviv Polytechnic National University)
Pyshyev S.V., Doctor of Technical Sciences Sciences (Lviv Polytechnic National University)

Miroshnichenko D. V., Doctor of Technical Sciences Sciences (National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»)
Lykhomanov M. V., R&D manager, Perechin Timber and Chemical Plant

Residues with elevated softening temperatures (pitch) were obtained by thermochemical conversion of heavy resin pyrolysis resin from woodworking waste. Modification of road petroleum bitumen BND 60/90 with resin and obtained products was carried out. The possibility of using heavy pyrolysis resins of wood and pitch obtained from it as adhesives to road petroleum bitumens has been investigated.

Key words: *modified bitumen, adhesion, pyrolysis, pyrolysis resin*

УДК 620.193.01

ВАЛИВ ПОЛІМЕРНОЇ ДОБАВКИ НА ПРОЦЕС «СТАРІННЯ» АСФАЛЬТОБЕТОННОЇ СУМІШІ

Мардупенко О.О.¹, Сінкевич І.В.²

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

¹*Мардупенко Олексій Олександрович аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива. e-mail: alekseym93@ukr.net*

²*Сінкевич Ірина Валеріївна професор кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива. e-mail: ivsaaam@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.*

Процес старіння асфальтобетонної суміші це сукупність процесів, які протікають при термічному окисненні вуглеводневих сполук, які входять до їх складу.

В технічній літературі, існує ряд робіт автори яких, вважають, що ефективною мірою по запобіганню процесам старіння асфальтобетонної суміші є комплексне фізико-хімічне регулювання їх макро-, мезо- і мікроструктури структури і властивостей, активації молекул, що призведе до інтенсифікації процесу взаємодії на поверхні розділу фаз «органічне в'язучий матеріал - мінеральний матеріал», шляхом додавання полімерної добавки [1-3].

Полімерна добавка дозволить отримати міцну асфальтобетонну суміш з високими адгезійно-когезійними властивостями та меншою водонепроникністю.

Наявність полімеру закриває пори та порожнечі у асфальтобетоні, тим самим, перешкоджаючи молекулярній фільтрації низькомолекулярних компонентів полімервмісного бітумного матеріалу (олив та смол), запобігаючи синерезису полімервмісного бітумного матеріалу та підвищенню жорсткості його коагуляції. Також, це буде сприяти збільшенню енергії активації термоокислювальних процесів, під дією різних факторів, що у остаточному підсумку, значно уповільнює процес «старіння» асфальтобетонної суміші.

Найбільш раціональною сировиною для додавання полімерних добавок є вуглеводневий матеріал третього структурного типу («золь-гель» або «гель-золь») в якому, при певній концентрації полімерної добавки X, що знаходиться у раціональній області значень, утворюється самостійна просторова полімерна сітка, міцність якої буде визначатися кількістю вузлів і енергією взаємодії в них, а еластичність кінетичної гнучкістю ланцюгів між вузлами сітки.

Асфальтобетонна суміш на базі полімервмісного бітумного матеріалу, у порівнянні з сумішами на базі класичних окиснених нафтових вуглеводневих матеріалів, володіють більш високим ущільненням, що пов'язане з більш розвинених адсорбційно-сольватованих шарів на поверхні мінеральних матеріалів.

Полімер, що знаходиться у полімервмісному бітумному матеріалі здатен набухати, при цьому він здатний сорбувати значну частину оливи і смол дисперсійного середовища, тим самим сповільнюючи інтенсивність випаровування і виборчої дифузії низькомолекулярних вуглеводнів всередину поверхні мінеральних матеріалів. Також, буде спостерігатися збільшення енергії активації реакції поліконденсації груп речовин складових полімервмісного бітумного матеріалу. Сукупність цих процесів, у остаточному підсумку, призведе до значного уповільнення старіння покриттів автомобільних доріг, побудованих з асфальтобетонної суміші.

Запропоновано, замість наведених полімерних добавок, використовувати тверді побутові відходи, представлені подрібненими поліпропіленом (ПП) та пінополістиролом (ППС). Такий підхід, по-перше, дозволить знизити собівартість полімервмісного бітумного матеріалу при одночасному підвищенні рівня його експлуатаційних властивостей, по-друге – знизити екологічне навантаження на навколишнє середовище.

Бібліографічний список

- 1 Руденская И.М. Состав, структура и физико-механические свойства нефтяных дорожных битумов / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – Вестник ХНАДУ. – 2017. - Вып. 79. – С. 17-21.
2. Золотарев В.А. Дорожные битумные вяжущие и асфальтобетоны: в 2 ч. Ч.1: Дорожные битумные вяжущие: учебник / В. А. Золотарев. – Х.: ХНАДУ, 2014. – 180 с.
- 3 Domínguez F.J.N. The use of waste polymers to modify bitumen / F.J.N. Domínguez, M. García-Morales // Polymer Modified Bitumen 2011. Pp. 98–135.

OBTAINING POLYMER-CONTAINING BITUMEN

Mardupenko Olexii Post-graduate student of the Department of Technology for the processing of oil, gas and solid fuels. National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

Sinkevich Irina professor of the Department of Technology for the processing of oil, gas and solid fuels. National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

The protective properties of petroleum products obtained with the use of secondary raw materials, in particular polymer-containing bitumen, which are intended to be used as analogues to petroleum products obtained from classical petroleum raw materials, have been carried out.

Keywords: oil sludge, polymer, composition, bitumen, corrosion.

ДІЕЛЬКОМЕТРИЧНИЙ КОНТРОЛЬ РОБОТИ УСТАНОВКИ КОМПАУНДУВАННЯ АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ

Набіль Абдель Сатер¹, Григоров А.Б.²

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

¹*Набіль Абдель Сатер, аспірант кафедри ТПНГтаТП, e-mail:
nabil.abdelsater@outlook.com*

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

Запропоновано систему дієлькометричного контролю роботи установки компаундування товарних автомобільних бензинів марок А-80, А-92, А-95 та А-98. Дана система дозволить здійснювати оперативний контроль технологічного процесу компаундування, корегувати склад товарних автомобільних бензинів, тим самим формуючі їх експлуатаційні властивості.

Ключові слова: *бензини, система контролю, діелектрична проникність, присадки, компаундування.*

Сучасні моторні палива виробляються у відповідності до розроблених рецептур та представляють собою суміш компонентів, отриманих технологіями первинної переробки нафтової сировини, вторинними термokatалітичними процесами та присадками різного функціонального призначення. В їх складі, зазвичай міститься понад 200 індивідуальних вуглеводнів різної будови, вміст яких, а також їх взаємодія між собою та визначають властивості палива. В умовах НПЗ моторні палива отримують з використанням системи автоматичного компаундування, що є завершальною технологічною стадією виробництва товарних палив. Під час компаундування строго контролюється співвідношення компонентів (їх концентрація), що змішуються та якість товарного палива, що отримується в результаті цієї операції.

На сьогоднішній день, контроль за технологічним процесом компаундування здійснюється на підставі результатів лабораторного аналізу в центральній заводській лабораторії (ЦЗЛ) проб, що відібрані у відповідних місцях установки. Зазначимо, що лабораторний контроль включає визначення ряду (від 3 до 5) стандартизованих показників якості, які характеризують властивості одержаного палива. На нашу думку, така система є застарілою і не відповідає сучасним тенденціям щодо підвищення ефективності експлуатації установок та технологічного обладнання підприємств нафтопереробної галузі України.

Глобальні зміни в цій галузі повинні здійснюватися в напрямку розробки та впровадження сучасних систем оперативного контролю технологічного процесу, які базуються на отриманні оперативної інформації. Таку інформацію отримують при використанні у системі аналізаторів якості (датчиків), які

розташовані на основних матеріальних потоках [1]. А на підставі цієї інформації негайно вносяться корективи у процес компаундування палива.

До числа позитивних факторів при використанні системи автоматичного контролю роботи установок компаундування моторних палив можна віднести:

- 1) покращенням якості товарної продукції;
- 2) запобіганням випуску некондиційного продукту;
- 3) скороченням витрат на лабораторний аналітичний контроль;
- 4) можливість оперативної корекції дозованого вводу компонентів і присадок.

Зрозуміло, що забезпечити ці фактори можливо, лише використовуючи для оцінки якості продукту, замість або в доповненні до сукупності стандартизованих показників (густини, стійкості до детонації, тиску насичених парів, фракційного складу тощо) єдиний інтегральний показник відносної діелектричної проникності (ϵ). Тоді, схема компаундування, що дозволяє отримати товарний автомобільний бензин марок А-80, А-92, А-95 та А-98 матиме вигляд, представлений на рис. 1.

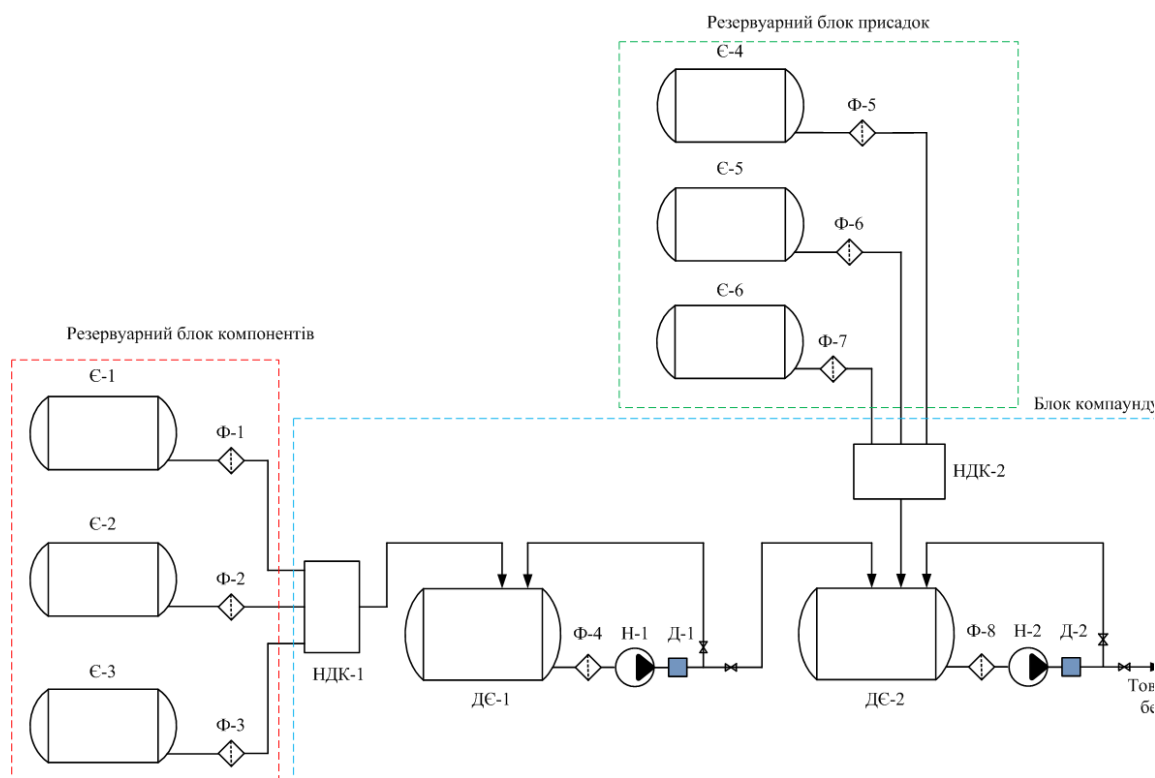


Рис. 1. Схема установки автоматичного компаундування автомобільних бензинів

Установка компаундування автомобільних бензинів розташовується на спеціальному виробничому майданчику, який має огорожу по периметру та складається із трьох блоків (резервуарний блок компонентів, резервуарний блок

присадок та блок компаундування), операторної, програмного забезпечення, силового щита, контрольно-вимірювальних приладів.

Резервуарний блок компонентів та присадок складаються з резервуарів (РГС або РВС), сітчастих фільтрів, технологічних трубопроводів. Безпосередньо блок компаундування представлений насосно-дозуючими комплексами, сітчастими фільтрами, насосами, датчиками контролю та трубопроводами.

Функціонування установки здійснюється наступним чином: основні компоненти з ємкостей Є-1, Є-2, Є-3 проходять крізь сітчасті фільтри Ф-1, Ф-2, Ф-3, де відчищаються від механічних домішок та насосно-дозувальним комплексом НДК-1 подаються до диспергатора ДЕ-1. Дозування компонентів відбувається автоматично в суворій відповідності до розробленої рецептури за масою або об'ємом. В ДЕ-1 відбувається компаундування (змішування) базових компонентів. Далі суміш насосом Н-1 прокачується крізь фільтр Ф-4 та ємнісний датчик Д-1. В датчику Д-1 для зменшення величини похибки вимірювання $\Delta X(\epsilon)$ використовується термокомпенсація.

Контроль діелектричної проникності для отриманої суміші ($\epsilon_{\text{сум}}$) здійснюється за рівнянням наступного вигляду

$$\epsilon_{\text{сум}} \approx \epsilon_{\text{ст}} \pm \Delta X \quad (1)$$

де $\epsilon_{\text{ст}}$ – стандартне значення, визначене для суміші певного складу.

При не виконанні рівняння (1) суміш за допомогою вентилів та засувок по технологічному трубопроводу повертається до ДЕ-1. При цьому, автоматично відбувається корекція по дозованому вводу до суміші, яка знаходиться в ДЕ-1 основних компонентів

При виконанні рівняння (1) суміш далі поступає до диспергатору ДЕ-2, де відбувається змішування суміші базових компонентів з присадками, що подаються НДК2 з ємностей Є-4, Є-5, Є-6 крізь фільтри Ф-5, Ф-6, Ф-7. Далі суміш компонентів з присадками – товарний автомобільний бензин прокачується насосом Н-2 крізь фільтр Ф-8 та датчик готового продукту Д-2.

Принцип дії датчика Д-2 аналогічний до принципу дії датчику Д-1.

Якщо не виконується рівняння (1) автомобільний бензин за допомогою вентилів та засувок по технологічному трубопроводу повертається до ДЕ-2. При цьому, автоматично відбувається корекція по дозованому вводу до суміші, яка знаходиться в ДЕ-2 присадок.

У випадку, коли рівняння (1) виконується, товарний автомобільний бензин виводиться з установки до складу готової продукції або до зливо-наливної естакади.

Таким чином, запропонована система діелькометричного контролю роботи установки компаундування товарних автомобільних бензинів, дозволить здійснювати оперативний контроль технологічного процесу компаундування,

корегувати склад товарних автомобільних бензинів, тим самим формуючи їх експлуатаційні властивості.

Бібліографічний список

1. Астапов В.Н. Аналитический обзор электрофизических характеристик углеводородных жидкостей и применение их в информационно-измерительных системах для контроля качества топлив / В.Н. Астапов // Научное обозрение. Технические науки. – 2016. – № 5. – С. 5-27.

DIELECTRIC CONTROL OF THE GASOLINE COMPOUNDING PLANT

Nabil Abdel Sater, postgraduate student, (NTU "KhPI")
Grigorov A.B., doctor of technical sciences, associate professor, (NTU "KhPI")

The system of dielectric control of work of installation of compounding of commodity motor gasoline's of the A-80, A-92, A-95 and A-98 brands is offered. This system will allow for operational control of the technological process of compounding, adjust the composition of commercial gasoline, thereby forming their performance properties.

Key words: gasoline's, control system, dielectric constant, additives, compounding

УДК 54.01/.08

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНО-ГРУПОВОГО СКЛАДУ РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ВЖИВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН ЗА ДОПОМОГОЮ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Пиш'єв С.В.¹, Липко Ю.В.², Присяжний Ю.В.³, Полюжин І.П.⁴, Хом'як С.В.⁵

Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна

¹Пиш'єв Сергій Вікторович, доктор техн. наук, проф. кафедри ХТНГ, gajva@polynet.lviv.ua

²Липко Юрій Васильович, аспірант, кафедра хімічної технології переробки нафти і газу (ХТНГ), lypko.yu.v@ukr.net

³Присяжний Юрій Володимирович, канд. техн. наук, доц. кафедри ХТНГ, prysiazhnyi@ukr.net

⁴Полюжин Ігор Петрович, канд. техн. наук, доц. кафедри ФАЗХ, igor_polyuzhyn@ukr.net

⁵Хом'як Семен Володимирович канд. хім. наук, асист. кафедри ТБСНБ, semkhom@ukr.net

Здійснено аналіз рідких продуктів піролізу, одержаних з автомобільних шин в нафтохімічній промисловості. За допомогою інфрачервоної спектроскопії встановлено, що основними компонентами рідких продуктів піролізу автомобільних шин та легких бензинових фракцій, отриманих з них, є ароматичні вуглеводні.

Ключові слова: автомобільні шини, піроліз, рідкі продукти піролізу, інфрачервона спектроскопія.

За даними Європейської асоціації виробників шин та гуми (ETRMA - European Tyre and Rubber Manufacturers Association) [1], використаних автомобільних шин, які були зібрані в 2018 році в країнах Європейського Союзу (EU), становить 3,57 млн. тонн, що порівняно з 2017 роком –3,42 млн. тонн., що свідчить про збільшення відпрацьованих шин.

На сьогодні існує декілька напрямків використання відпрацьованих шин, а саме використання їх як паливо або інші варіанти рекуперації енергії[2], подрібнення їх у гумову крихту, яку використовують у технології виробництва бітумів[3], створення на їх основі прогумованих підлог для спортивних майданчиків, тротуарних плит, шумових бар'єрів, покрівельних матеріалів, тощо [4].

Водночас, вагомою альтернативою спалюванню шин можуть бути процеси їх термічної деструкції, зокрема піролізу [5].

При піролізі відпрацьованих шин отримують газ, рідку фракцію та технічний вуглець. На склад рідких продуктів піролізу вживаних автомобільних шин (РППВАШ) суттєво впливають умови процесу, зокрема температура та швидкість її зміни, тривалість, розмір подрібнених частинок сировини тощо.

Проте з ряду технічних причин використовувати РППВАШ у якості товарних палив доволі проблематично без їх суттєвої переробки. Особливо це стосується бензинових фракції, які можуть містити ряд ненасичених та сірчистих сполук.

Об'єктом дослідження була фракція з температурою кипіння в межах п.к.-140°C, яку відігнали від РППВАШ.

Для порівняння структурно-групового складу бензинових фракцій і вихідних продуктів піролізу здійснено порівняння ІЧ-спектрів фр. п.к.- 140 °С та РППВАШ, які подано у табл. 1 та на рис. 1.

Таблиця 1

Порівняння структурно-групового складу бензинових фракцій і вихідних продуктів піролізу

№ піку	Зразок				Функціональна група	Типи коливань
	п.к.-140 °С		РППВАШ			
	Діапазон, см ⁻¹	A, au*	Діапазон, см ⁻¹	A, au*		
1.	3032	0,471	3024	0,399	Ar	δ (C-H) за межами зони ароматичного кільця (переважно в присутності алкільних замісників)
2.	2928	1,290	2920	1,220	-C-H (CH ₃) -C-H(CH ₂)	δ (CH ₃) валентні (антисиметричні) δ (CH ₂) валентні (антисиметричні)
3.	2728	0,086	2728	0,105	R ₂ NH ₂ ⁺ R ₃ NH ⁺	
4.	1600	0,206	1608	0,270	Ar	δ (C=C) ароматичне кільце
5.	1448	0,722	1448	0,746	Ar	ν (C=C) в бензольному кільці
6.	1376	0,510	1376	0,490	-C-H (CH ₃)	δ (CH ₃) деформаційні коливання симетричні
7.	1216	0,134	1264	0,155	S=O	δ (S) валентні

Обидва досліджувані ІЧ-спектри досить схожі і вказують на наявність насичених, ароматичних та невелику кількість гетероатомних структур в продуктах піролізу вживаних шин. На основі порівняння двох ІЧ-спектрів можна стверджувати, що легші фракції містять більше насичених структур

(піки №№ 2 і 6, див табл. 1). В той же час, ароматичні та гетероатомні структури більшою мірою зосереджуються у важчих фракціях (піки №№ 1, 3-5, 7).

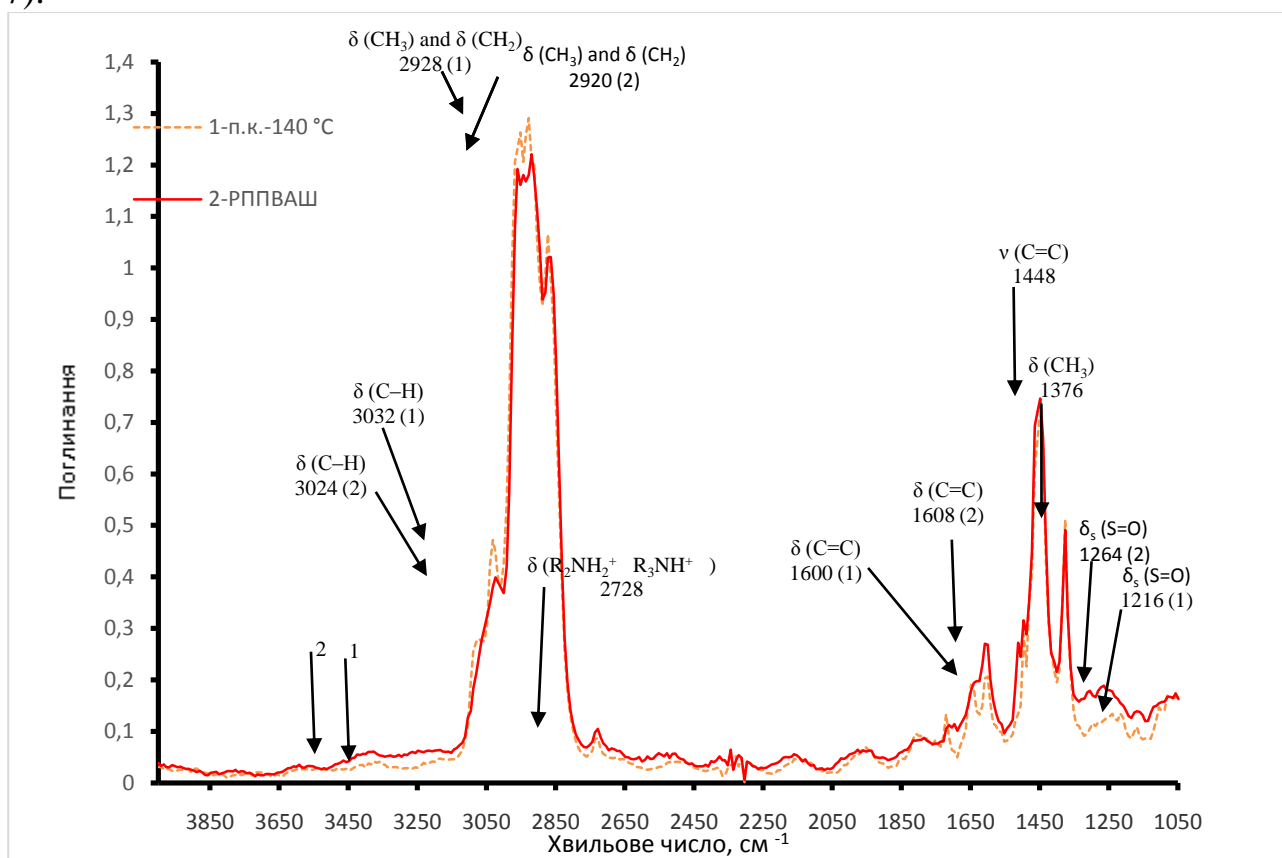


Рис. 1. ІЧ-спектри фракцій п.к.-140 °С і РРПВАШ

Висновок.

1. Як видно з отриманих даних, у фракції п.к.-140 °С більшість ідентифікованих функціональних груп є ароматичні, а також є наявність груп $R_2NH_2^+$ R_3NH^+ і $S=O$. Враховуючи це та порівняно високий вміст ненасичених функціональних груп, не рекомендується застосовувати досліджувану фракцію, отриману з рідких продуктів піролізу шин, як компонент товарних бензинів, першочергово, зважаючи на екологічні вимоги нормативних документів [6] до товарних бензинів стосовно допустимого вмісту в них бензолу та ароматичних сполук.

2. Дані фракції можна застосовувати у якості компонентів бензинів тільки після вилучення ароматичних і ненасичених сполук, що й буде метою подальших досліджень.

Бібліографічний список

1. ETRMA, 2011. End of Life Tyres: A Valuable Resource with Growing Potential-
<https://www.etrma.org/>
2. Fernández, A. et al. (2012). *Journal of Hazardous Materials*, 203-204, 236–243.
3. Berruoco, C. et al. (2005). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74(1-2), 245–253.
4. Oledzka, E. et al. (2006). *Polimery*, 51(06), 407–414.
5. Sienkiewicz, M. et al. (2012). *Waste Management*, 32(10), 1742–1751.

6. ДСТУ 7687:2015 Бензини автомобільні Євро. Технічні умови

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL AND GROUP COMPOSITION OF LIQUID PYROLYSIS PRODUCTS OF USED CAR TIRES USING INFRARED SPECTROSCOPY

Pyshyev S.V., Doctor of Technical Sciences, Yu.V. Lypko, postgraduate, Prysiazhnyi Yu.V., PhD of Technical Sciences, I.P. Poliuzhyn, PhD of Technical Sciences, Khomyak S.V., PhD of Chemical Sciences (Lviv Polytechnic National University)

The analysis of liquid pyrolysis products obtained from car tires in the petrochemical industry is carried out. Using infrared spectroscopy, it was found that the main components of liquid pyrolysis products of car tires and light gasoline fractions derived from them are aromatic hydrocarbons.

Keywords: car tires, pyrolysis, liquid pyrolysis products, infrared spectroscopy.

УДК:665.6; 665.664

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗМІНИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАПІВСИНТЕТИЧНОЇ МОТОРНОЇ ОЛИВИ ELF EVOLUTION 700 STI ДЛЯ БЕНЗИНОВИХ ДВИГУНІВ ПІСЛЯ ВИКОРИСТАННЯ У ЛЕГКОВОМУ АВТОМОБІЛІ

Прокоп Р.І.¹, Гринишин О.Б.², Червінський Т.І.³

Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна

¹ Прокоп Роман Іванович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: romekprokop@gmail.com

² Гринишин Олег Боданович, доктор 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: chervinskijt@gmail.com

У роботі описано отримані результати проведених досліджень з вивчення зміни експлуатаційних властивостей свіжої та відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI для бензинових двигунів легкових автомобілів. Вивчено зміну фізико-хімічних властивостей свіжої та відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи до і після її використання у бензиновому двигуні.

Ключові слова: напівсинтетична моторна олива, відпрацьована олива, старіння оливи.

На сьогоднішній день, у час стрімкого розвитку, оновлення й вдосконалення багатьох галузей народного господарства все більш вагомим повстає завдання щодо створення й вдосконалення змащувальних середовищ із високим ступенем біологічного розкладу у довкіллі. Одним з напрямків створення безпечних для довкілля змащувальних середовищ є створення нових та вдосконалення існуючих рецептур напівсинтетичних та синтетичних моторних

олив з довготривалим терміном використання та внесенням до їх складу різноманітних синтетичних й полімерних матеріалів.

Підчас експлуатації у ДВЗ моторні оливи зазнають істотних змін: обводнення, забруднення механічними домішками та незгорілим паливом, зміни хімічного складу тощо. До складу відпрацьованих моторних олив входять забруднення, продукти розкладу присадок, важкі метали, кислоти, продукти термічного розкладу працюючої у ДВЗ оливи, продукти різних хімічних перетворень вуглеводневої частини оливи тощо. Токсичність відпрацьованих олив (ВО) зростає із збільшенням їх молекулярної маси, значення кислотного числа (КЧ), із збільшенням у їх складі частки аренів, асфальто-смолистих речовин та сполук сірки. У таких ВО ідентифіковано більше 140 видів канцерогенних сполук, зокрема, бенз(α)пірен, фенатрен тощо. Кількість цих небезпечних сполук збільшується із збільшенням часу експлуатації моторної оливи у ДВЗ, що негативно впливає на стан довкілля та здоров'я населення. Сукупність цих процесів, що призводить до погіршення експлуатаційних властивостей моторної оливи, отримало назву – «старіння» оливи. Однак, зміст явища «старіння» попри численні дослідження залишається суперечливим та до кінця не вивченим.

У роботі вихідними об'єктами досліджень було обрано напівсинтетичну моторну оливу марки ELF Evolution 700 STI, яка широко використовується у бензинових двигунах легкових автомобілів та відпрацьовану оливу цієї ж марки, що були злита з картера бензинового ДВЗ після закінчення нормативного терміну її експлуатації.

Отримані результати проведених досліджень з вивчення зміни експлуатаційних властивостей вилученої з картера бензинового двигуна напівсинтетичної моторної оливи подано у табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики свіжої та відпрацьованої оливи ELF Evolution 700 STI

Показник	Свіжа олива ELF Evolution 700 STI	Відпрацьована олива ELF Evolution 700 STI
В'язкість, мм ² /с:		
- при °С, ν ₅₀	62,73	50,74
- при °С, ν ₁₀₀	12,13	9,58
- ν ₅₀ /ν ₁₀₀	5,74	5,30
Індекс в'язкості	95	90
Густина, кг/м ³	872	874
Вміст води, %	сліди	0,11
Зольність, %	0,017	0,600
Коксивність, %	1,04	1,83
Показник заломлення, n _D ²⁰	1,4769	1,4784
Температура застигання, °С	> - 15	> - 15
Температура спалаху, °С	232	206
Кислотне число, мг КОН/г	1,12	2,43

На основі отриманих результатів проведених досліджень (табл.1) встановлено, що відпрацьована моторна напівсинтетична олива характеризується нижчими значеннями в'язкості та індексом в'язкості, у порівнянні із значеннями в'язкостей свіжої оливи. Таку зміну значень в'язкості ВМНО можна пояснити тим, що під час роботи бензинового двигуна в різних режимах механічних та теплових навантажень в оливу переходить певна кількість палива, що не згоріла у циліндрі ДВЗ, і як наслідок – олива розріджується. Це підтверджується зниженням температури спалаху оливи через присутність залишків бензинового палива. Крім цього, у ВМНО відбувається зміна групового вуглеводневого складу, що підтверджується зміною показника заломлення. Водночас, відпрацьована олива ELF Evolution 700 STI характеризується вищим значенням вмісту води і механічних домішок, ніж свіжа олива, що свідчить про роботу ДВЗ у різних теплових навантаженнях та зношення деталей циліндро-поршневої групи. Значення коксивності оливи в процесі експлуатації збільшується, що очевидно, також є результатом зміни групового складу. Однак, найбільш вагомим бракувальним показником старіння оливи є значення кислотного числа, який в процесі експлуатації оливи у ДВЗ зростає (табл. 1) в результаті чого олива набуває агресивних властивостей до металевих деталей ДВЗ, що призводитиме до хімічного руйнування поверхонь деталей та трибовузлів ДВЗ.

Отримані результати проведених досліджень вивчення зміни експлуатаційних властивостей напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI будуть використані для правильного вибору методу її регенерації та залучення у повторне використання як за цільовим призначенням, або ж в інших галузях промисловості.

RESEARCH OF PROCESSES OF CHANGE OF OPERATIONAL PROPERTIES OF SEMI-SYNTHETIC MOTOR OIL ELF EVOLUTION 700 STI FOR GASOLINE ENGINES AFTER USE IN THE CAR

Procop R.I., postgraduate, Lviv Polytechnic National University, Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing; Grynshyn O.B., Doctor of Technical Sciences, Lviv Polytechnic National University, Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing; Chervinsky T.I., PhD in chemical sciences, Lviv Polytechnic National University, Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing

The paper describes the results of research on changes in the performance of fresh and used semi-synthetic motor oil ELF Evolution 700 STI for gasoline engines of cars. The change of physicochemical properties of fresh and used semi-synthetic motor oil before and after its use in a gasoline engine has been studied.

Keywords: *semi-synthetic motor oil, waste oil, oil aging.*

ВИБІР, СИНТЕЗ І ВИПРОБУВАННЯ ПРОТИЗАДИРНИХ ПРИСАДОК РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Тертишна О.В.¹, Замікула К.О.², Тертишний О.О.³

ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро пр. Гагаріна 8, Україна

¹ Тертишна Олена Вікторівна, доктор техн. наук., проф. каф. технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, e-mail: elenateert@gmail.com

² Замікула Костянтин Олександрович, магістр, аспірант, каф. технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, e-mail: zamikula_1994@ukr.net

³ Тертишний Олег Олександрович, кандидат техн. наук: olegtertyshnyi109@gmail.com

Запропоновано методики отримання природних та біосинтетичних поверхнево-активних речовин різного складу на основі сульфосукцинатів та фосфатидів жирних кислот. Проаналізовано вплив додавання природних та біосинтетичних поверхнево-активних речовин на трибологічні характеристики літійового мастила. Експериментально підтверджено доцільність використання цих речовин в якості протизадірних присадок до мастил (діаметр плями зносу при додаванні присадок зменшився з 0,8 до 0,38 мм).

Ключові слова: сульфосукцинати жирних кислот, фосфатидний концентрат, протизадірні присадки

Проблема стійкості нафтових дисперсних систем (НДС) залишається важливою проблемою при їх зберіганні, транспортуванні та використанні. Серед відомих фізичних і хімічних методів впливу на стабільність НДС набуває значення використання присадок як природного, так і синтетичного походження. Питання підбору нетоксичних присадок з невеликою собівартістю, здатних ефективно покращувати експлуатаційні характеристики мастил при невисоких їх концентраціях (до 3% об.) до кінця невирішене. Лише невелика кількість речовин задовольняє перерахованим вимогам.

Недоліком наявної ситуації є емпіричний підхід до підбору результативних присадок без урахування залежності «склад – будова – функціональні властивості» та використання композицій декількох речовин, функції яких слабо скореговані і оптимізовані.

Мета дослідження – одержання протизадірних присадок до мінеральних мастил із сировини рослинного походження.

Об'єкт дослідження – процеси синтезу присадок для стабілізації мінеральних мастил на базі сировини рослинного походження і їх функціональні властивості.

В якості протизадірних присадок обрано природні фосфатиди рослинного походження (фосфатидний концентрат, який є побічним продуктом гідратації нерафінованих рослинних олій і складається з фосфоліпідів та тригліцеридів жирних кислот [1]) та Натрію сульфосукцинати на основі дигліцеридів жирних кислот.

Вибір даних класів сполук в якості протизадирних присадок обумовлений високою полярністю зв'язків сульфатної та фосфатної груп, що обумовлює їх високу поверхневу активність. Це пояснюється тим, що вуглеводнева частина молекул містить один або два радикали жирних кислот з різною молекулярною масою, ступенем ненасиченості, а активні полярні групи складаються з кисеньовмісних – ефірних, гідроксильних, карбоксильних і фосфорвмісних структур [2].

В якості сировини для синтезу використано ріпакова та соняшникова олії, що легко біорозкладаються і асимілюються природною, є відновлюваними та екологічно безпечними, а також відходи виробництва цих олій.

Отримання Натрію сульфосукцинату на основі попередньо синтезованих моно-та дигліцеридів жирних кислот [3] відбувалося двостадійно.

Стадія 1. Змішували 240г моно- та дигліцеридів жирних кислот, 40г малеїнового ангідриду, 5г н-толуолсульфоїкислоти та 1г гідрокінону. Реакційну суміш перемішували та витримували чотири години за температури 150°C. Продукт першої стадії – тверда маса темно-коричневого кольору з температурою плавлення 60°C.

Стадія 2. Продукт першої стадії синтезу (270г) нагрівали і перемішували в автоклаві до 120°C. Процес проходив у потоці SO₂ до моменту досягнення тиску у 0,2 МПа. Після витримки протягом однієї години знову піднімали тиск до 0,2 МПа і процес сульфування повторювали. Синтез зупиняли після припинення поглинання SO₂, про що свідчила стабілізація тиску в автоклаві.

Масу за температури 60°C перемішували і нейтралізували водно-спиртовим розчином Натрію гідроксид до рН 7,5-8,0.

Для виявлення впливу біологічного продукту на трибологічні характеристики та перевірки можливості корегування дисперсійного середовища в базове літєве мастило додавали отримані присадки у кількості від 1 до 3% об. Склад дослідних зразків наведений в табл. 1.







Таблиця 1

Компонентний склад зразків мастила з присадками

Вміст компонентів, % мас.	Мастило вихідне	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	Зразок №4	Зразок №5
Літійове мастило	100	99	98	97	98	99
Фосфатидний концентрат	-	1	2	3	-	-
Сульфосукцинат натрію	-	-	-	-	2	1

Результати випробувань змащувальних властивостей кожної композиції наведені в табл. 2.

Трибологічні характеристики зразків літійового мастила з присадками

Показники якості	Мастило вихідне	Зразок № 1	Зразок №2	Зразок №3	Зразок №4	Зразок №5	Норма
Навантаження зварювання, Н	1470	1303	1381	1470	1381	1381	Не менш 1381
Критичне навантаження, Н	657	549	657	657	657	657	Не менш 617
Діаметр плями зносу, мм	0,8	0,71	0,7	0,38	0,47	0,57	
Водостійкість, бал	1 	1 	1 	3 	2 	2 	0
Стабільність проти окислення	0,96	3,19	1,53	0,6	1,18	2,33	-

Зменшення діаметру плями зносу при введенні присадок свідчить про їх здатність утворювати на металевих поверхнях захисні антифрикційні плівки вторинних структур – нової фази молекул мастила, що розділяє матеріали пар тертя, забезпечуючи змашувальну дію [4]. Не зважаючи на зменшення навантаження зварювання з 1470 до 1381 Н, показник для більшості зразків залишився у нормативних межах.

Для зразка №1 спостерігається зниження критичного навантаження з 657 до 549 Н і робить композицію з додаванням 1% фосфатидного концентрату непридатною до використання.

Зменшення водостійкості композицій візуальним оцінюванням за шкалою від 0 (змін немає) до 3 (сильні зміни) пояснюється гідрофільністю полярних частин введених ПАР – сульфо- та ортофосфатних груп. Попадання води в мастило викликає набухання і коагуляцію фосфатидів [2].

Показник стабільності проти окиснення (0,6) для зразка №3, який містить 3% мас. фосфатидного концентрату, виявився кращим порівняно з базовим мастилом (0,96). Інші композиції розроблених присадок дозволяють призупинити незворотні процеси окиснення мастил при зберіганні та дасть можливість зменшити прояв корозійних процесів, лако- та нагароутворення.

Доведено, що покращення показників протизадирних та протизносних властивостей літійового мастила досягається за рахунок сульфосукцинатів та фосфатидних залишків без введення додаткових функціональних присадок.

Показано можливість утилізації відходів олійного виробництва з одержанням протизадирних присадок, що сприятиме енергозбереженню та поліпшенню екологічного стану середовища.

Бібліографічний список

1. Арутюнян Н.С. Фосфолипиды растительных масел – М.: Агропромиздат, 1986. – 256 с.
2. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 2007. – 444 с.
3. Tertyshna O., Zamikula K., Tertyshny O., Zinchenko O., Topilnytskyi P. Phaseequilibrium of petroleum dispersion systems in terms of thermodynamics and kinetics // Chemistry and Chemical Technology – 2021 – Vol. 15 – № 1, p. 132-141
4. Барышев В.И. Температурно-силовая совместимость материалов подшипников скольжения шестеренных насосов типа НШ // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Машиностроение – 2005 – №1(41), с. 105-113.

SELECTION, SYNTHESIS AND TESTING OF EMERGENCY ADDITIVES OF PLANT ORIGIN

Tertyshna O.V., ScD in technical sciences, Zamikula K.O., postgraduate student,
Tertyshny O.O., PhD in technical sciences (SHEI “USUCT”)

Methods for obtaining natural and biosynthetic surfactants of different composition based on sulfosuccinates and phosphatides of fatty acids are proposed. The influence of adding natural and biosynthetic surfactants on the tribological characteristics of lithium oil is analyzed. The expediency of using these substances as anti-emergency additives to lubricants has been experimentally confirmed (the diameter of the wear spot when adding additives has decreased from 0.8 to 0.38 mm).

Keywords: fatty acid sulfosuccinates, phosphatide concentrate, emergency additives

УДК 665.63

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЇ НАФТОТРАНСПОРТНОГО ОБЛАДНАННЯ

Ткачук В.В.¹, Топільницький П.І.²,

Луцький національний технічний університет

НУ «Львівська політехніка»,

¹Ткачук Валентина Віталіївна, доктор техн. наук, професор, професор, Луцький національний технічний університет, e-mail: v.tkachuk@lntu.edu.ua

²Топільницький Петро Іванович, канд. техн. наук, доц., професор, НУ «Львівська політехніка» e-mail: petro.i.topilnytskyi@lpnu.ua

Проведено дослідження корозійного впливу хлороформу, дихлорметану, метилену хлористого, трихлоретилену та перхлоретилену на металеві пластинки при концентрації хлорорганічних сполук (ХОС) в середовищі від 10 до 1000 ppm при температурі 20 °С. Базовим середовищем для досліджень було товарне дизельне паливо з додаванням до нього певних ХОС або нафти з підвищеним вмістом ХОС. Металеві зразки – сталь Ст 20, метал з трубопроводу, резервуару, метал трубопроводу з чеської сталі. Серед досліджуваних ХОС виявлені найбільш корозійноактивні сполуки – дихлоретан, метилен хлористий та трихлоретилен. Металеві пластини з трубопроводу, резервуару, трубопроводу з чеської сталі проявляли стійкість до агресивного середовища на рівні «стійкий», а корозійна активність агресивного середовища оцінювалась як «середня».

Ключові слова: нафтотранспортне обладнання, трубопроводи, хлорорганічні сполуки, корозія.

На сьогодні нафтопереробні заводи не мають технологій, що дозволяють нейтралізувати хлорорганічні сполуки або ж надійно захистити обладнання. Певний досвід по боротьбі з хлором на нафтопереробних заводах (НПЗ) уже отримано, але, на нашу думку, жодна із запропонованих розробок поки не є достатньо ефективною [1-10].

Контроль вмісту неорганічних хлористих солей в нафті здійснюється за методом, суть якого полягає в екстракції хлоридів металів (в основному хлоридів натрію, кальцію і магнію, які розчиняються у воді) з подальшим титруванням водної витяжки. Більш складним завданням є методичне забезпечення визначення вмісту ХОС в нафті. Вирішення цього завдання має свою специфіку: по-перше, нафта є складною сумішшю вуглеводнів з мікровмістом ХОС, що вимірюється у мільйонних частках (ppm); по-друге, нафта містить сіркоорганічні сполуки, які заважають визначенню хлору.

Як середовище для проведення корозійних досліджень використано товарне дизельне паливо, показники якого відповідали вимогам ДСТУ 7688:2015.

Металеві пластини – сталь Ст 20, метал з трубопроводу, резервуару, з трубопроводу з чеської сталі. Нафти, які були використані для досліджень (експортна суміш 1), були проаналізовані і містили:

- проба 1 – вміст ХОС 0,8 ppm
- проба 2 – вміст ХОС 170 ppm
- проба 3 – вміст ХОС 430 ppm
- проба 4 – вміст ХОС 438 ppm

Для подальших досліджень взято пробу 4, яка містила найбільшу кількість хлорорганічних сполук.

За даними нафтових компаній, основна частка хлорорганіки, яка виявлена в нафтах, приходиться на дихлоретан, дихлорметан, хлороформ, трихлоретилен, перхлоретилен, причому із зазначених продуктів вміст трихлоретилена найбільший. Ці хлорвмісні продукти подаються в нафту для розчинення парафінових відкладень та зменшення їх кількості у трубопроводах. Тому саме ці ХОС використовували для досліджень.

В результаті проведених досліджень встановлено, що найбільшу корозію викликали дихлоретан, метилен хлористий та трихлоретилен. Для проведення дослідження найбільш корозійноактивні сполуки – дихлоретан, метилен хлористий та трихлоретилен – були змішані в пропорції 1:1:1.

Матеріалом для досліджень були металеві пластини з трубопроводу, резервуару, трубопроводу з чеської сталі. Температура досліджень – 30 °С та 40 °С. Час експозиції – 2 год.

Для повноти відтворюваності результатів було проведено 2 контрольні досліди в середовищі товарного дизельного палива (контрольний дослід № 1 та контрольний дослід № 2). Потім до кожного з контрольних дослідів додавали суміш ХОС (дослід № 1 та дослід № 2). Для досліджень була взята нафта (проба 4) з вмістом ХОС 438 ppm, як така, що має проявляти найбільш активну

корозійну дію на матеріал трубопроводів та зварних з'єднань. Її додавали до товарного дизельного палива в кількості 30 %.

Встановлено, що в одержаному корозійному середовищі швидкість корозії є незначною. Металеві пластини з трубопроводу, резервуару, трубопроводу з чеської сталі проявляли стійкість до агресивного середовища на рівні «стійкий», а корозійна активність агресивного середовища оцінювалась як «середня».

Проведено дослідження корозійного впливу хлороформу, дихлорметану, метилену хлористого, трихлоретилену та перхлоретилену на металеві пластинки при концентрації ХОС в середовищі від 10 до 1000 ppm при температурі 20 °С. Базовим середовищем для досліджень було товарне дизельне паливо з додаванням до нього певних ХОС або нафти з підвищеним вмістом ХОС. Металеві зразки – сталь Ст 20, метал з трубопроводу, резервуару, метал трубопроводу з чеської сталі. Серед досліджуваних ХОС виявлені найбільш корозійноактивні сполуки – дихлоретан, метилен хлористий та трихлоретилен.

Проведено визначення впливу хімічного складу та концентрації суміші ХОС на корозію сталі Ст 20. Дихлоретан, метилен хлористий та трихлоретилен були змішані в пропорції 1:1:1. Встановлено, що вміст цієї суміші ХОС в кількості в 10 до 500 ppm в дизельному паливі при 30-40 °С підвищує корозійну активність середовища максимум до рівня «середня», при цьому сталь Ст 20 проявляє корозійну стійкість на рівні «стійкий» за шкалою оцінки корозійної стійкості металу та корозійної активності системи відповідно до ГОСТ 9.502. При вмісті ХОС 1000 ppm у сталі Ст20 змінюється корозійна стійкість до рівня «знижена», а корозійна активність агресивного середовища оцінювалась як «підвищена».

Суміш найбільш корозійноактивних ХОС було додано до товарного дизельного палива в кількості 500 ppm і визначено корозійну дію на метал магістральних нафтопроводів, резервуарів та технологічного обладнання. Встановлено, що одержане корозійне середовище при 30 °С викликає незначну швидкість корозії, при цьому досліджувані металеві пластини з трубопроводу, резервуару та трубопроводу з чеської сталі проявляли стійкість до агресивного середовища на рівні «стійкий», а корозійна активність агресивного середовища оцінювалась як «середня».

Підвищення температури дослідів до 40 °С незначно вплинуло на швидкість корозії під дією ХОС.

Визначено вплив нафти з найбільшим вмістом ХОС 438 ppm, яку вводили в дизельне паливо в кількості 30 %, на основний метал магістральних нафтопроводів. Металеві пластини з трубопроводу, резервуару, трубопроводу з чеської сталі проявляли стійкість до агресивного середовища на рівні «стійкий», а корозійна активність агресивного середовища оцінювалась як «середня».

В цілому, оцінюючи корозійний вплив ХОС на характер та швидкість корозії магістральних нафтопроводів, резервуарів та технологічного

обладнання можна констатувати, що вміст ХОС в нафті в кількості до 500 ppm при температурі до 40 °С проявляє незначний корозійний вплив, а метал магістральних нафтопроводів, резервуарів та технологічного обладнання проявляє корозійну стійкість на рівні «стійкий» за шкалою оцінки корозійної стійкості металу відповідно до ГОСТ 9.502-82 (швидкість корозії може становити до 0,1 мм/рік).

Список використаних джерел

1. Хуторянский, Ф.М. Хлорорганические соединения в нефти. *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. 2002. № 3. С.6-7. 108
2. Хуторянский, Ф.М. ХОС. Распределение по фракциям и способы удаления из нефти на стадии ее подготовки к переработки. *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. 2002. №4. С.9-13.
3. Левченко, Д.Н. Необходимость удаления из нефти коррозионноагрессивных солей. *Химия и технология топлив и масел*. 1991. № 6. С. 43-44.
4. Варшавский, О.М. ХОС. Как решают проблему в ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез». *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. 2003. № 2. С.16-18.
5. Азарова, С.Н. Скважины лечим – НПЗ калечим. Проблема “хлора” остается актуальной. *Нефтегазовая вертикаль*. 2002. № 8. С.14-16.
6. Uusitalo, M.A. Elevated temperature erosion-corrosion of thermal sprayed coatings in chlorine containing environments. *Wear*. 2002. № 252. P. 586-594
7. Хуторянский, Ф.М., Орлов Л.Н., Михалев А.Г., Уривская Г.М, Ергина Е.В., Крайнов Л.А., Цветков А.Л. Современные реагенты для химико-технологической защиты от коррозии конденсационно-холодильного оборудования установок первичной переработки нефти. *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. 2001. №1. С.13-19.
8. Позднышев, Г.Н. К проблеме снижения солянокислотной коррозии, солеотложения и содержания ХОС в продуктах переработки нефти на НПЗ. *Интервал*. 2002. №1. С.79-81.
9. Моторні палива: властивості та якість. Підручник / С.В. Бойченко, А.П. Пушак, П.І. Топільницький, К.Лейда.- К.:Центр учбової літератури, 2017. 324 с.
10. Топільницький П.І., Гринишин О.Б., Мачинський О.Я. Технологія первинної переробки нафти і газу: підручник.- Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. – 468 с.

CORROSION RESEARCH OF OIL TRANSPORTATION EQUIPMENT

Tkachuk V.V., Doctor in Technical Sciences, Topilnytskyi P.I., PhD in Technical Sciences

The corrosion effect of chloroform, dichloromethane, methylene chloride, trichlorethylene and perchlorethylene on metal plates at the concentration of VOC in the environment from 10 to 1000 ppm at a temperature of 20 ° C was studied. The basic environment for research was commercial diesel fuel with the addition of certain VOCs or oil with high VOC content. Metal samples - steel St 20, metal from the pipeline, tank, metal pipeline from Czech steel. Among the studied VOCs, the most corrosive compounds were found - dichloroethane, methylene chloride and trichlorethylene. Metal plates from the pipeline, tank, Czech steel pipeline showed resistance to the aggressive environment at the level of "stable", and the corrosion activity of the aggressive environment was assessed as "average".

Key words: oil transportation equipment, pipelines, organochlorine compounds, corrosion.

ВПЛИВ 1,3-ДИФЕНІЛТРИАЗЕНУ НА АНТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МОТОРНИХ ПАЛИВ

Троценко А.В.¹, Григоров А.Б.², Назаров В.М.³

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

¹*Троценко Олександр Володимирович, аспірант кафедри ТПНГтаТП, e-mail: trocenko.alexandr@gmail.com*

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

³*Назаров Валерій Миколайович, канд., тех., наук, доц. кафедри ТПНГтаТП, e-mail: piren66@ukr.net*

Розглянуто здатність 1,3-дифенілтріазену утворювати комплекс на поверхні металу змінної валентності. З цього комплексу складається довготривалий захисний антикорозійний шар а власне 1,3-дифенілтріазен можна використовувати як поліфункціональну присадку до моторних палив.

Ключові слова: *моторні палива, антикорозійні властивості, присадка, метал, 1,3-дифенілтріазен.*

Антикорозійні властивості відносяться до числа найважливіших властивостей моторних палив, що зумовлюють умови використання палива, матеріали паливної системи та від яких залежить експлуатаційна надійність вузлів, агрегатів з якими контактує паливо.

Відмітимо, що загальноприйнятий механізм взаємодії інгібіторів корозії з металом включає в себе кілька стадій: контакт молекул інгібітору з поверхнею металу, розчинення інгібітору в плівці вологи на металі, адсорбцію інгібітору з водної плівки на межі розділу з металом, акт хемосорбції та утворення на поверхні металу одного або декількох нанорозмірних шарів, які здатні гальмувати корозію [1].

Спираючись на цю інформацію, розглянемо властивості 1,3-дифенілтріазена, який є першим представником гомологічного ряду двозаміщених ароматичних тріазенів, з точки зору його впливу на антикорозійні властивості моторних палив.

Специфічність структури молекули 1,3-дифенілтріазена полягає в тому, що всі три атоми азоту його молекули мають основність і можуть виступати як реакційні центри в міжмолекулярних взаємодіях. Будь-який з атомів азоту молекули 1,3-дифенілтріазена за рахунок своєї неподіленої пари електронів може вступати в хемосорбційну взаємодію з кристалічною структурою металу, що призводить до виникнення не тільки фізичних, але і набагато більш міцних хімічних зв'язків молекул інгібітору з металом. Це дозволяє інгібітору міцніше сорбуватися на поверхні металу, створюючи довготривалий захисний антикорозійний шар.

Будова найпростішого комплексу за участю 1,3-дифенілтріазена та металів змінної валентності може бути зображена таким чином:



Утворення подібних структур на поверхні металів призводить до того, що вся поверхня покривається найтоншою плівкою з інертного гідрофобного матеріалу, яка перешкоджає проникненню та контакту кисню та води з металом. Це суттєво уповільнює процеси корозії обладнання з металів та подовжує термін служби інгібітору.

Таким чином, молекула 1,3-дифенілтріазена за своєю будовою та властивостями відповідає всім вимогам, що висуваються до традиційних інгібіторів корозії металів і може успішно використовуватися як універсальна антикорозійна присадка до моторних палив.

Бібліографічний список

1. Vinutha, M.R., Venkatesha, T.V. Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media. Portugaliae Electrochimica Acta, 2016; 34(3):p.157-184.

INFLUENCE OF 1,3-DIPHENYLTRIAZENE ON ANTICORROSIVE PROPERTIES OF MOTOR FUELS

Trotsenko A.V., post-graduate student, (NTU "KhPI")

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

Nazarov V.M., candidate of technical sciences, associate professor, (NTU "KhPI")

The ability of 1,3-diphenyltriazene to form a complex on the surface of a metal of variable valence is considered. This complex consists of a long-lasting protective anti-corrosion layer and actually 1,3-diphenyltriazene can be used as a multifunctional additive to motor fuels.

Key words: motor fuels, anticorrosive properties, additive, metal, 1,3-diphenyltriazene.

УДК 577

РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ БІТУМНИХ КОМПОЗИЦІЙ, МОДИФІКОВАНИХ ГУМОВИМИ ВІДХОДАМИ

Черкашина Г.М.¹, Лаврова І.О.², Лебедєв В.В.³, Савченко Д.О.⁴, Вінник А.М.⁵,
Реука Ю.В.⁶, М'якохліб І.І.⁷

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

¹Черкашина Ганна Миколаївна, канд. техн. наук, проф., виконувач завідуючого 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

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

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

⁵ Мисяк Всеволод Романович, магістр кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: vsevolodmysyak@i.ua

⁶ Вінник Андрій Михайлович, студент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: vinnik47132512@ukr.net

⁷ Реука Юрій Вікторович, студент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: reukayura2002@gmail.com

⁸ М'ягкохліб Ілля Іванович, студент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, e-mail: miagkokhleb02@gmail.com

В даній роботі наведені дослідження з проблематики покращення комплексу властивостей нафтових бітумів шляхом їх модифікації полімерними еластомерами у вигляді відходів гуми. Метою дослідження було створення бітумно-гумової композиції з підвищеним комплексом термо-фізичних і фізико-механічних характеристик. Було досліджено вплив модифікації бітуму відходами гумовою крихкою та порошком у поєднанні з додаванням тауриту на температуру топлення, ступінь зшивання, ударну в'язкість та термостійкість композицій. Визначено оптимальний склад бітумно-гумових композицій, модифікованих тавритом з підвищеними термо-фізичними та фізико-механічними характеристиками.

Ключові слова: дослідження, бітумні композиції, модифікація, гумові відходи

Перспективним процесом, що підвищить якість нафтових бітумів, є модифікація. В останні роки у зв'язку зі збільшенням інтенсивності руху та кількості автомобільного транспорту на дорозі та недостатністю рівня якості дорожніх в'язучих, дорожнє покриття швидко руйнується, через що кошти, що виділяються державою, в основному витрачаються на ремонт експлуатованих доріг. Одним з ефективних способів покращення експлуатаційних властивостей дорожніх покриттів є модифікація бітумів полімерними добавками, що мають здібності до розширення температурного інтервалу їх роботи, поліпшення довговічності та тріщиностійкості. На відміну від дорогих полімерних термоеластопластичних модифікаторів, гумова крихта, що є продуктом процесу переробки зношених автопокришок, має дешевшу вартість, що дозволяє створити економічний спосіб модифікації дорожніх в'язучих. Доцільність такого напрямку застосування можна пояснити не тільки можливістю вторинного використання специфічних властивостей (насамперед - еластичності) каучуків, що входять до складу гуми, а й бажанням утилізації достатньо великих обсягів відходів переробки використаних автопокришок. Але на сьогодні практично немає досліджень з напрямів використання відходів гумової крихти для підвищення комплексу фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик дорожніх бітумів.

Метою статті є створення бітумно-гумової композиції з підвищеним комплексом термо-фізичних і фізико-механічних характеристик. Аналіз результатів експериментів показав, що досліджувані показники якості зразків композицій, до складу яких входять відходи гумового порошку мають

підвищений комплекс, як термо-фізичних, так і фізико-механічних характеристик. Це пов'язано, очевидно, з тим, що в результаті термодеструкції гумового порошку процес набухання відбувається швидше, порівняно з гумовою крихтою розміром 2,5-4,5 мм. Однак процес деструкції та диспергування в обох випадках відбувається, природно, не повністю, а в обсязі набряклих гумових частинок знаходяться смоли та поліароматичні компоненти, що впливають на значення як термо-фізичних, так і фізико-механічних характеристик. Таким чином, встановлено, що оптимальний склад для створення ефективних бітумно-гумових композиції з підвищеним комплексом термо-фізичних і фізико-механічних характеристик – 40% мас гумового порошку та 5% мас. тауриту.

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF BITUMINOUS COMPOSITIONS MODIFIED BY RUBBER WASTE

Cherkashina G.M., PhD in technical sciences, Lavrova I.O, PhD in technical sciences, Lebedev V.V., PhD in technical sciences, Savchenko D.O., Vinnyk A.M., Reuka Yu.V., M'yahkokhlib I.I.(NTU «KhPI»)

This paper presents research on improving the complex properties of petroleum bitumens by modifying them with polymeric elastomers in the form of rubber waste. The aim of the study was to create a bit-multi-rubber composition with an increased set of thermo-physical and physico-mechanical characteristics. The effect of bitumen modification by waste rubber crumb and powder in combination with the addition of taurite on the melting temperature, the degree of crosslinking, toughness and heat resistance of the compositions was studied. The optimal composition of bitumen-rubber compositions modified with Taurite with high thermo-physical and physico-mechanical characteristics has been determined.

Key words: research, bituminous compositions, modification, rubber waste

УДК 662.7

ПЕРСПЕКТИВИ ОТРИМАННЯ КОМПОНЕНТІВ АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ З ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

Чернявський А.В.¹, Григоров А.Б.²

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

¹Чернявський Андрій Володимирович, аспірант кафедри ТПНГтаТП, e-mail: andrey.chernyavsky@gmail.com

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

Розглянуто можливість використання вторинної полімерної сировини в технології автомобільних бензинів. Такий підхід дозволяє покращити екологічну ситуацію в Україні та задовольнити зростаючий попит на автомобільний бензин вітчизняного виробництва.

Ключові слова: бензин, вторинна сировина, полімери, крекінг, олефіни, поліетилен, поліпропілен.

Відомо, що автомобільні бензини відносяться до числа моторних палив, що користуються значним попитом, а обсяги їх споживання збільшуються з кожним роком. Основною сировиною для отримання автомобільних бензинів на сьогоднішній день є рідка вуглеводнева сировина природного походження (газові конденсати або нафта). Але при поступовому вичерпанні запасів природної сировини все більшу актуальність набувають технології, які дають змогу отримувати як товарний бензин, так і його компоненти з інших видів сировини, зокрема вторинної. До наймасовіших запасів вторинної сировини, що може бути залучена до процесів виробництва автомобільних бензинів, відносяться відпрацьовані полімерні вироби з поліетилену та поліпропілену. Ці вироби складають значну кількість (понад 70 %) твердих побутових відходів великих міст та потребують своєї своєчасної утилізації, бо завдяки стійкості до біологічного розкладання в навколишньому середовищі (термін розкладання складає понад 300 років) їх часто розглядають в якості небезпечних відходів.

Слід зазначити, що в останні роки для використання полімерної сировини в технології палива склалися сприятливі умови, що пов'язані з прийнятим Законом України «Про відходи» від 17.10.2019 № 2207-2, який регламентує їх роздільне збирання за видами та повторне використання.

Аналізуючи сучасні технології світової нафтопереробної галузі зазначимо, що одним з основних процесів отримання компонентів автомобільних бензинів з природної вуглеводневої сировини є крекінг. Причому, використання вторинних полімерів в якості сировини цього процесу має ряд суттєвих переваг у порівнянні з природною вуглеводневою сировиною.

До цих переваг можна віднести:

1) Відсутність сірки в складі сировини (полімерна сировина крекінгу не потребує додаткового очищення, а його продукти за вмістом сірки відповідають вимогам стандарту Євро-5).

2) Універсальність (процес можна проводити як з каталізатором, так і без нього).

3) Більш низька температура крекінгу (до 400 °C).

4) Мінімальна кількість компонентів в газах крекінгу (головним чином відповідні мономери).

5) Отримані продукти крекінгу характеризуються більш високою хімічною стабільністю ніж аналогічні продукти, отримані з природної вуглеводневої сировини (отримані продукти у своєму складі не містять циклоолефінів і дієнових вуглеводнів, що є найбільш схильними до реакцій окиснення та полімеризації).

6) Бензинові фракції (п.к. – 180 °C) характеризуються значною стійкістю до детонації внаслідок вмісту понад 35 % мас. олефінових вуглеводнів.

7) Сумісність отриманих продуктів з вуглеводневими фракціями, компонентами та присадками, які використовуються при виробництві автомобільних бензинів.

Технологію крекінгу вторинної полімерної сировини можливо реалізувати на виробничих майданчиках підприємств нафтопереробної галузі

України без істотного переоснащення існуючого виробництва. Власне процес крекінгу протікає в апаратах реакторного типу з подальшим розділенням отриманих продуктів реакції на фракції в сепараційному та колонному обладнанні [1].

Зважаючи на означені переваги, вторинна полімерна сировина є досить перспективною та в майбутньому буде широко використовуватися при виробництві автомобільних бензинів.

Бібліографічний список

1. Kyrylo Shevchenko. Technology for producing components of technological and boiler fuels from polymer raw materials / Kyrylo Shevchenko, Andrey Grigorov, Vitaliy Ponomarenko, Mikhail Nahliuk, Oleksandr Bondarenko, Yevhen Stetsiuk, Vasyl Matukhno // Petroleum & Coal journal. – 2021. - Volume 63. - Issue 3. - pp. 736-741.

PROSPECTS FOR OBTAINING COMPONENTS OF GASOLINE FROM POLYMER RAW MATERIALS

Chernyavsky A.V., graduate student, (NTU "KhPI")

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

The possibility of using secondary polymer raw materials in the technology of motor gasoline is considered. This approach allows to improve the environmental situation in Ukraine and meets the growing demand for domestic gasoline.

Key words: gasoline, secondary raw materials, polymers, cracking, olefins, polyethylene, polypropylene.

УДК 629.7.063:662.6/.9(043.3)

МІКРОБІОЛОГІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ МОТОРНИХ ПАЛИВ ТРАДИЦІЙНОГО ТА АЛЬТЕРНАТИВНОГО ПОХОДЖЕННЯ

Шкільнюк І.О.

ГО «Науково-технічна спілка хіммотологів», м. Київ, вул. Кустанайська, 2, 27
Шкільнюк Ірина Олександрівна, к.т.н., i_shkilniuk@ukr.net

Досліджено мікробіологічну стабільність та здатність до мікробіологічної деструкції моторних палив, визначено умови виникнення мікробіологічного забруднення. За мікробіологічною стабільністю досліджені палива проранжовано (у порядку зростання) у такий ряд: автомобільний бензин – паливо для реактивних двигунів – дизельне паливо – авіаційний бензин. Встановлено, що наявність біокомпонентів (етилові естери жирних кислот) пришвидшує розвиток мікробіологічної фази у складі авіаційних палив.

Ключові слова: паливо, мікробіологічна стабільність, нафтодеструктор, мікробіологічне забруднення, біодеструкція

Мікробіологічна стабільність моторних палив характеризується вмістом мікробіологічного забруднення у складі палив та залежить від стійкості палив до мікробіологічної деструкції.

Мікробіологічній деструкції підлягають практично усі види паливно-мастильних матеріалів: моторні палива, оливи, мастила, мастильно-холодильні

рідини, бітуми [1-3]. Не стійкі до біодеструкції палива альтернативного (біологічного) походження, наприклад, біодизель.

Мікробіологічне забруднення палив – це мікроорганізми, здатні до розвитку в вуглеводневому середовищі та споживання вуглеводнів. Мікроорганізми-нафтодеструктори відрізняються чисельністю, різноманітністю форм, розповсюдженням, широкою сферою взаємодії з середовищем та масштабністю впливу на нього [2].

На теперішній момент виявлено та ідентифіковано понад 150 видів мікроорганізмів, здатних до деструкції вуглеводнів [2,3]. Дослідження показали, що ці мікроорганізми, широко розповсюджені в навколишньому середовищі, здатні легко пристосовуватися до умов існування та видів нафтопродуктів. Тому згадана проблема буде залучати постійну увагу та вимагати великих затрат. До мікроорганізмів-нафтодеструкторів входять бактерії, гриби та дріжджі.

Бактерії - це прокаріотичні клітини, які у своїй будові мають цитоплазму, яка оточена цитоплазматичною мембраною, клітинну стінку, капсулу, джгутики, ворсинки тощо та характеризуються високою швидкістю розмноження. Лінійні розміри бактерій складають у середньому 0,15-3 мкм. Гриби – різнорідна група еукаріотичних мікроорганізмів, які мають ядро з ядровою оболонкою, цитоплазму з органелами, цитоплазматичну мембрану та міцну клітинну стінку. Гриби складаються з довгих тонких нитеподібних волокон (гиф) завтовшки 5 мкм, що сплітаються в міцелій. Гриби – це специфічні організми, які не мають хлорофілу і не синтезують органічні речовини, тому грибам потрібні для здійснення життєдіяльності готові органічні речовини. Це, в свою чергу, пояснює широке розповсюдження саме грибів серед мікробіологічного забруднення палив. Дріжджі – це мікроскопічні одноклітинні гриби, що розмножуються поділом або брунькуванням. Розміри дріжджів становить: діаметр у найдрібніших у межах 1,5–2 мкм, діаметр у великих клітин у межах 8–10 мкм, довжина деяких видів може сягати 20–25 мкм [2, 4].

Природно-кліматичні умови визначають чисельний та якісний склад мікроорганізмів та їх діяльність в паливному середовищі. А швидкість розвитку та поширення мікроорганізмів, в свою чергу, залежить від таких чинників [5]:

- кисень;
- волога;
- температура;
- поживні речовини;
- рН.

Вода – це критичний чинник розвитку та метаболічної активності мікроорганізмів в [4]. Життєдіяльність мікроорганізмів залежить від води, так як вода складає 75-90% маси вегетативної клітини. Здійснення нормального метаболізму, росту та розмноження, можливе тільки у присутності вологи.

Більшість мікроорганізмів-нафтодеструкторів належить до групи, яка активно розвивається за температур 20–50°C, тобто мезофілів. Клітини

мікроорганізмів можуть гинути або уповільнювати свій розвиток деякий час, якщо температура перевищує оптимальний діапазон.

На межі водного та вуглеводневого шару накопичується найбільша кількість мікроорганізмів та продуктів їх життєдіяльності (рис. 1.). З рис. 1. видно, що мікробіологічне забруднення палив характеризується утворенням студнеподібної слизистої аморфної маси від світло-сірого до темно-коричневого кольору.

Здатність до біологічної деструкції класів вуглеводнів залежить від фізіологічних властивостей конкретного мікроорганізму, зокрема від здатності його ферментативного апарату до споживання вуглеводнів. Результати багаточисленних досліджень свідчать про високий рівень чутливості до мікробіологічного ураження у н-алканів, ізоалканів, які і входять до компонентного складу моторних палив.

Дослідження мікробіологічного ураження моторних палив свідчать про те, що проблеми, викликані мікробіологічними забрудненням, можна класифікувати за категоріями [5]: проблеми, викликані фізичною присутністю колоній мікроорганізмів; проблеми, що викликаються метаболізмом мікроорганізмів-нафтодеструкторів; проблеми, що викликаються метаболітами мікроорганізмів-нафтодеструкторів; проблеми, пов'язані з властивістю мікроорганізмів викликати корозію.



а



б

Рис. 1. Зразки палива з мікробіологічним забрудненням: *а* – паливо РТ з бака літака, *б* – паливо ТС-1 з днища резервуару

Порівняльна оцінка мікробіологічної стабільності моторних палив традиційного та альтернативного походження на рис. 2. Біологічну стабільність моторних виконувалась згідно вимог ГОСТ 9.023 та стандартної методики МЕК-1954. Сутність методики полягає в інкубації палива з поживним середовищем, ураженого сумішшю мікроорганізмів, протягом 28 днів за температури 28–32 °С.

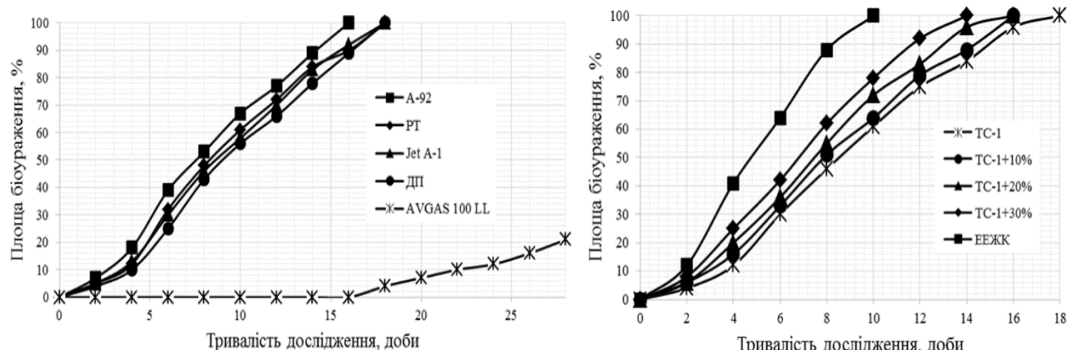


Рис. 2. Порівняльна оцінка мікробіологічної стабільності зразків моторних палив

Результати дослідження свідчать про низький рівень стійкості до мікробіологічного ураження моторних палив, окрім авіаційного бензину AVGAS 100 LL. Стійкість авіаційного бензину до впливу мікророганізмів пояснюється вмістом тетраетилсвинцю – антидетонаційного додатку, який має токсичні для живих організмів властивості. За швидкістю поширення мікробіологічного ураження моторні палива можна проранжувати (у порядку зростання рівня стійкості) у такий ряд: *автомобільний бензин – паливо для реактивних двигунів – дизельне паливо – авіаційний бензин*. Результати досліджень свідчать, що біокомпонент – уразлива до мікроорганізмів речовина. Вміст етилових естерів жирних кислот (ЕЕЖК 10%, 20%, 30%) пришвидшує розвиток мікробіологічної фази.

Таким чином, мікробіологічне забруднення – це специфічний вид забруднення, здатного до самовідтворення та розповсюдження, та яке характеризується комплексним впливом на навколишнє середовище (паливо) та засоби використання палива. Розповсюдження мікробіологічного забруднення у складі палива свідчить про порушення мікробіологічної стабільності, що, в свою чергу, викликає зміну хімічної стабільності (через зміну вуглеводневого складу палива та накопичення продуктів метаболізму мікроорганізмів). Зміна хімічного складу моторних палив та накопичення продуктів метаболізму впливає на термоокиснювальну стабільність палив.

Бібліографічний список:

1. Бирштехер Е. Нафтова мікробіологія. Пер. з англ. під ред. М. Ф. Двалі / Гостоптехиздат. 1957. – 314 с.
2. Козлова І.П., Радченко О.С., Степура Л.Г., Кондратюк Т.О. Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти: навч. посібник. – К.: Наук. Думка. – 2008. – 528 с.
3. Shkilniuk I., Boichenko S. Methodically organizational principles of biological stability providing of aviation fuel / Transactions of the Institute of aviation of Warsaw. – 2014. – № 4 (237). – P. 76–83
4. Пирог Т. П. Загальна мікробіологія: підручник. – К.: НУХТ. 2004. – 471 с.
5. Shkilniuk I. Investigation of the microbiological stability of traditional and alternative aviation fuels / Int. J. Sustainable Aviation, Vol. 2. – № 2, 2016. – P.: 111–118.

MICROBIOLOGICAL STABILITY OF MOTOR FUELS OF TRADITIONAL AND ALTERNATIVE ORIGIN

Iryna Shkilniuk, NGO “Scientific and Technical Association of Chemotechnologists”

The microbiological stability and microbiological destruction ability of motor fuels have been investigated. Microbiological contamination conditions have been established. The tested fuels are graded (in order of increasing resistance to microbiological decomposition) into the following series: motor gasoline - jet fuel - diesel fuel - aviation gasoline. The presence of biocomponents (ethyl esters of fatty acids) accelerates the development of microorganisms in the composition of aviation fuels.

Keywords: fuel, microbiological stability, oil destructor, microbiological contamination, biodestruction

ОДЕРЖАННЯ ДИСТИЛЯЦІЙНИХ БІТУМІВ З ВИСОКОВ'ЯЗКИХ НАФТ УКРАЇНСЬКОГО РОДОВИЩА

Ярмола Т.В.¹, Романчук В.В.², Топільницький П.І.³

Національний університет «Львівська політехніка»; 12, вул. Ст. Бандери. Львів, 79013, Україна

¹Ярмола Тетяна Володимирівна, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти і газу yarmolatetana@gmail.com

²Романчук Вікторія Володимирівна, канд.тех.наук, с.н.с. кафедри хімічної технології переробки нафти і газу

³Топільницький Петро Іванович, канд.тех.наук, професор кафедри хімічної технології переробки нафти і газу petro.i.topilnytskyi@lpnu.ua

Визначено характеристики вихідних нафт та суміші нафт Яблунівського родовища Полтавської області України, для вибору подальших шляхів переробки. Розглядається можливість одержання дорожніх бітумів з високов'язкої нафти. В результаті розгонки суміші нафт одержано дистиляційний бітум, який відповідає вимогам на бітум дорожній 100/150. Щоб покращити довговічність та стійкість до старіння даного бітуму до нього вводили полімерний модифікатор. Дослідження показали, що додавання модифікатора в кількості 3 % є доцільним та підвищує експлуатаційні характеристики бітуму до марки БМВ 60/90.

Ключові слова: нафта високов'язка, бітум дистиляційний, модифікатор, синтетичний віск.

Масштабне будівництво доріг в Україні збільшує попит на бітум – основну складову дорожнього покриття. У той же час Україна виробляє лише третину необхідного обсягу бітуму, решту доводиться закуповувати у інших країн. У 2021 році в Україні було вироблено 330 тисяч тонн бітуму (27,7%), а обсяг імпорту був рекордним – 860 тисяч тонн (72,4%) [1]. В Україні зосереджено приблизно 2 % світових запасів важкої нафти, однак через складність відбору нафти, недостатнього видобутку таких нафт, практично відсутні публікації по їх дослідженню [2]. Цілий ряд покладів важких нафт знайдено на нафтових і газоконденсатних родовищах Дніпровсько-Донецької западини. Як приклад можна навести одне з найбільших — Яблунівське

газоконденсатне родовище, яке розташоване в Полтавській області на відстані 17 км від м. Лохвиця і знаходиться в північно-західній частині приосьової зони Дніпровсько-Донецької западини в межах південного схилу Жданівської депресії. Метою даного дослідження було одержання та модифікація залишкового (дистиляційного) бітуму із суміші високов'язкої нафти Яблунівського родовища (Полтавська область, Україна), а також дослідження його фізико-хімічних властивостей. Визначено основні показники якості залишку від перегонки на відповідність вимогам до залишкового бітуму дорожнього 100/150, що наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Основні показники залишку на відповідність бітуму 100/150

Показник	Дистиляційний бітум, одержаний з суміші нафт Яблунівського родовища	Вимоги до 100/150 відповідно до [4]
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, К	315	312-320
Глибина проникнення голки (пенетрація), при 298 К (0,1 мм)	128	100-150
Розтяжність, при 298 К (см)	157	-
Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	2	-
Температура крихкості, К	255	≤ 258
Температура спалахнення, К	504	≥ 503
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	18	-
Розчинність в органічному розчиннику, %	99,5	≥ 99,0
Індекс пенетрації	- 0,36	Від -1 до 0,7
Інтервал пластичності, К	54	-

Очевидно, що отриманий дистиляційний (залишковий) бітум відповідає всім технічним вимогам.

Для покращення фізико-хімічних характеристик та властивостей старіння бітумів, отриманих із суміші нафти Яблунівського родовища, використано синтетичний восковий модифікатор у кількості 3 %. Синтетичний віск – це синтетичний твердий віск, який з 1997 року успішно використовується в усьому світі в будівництві асфальтових доріг. Процес проводили при температурі 453 К протягом 3 год. при постійному перемішуванні. Саме в цих умовах синтетичний віск повністю розчиняється в бітумі. Характеристики модифікованого бітуму 100/150 + 3 мас. % синтетичного воску наведено в таблиці 3.

Таблиця 2

Основні показники вихідного бітуму та бітуму модифікованого синтетичним ВОСКОМ

Показник	100/150 + 3 мас. синтетичного воску	Вимоги до БМВ 60/90 відповідно до [5]
1	2	3
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, К	348,5	> 331

1	2	3
Глибина проникнення голки (пенетрація), при 298 К (0,1 мм)	72	61–90
Розтяжність, при 298 К (см)	57,5	> 24
Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	5	-
Температура крижкості, К	261	261 - 263
Температура спалахнення, К	505	-
Зчеплюваність з поверхнею скла, %	21	>20
Індекс пенетрації	2,51	-
Інтервал пластичності, К	88,5	-
Зміна властивостей після прогрівання: - зміна маси %мас.	0,27	-
— зміна температури розм'якшення, К	5,0	-
- залишкова пенетрація, %	62	-

Таблиця 2 показує, що введення 3 мас. % синтетичного воску призводить до зміни фізико-хімічних властивостей бітуму і тепер воно відповідає стандартам, необхідним для бітуму марки БМВ 60/90.

Бібліографічний список

1. Europe Modified Bitumen Market - Growth, Trends, Covid-19 Impact, and Forecasts (2022 - 2027). Mordor Intelligence. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/europe-modified-bitumen-market> (accessed Jan 12, 2022).
2. Pan, Y.; Han, D.; Yang, T.; Tang, D.; Huang, Y.; Tang, N.; Zhao, Y. Field Observations and Laboratory Evaluations of Asphalt Pavement Maintenance Using Hot In-Place Recycling. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *271*, 121864. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121864>
3. Topilnytskyu, P.; Stebelska, H.; Romanchuk, V.; Yarmola, T. Technological Features of High-Sulfur Heavy Crude Oils Processing. *Chem. Chem. Technol.*, **2019**, *13* (4), 503-509. <https://doi.org/10.23939/chcht13.04.503>
4. EN 12591. Bitumen and bituminous binders - Specifications for paving grade bitumens.
5. SOU 42.1-37641918-068:2017. Bitumy dorozhni viazki, modyfikovani dobavkamy na osnovi voskiv. Tekhnichni umovy (ational Standards of Ukraine).

PRODUCTION OF DISTILLED BITUMEN FROM HIGH-VISCOSITY CRUDE OILS OF UKRAINIAN FIELDS

Yarmola T.V., graduate student, Romanchuk V.V., PhD in technical sciences, Topilnytsky P.I., PhD in technical sciences (Lviv National University)

The characteristics of initial crudes of Yablunivske field (Poltava, Ukraine) and the properties of blended crudes have been examined to select the ways of their further processing. The crude oils were found to be heavy high-sulfuric oils without light distillates. The possibility of obtaining paving bitumen from blended crudes under study has been considered. Distilled bitumen obtained through distillation of this blend was found to meet the requirements for commercial paving bitumen 100/150. To improve the durability and resistance to aging of resulting bitumen, a polymeric modifier was added. The modifier amount of 3 wt.% was found to be appropriate to improve the operational characteristics of obtained bitumen to those of BMW 60/90 grade.

Keywords: high-viscosity crude oil, distilled bitumen, modifier, synthetic wax.

СЕКЦІЯ III АЛЬТЕРНАТИВНІ ПАЛИВА

УДК 674:621.928.93

A STUDY ON THERMAL BEHAVIOR OF AVOCADO (*PERSEA AMERICANA*) WASTES

Bielecki M.¹, Zubkova V.², Strojwas A.³

The Jan Kochanowski University, Institute of Chemistry, 25-369 Kielce, Uniwersytecka Str. 7, Poland

¹Bielecki Marcin, M.Sc., PhD student, e-mail: s115313@student.ujk.edu.pl

²Zubkova Valentina, DSc, PhD, e-mail: zubkova@ujk.edu.pl

³Strojwas Andrzej, PhD, e-mail: Andrzej.Strojwas@ujk.edu.pl

The course of pyrolysis process of biomass wastes of avocado in loose and briquetted forms was investigated in a high-purity nitrogen atmosphere. The analysis of formed volatile products of pyrolysis was conducted in a TG/FT-IR measurement set. The obtained results indicate that the investigated avocado fruit wastes are different by structural-chemical parameters. These differences cause changes in thermal behavior of their samples in loose and briquetted forms and in nature of interactions between the components of the studied biomass, and, hence, influence the composition of volatile products of their pyrolysis.

Keywords: biomass, waste, interactions, biochar, condensate, TG/FT-IR

The wastes of avocado, both peel (AP) and stone (AS), were the object of this research. The results of elemental analysis and the values of the parameters of the higher heating value (HHV) of the studied samples are presented in Table 1.

Table 1

Main characteristics of the studied samples

Sample name	Main characteristics						
	C[%]	H[%]	N[%]	S[%]	O ^a [%]	A[%]	HHV ^b [MJ Kg ⁻¹]
AS	43.63±0.05	6.20±0.03	0.02±0.00	a	47.00±0.06	3.15±0.05	17.61±0.06
AP	52.29±0.40	7.38±0.03	0.53±0.48	a	29.19±0.43	10.61±0.56	23.70±0.38

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

It follows from the data in Table 1 that both studied samples differ significantly by the content of determined elements, ash, and HHV parameters. The FT-IR studies of obtained dried wastes prove that the studied samples differ by the composition of functional groups (Fig. 1).

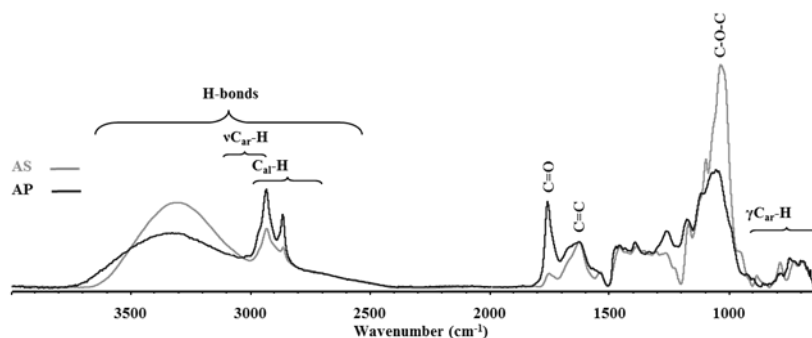


Fig. 1 The ATR spectra of initial AS and AP samples

The pyrolysis was carried out in a Q50 thermobalance manufactured by TA Instruments Inc. and in a PRC 70 × 708/110 M pipe oven manufactured by the Czylok company in accordance with the methodology described in [1]. The char and parts of the volatile products condensed in methanol were obtained in this oven. The influence of briquetting on the thermal behavior of samples can be observed in the course of DTG curves of AP sample. The deconvolution of DTG curves for AP sample was performed using an OMNIC9 software (Fig. 2). The results of deconvolution suggest that under the influence of briquetting the interactions take place between the basic components of the briquetted avocado biomass. As a result of these interactions, the thermal stability of lignin and pectin decreases: larger relative amounts of these pseudo-components are involved in the formation of the DTG curve. The contribution of the hemicellulose pseudo-component decreases by 7.9%. The contribution of cellulose I pseudo-component in the formation of the curve for the weight loss rate depending on the temperature is reduced by 2.1%.

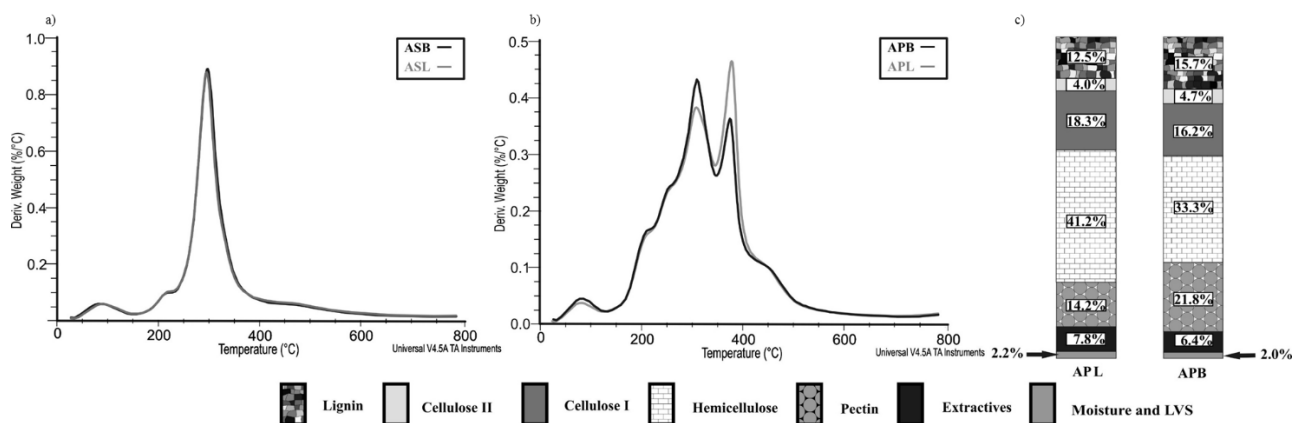


Fig. 2 The DTG curves of AS (a) and AP (b) samples, the results of deconvolution of the DTG curves of AP (c) samples in loose (APL) and briquetted (APB) form

Fig. 3 presents the FT-IR spectra of the volatile products of pyrolysis of AS and AP samples in loose and briquetted form at higher temperatures of decomposition of biomass (Fig. 2 a, b). To make a contrastive analysis easier, the spectra were presented in such a way that the height of the CO₂ band in them was the same.

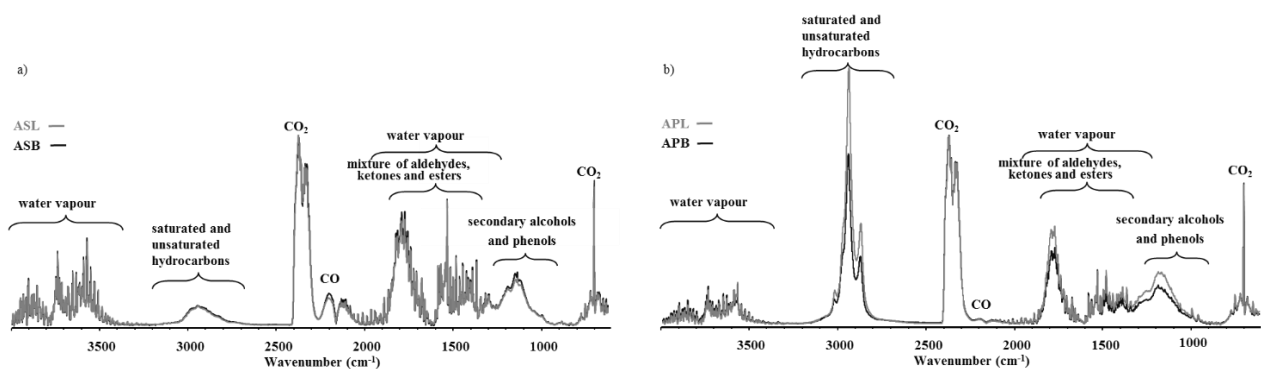


Fig. 3 The FT-IR spectra of volatile products emitted during pyrolysis of loose and briquetted AS (a) and AP (b) samples

It follows from the shape of the normalized FTIR spectra that briquetting does not significantly change the composition of the volatile products of AS sample. A considerable amount of saturated and unsaturated hydrocarbons, compounds with carbonyl groups (esters, ketones, aldehydes, carboxylic acids) along with secondary alcohols and phenols are released from the pyrolyzed AP sample under the influence of briquetting. This results from the interaction between the basic biomass components in the briquetted AP sample. The comparative analysis of the normalized ATR spectra of the non-pyrolyzed AP sample and the chars in Fig. 4 suggests that the C-O-C glycosidic bond near 1030 cm^{-1} is broken during pyrolysis, the contribution ratio of hydrogen bonds and $C_{ar}\text{-H}$ and $C_{al}\text{-H}$ bonds decreases, and the bands indicating the presence of C=O groups disappear. Nevertheless, the briquetting of samples does not significantly affect the structural-chemical parameters of chars and condensates obtained from AP sample.

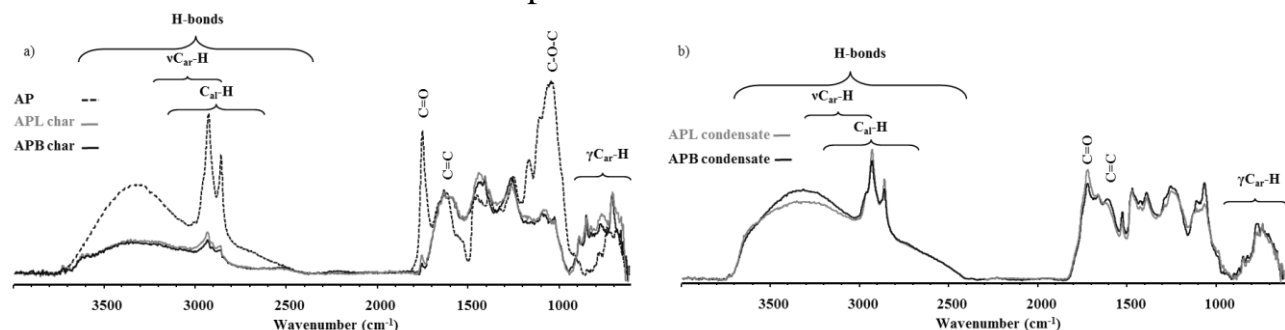


Fig. 4. The ATR spectra of AP samples and of chars (a) and condensates (b) as its pyrolysis products

References:

[1] V. Zubkova, A. Strojwas, M. Bielecki. Analysis of the Pyrolytic Behaviour of Birch, Maple, and Rowan Leaves. *Energies*, 14 (2021) 2091. <https://doi.org/10.3390/en14082091>.

УДК 665.753.4

ВПЛИВ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ТА СУМІШЕВИХ ПАЛИВ НА МАТЕРІАЛИ ДВИГУНА

Шевченко О.Б.¹, Попитайленко Д.В.²

ДВНЗ Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпро, пр. Гагаріна 8, Україна

¹ Шевченко Олена Борисівна, кандидат техн. наук., доц. каф. Технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, e-mail: e_shevchenko@ua.fm

² Попитайленко Дарина Володимирівна, магістр, аспірант, каф. Технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, e-mail: darinapopy@gmail.com

Використання метилових естерів жирних кислот в якості компонента палива вирішує ряд питань, від екологічних до економічних, але одним з недоліків є руйнівний вплив МЕЖК на матеріали двигуна. Досліджено агресивність МЕЖК по відношенню до конструкційних матеріалів паливних систем.

Ключові слова: метилові естери жирних кислот, корозійна агресивність, гума, сумішеве дизельне паливо.

У зв'язку зі зменшенням запасів нафти, погіршенням екологічної ситуації у світі та зростанням забруднення навколишнього середовища доцільним є дослідження питання про заміну традиційних моторних палив альтернативними паливами. Сьогодні інтенсивно використовуються метилові естери жирних кислот (МЕЖК), які можуть додаватися в будь-якій концентрації до мінерального дизельного палива, або повністю замінити його, оскільки мають схожі експлуатаційні характеристики.

Основною перевагою виробництва МЕЖК є можливість використання в якості сировини нехарчових олій, жирів та жировміщуючих відходів, що частково вирішує проблему їх утилізації. Проте є й недоліки. Присутність води та вільних жирних кислот робить МЕЖК більш агресивними, ніж вуглеводневе паливо. Корозія, викликана контактом з МЕЖК, скорочує термін служби деталей паливної системи та погіршує властивості палива, що негативно впливає на роботу двигуна.

Корозійно-активні іони, що містяться у воді, сприяють зростанню мікроорганізмів і можуть гідролізувати метилові естери з утворенням більш корозійно-активних жирних кислот на межі розділу паливо/вода. В результаті окислення утворюються нерозчинні смоли, а також відкладення та інші вторинні продукти окислення, такі як низькомолекулярні органічні кислоти, альдегіди та кетони, що підвищують загальну кислотність, в'язкість, йодне число та корозійну активність [1].

Ступінь руйнування еластомерів збільшується в ряді: нейлон, фторкаучук, силіконовий каучук і нітриловий каучук. Деградація та набухання еластомерів у МЕЖК відбувається через реакції між полімерними ланцюгами та поперечними зв'язками або з наповнювачем у матриці. Нітриловий каучук демонструє слабку полярність, оскільки дизельне паливо неполярне, велика різниця в полярності призводить до меншого корозійного впливу та набухання. Навпаки, оскільки молекули МЕЖК слабополярні, маленька різниця у полярності призводить до більшого ступеня руйнування [2].

Мінеральне дизельне паливо та МЕЖК по-різному взаємодіють із конструкційними матеріалами через відмінності у хімічному складі. Тому властивості МЕЖК вимагають подальшого вивчення. На сьогоднішній день сумісність альтернативного палива з матеріалами, які широко

використовуються в дизельних двигунах недостатньо вивчена, тому повністю не гарантована.

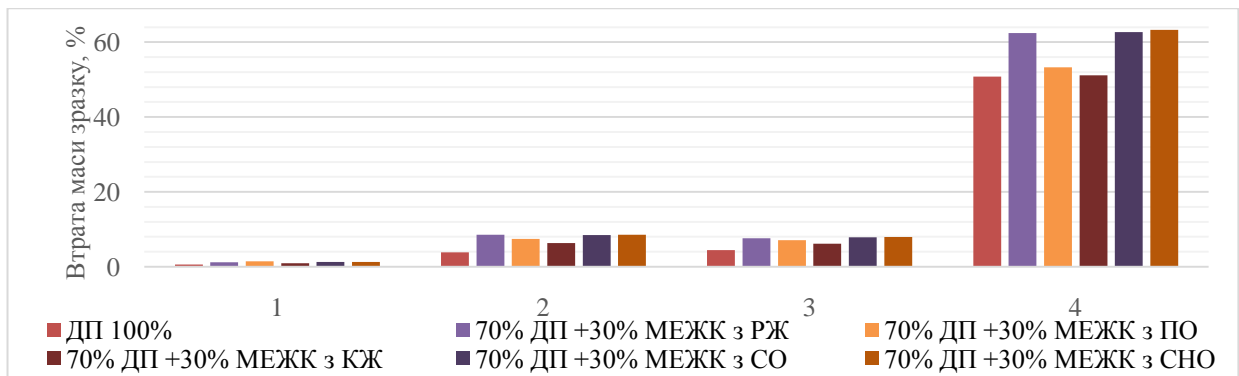
В процесі експлуатації двигунів паливо контактує з гумо–технічними виробами (прокладками, ущільненнями). Основними матеріалами ущільнюючих елементів в паливній системі автомобілів є середньотверді, морозо- та оливостійкі гуми на основі бутадієн-нітрильних каучуків. Через різний склад вихідної сировини для МЕЖК, відрізняється ступінь руйнівного впливу. На руйнування впливає ряд факторів, таких як концентрація МЕЖК у сумішевих паливах, вміст води, карбонової кислоти, температура та тривалість занурення.

Було проведено дослідження впливу різних палив на оливобензостійкі гуми різного складу. В роботі використовувалися бутадієн-нітрильні каучуки з низьким та високим вмістом акрилової кислоти, а також дані гуми з пластифікаторами ПВХ та ПХ. Для проведення випробування було виготовлено зразки прямокутної форми. Стійкість до дії сумішевих палив проводили протягом 24 годин при температурі 22°C. Зразки періодично витягували і зважували на аналітичних вагах. Експеримент закінчували при досягненні постійної маси.

При дії МЕЖК на метали спостерігається утворення ямок та нерівностей на поверхнях внаслідок корозії. Швидкість та інтенсивність корозійного впливу залежить від вихідної сировини для виробництва МЕЖК та температури зберігання. Корозійну активність МЕЖК по відношенню до металів оцінювали через зміну маси пластинки до і після випробування. У роботі використовувалися зразки таких металів: мідь, алюмінієвий сплав, сталь, латунь. Металеві пластинки обробляли і шліфували для отримання однорідної поверхні, без шорсткості і зазубрин. Штангенциркулем вимірювали розміри пластинки та зважували на аналітичних вагах. Після зважування пластинки поміщали в досліджувані зразки палив та витримували протягом 24 годин в термостаті при температурі 120 °C. Після закінчення експерименту з пластинок видаляли утворені відклади. Потім пластинки висушувалися і зважувалися на аналітичних вагах.

Для проведення досліджень використовувалися зразки МЕЖК з риб'ячого жиру (РЖ), курячого жиру (КЖ), пальмової олії (ПО), соєвої олії (СО), соняшникової олії (СНО), дизельне паливо (ДП) та сумішеві палива з 30% добавкою даних МЕЖК.

Результати дослідження активності МЕЖК по відношенню до металів та еластомерів наведені на рисунках 1–2.



1- бутандієн-нітрильний каучук з високим вмістом акрилової кислоти; 2- бутандієн-нітрильний каучук з низьким вмістом акрилової кислоти; 3- бутандієн-нітрильний каучук з високим вмістом акрилової кислоти та пластифікатором ПВХ; 4- бутандієн-нітрильний каучук з високим вмістом акрилової кислоти та пластифікатором ПХ

Рис. 1 Втрата маси зразків гум в різних видах палив

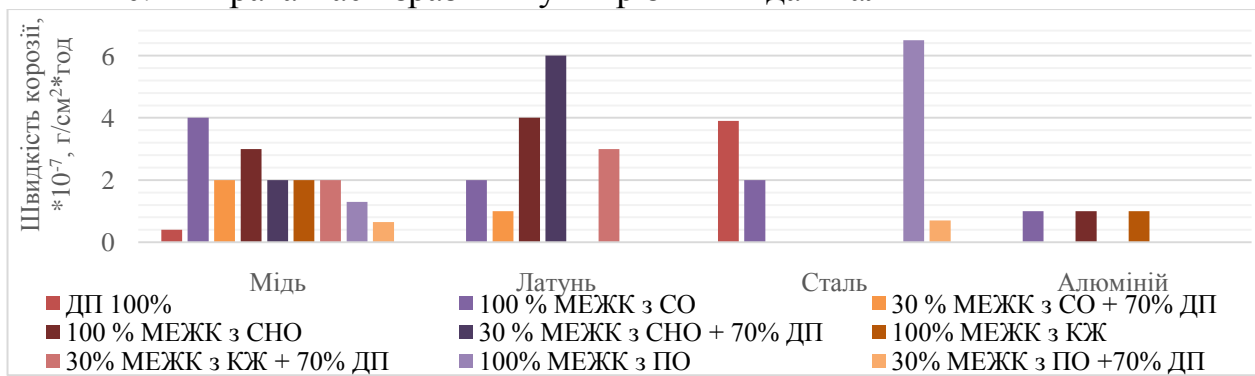


Рис. 2 Швидкість корозії металевих пластин у МЕЖК з різної сировини

В ході дослідження стійкості гум, спостерігалось набухання, розтріскування та руйнування зразків. Як видно з рисунку 1 найменш стійким до руйнівного впливу сумішевих палив виявився зразок бутандієн-нітрільного каучуку з високим вмістом акрилової кислоти та пластифікатором ПХ. Вплив на еластомери, підвищувався зі збільшенням концентрації МЕЖК.

Аналізуючи результати представлені на рисунку 2 були отримані наступні висновки. Зразки алюмінію та латуні показали високу стійкість до корозії в сумішевих дизельних паливах. Майже всі зразки МЕЖК, крім МЕЖК з пальмової олії, знижували швидкість корозії сталі та міді за рахунок утворення на поверхні захисної плівки. Підвищена корозійна агресивність МЕЖК із соняшникової олії пов'язана з високим вмістом олеїнової кислоти.

Дослідження корозії матеріалів двигуна вивчається за умов не схожих на фактичні умови роботи – в процесі роботи двигуна відбуваються перепади тиску і температури. Агресивність МЕЖК по відношенню до конструкційних матеріалів паливних систем в умовах роботи потребує подальшого вивчення.

Бібліографічний список

1. Sorate, K. A. Biodiesel properties and automotive system compatibility issues / K.A. Sorate, P. V. Bhale // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – № 41. – P. 777–798.

2. Chandran, D. Critical relationship between biodiesel fuel properties and degradation of fuel delivery materials of a diesel engine, / D. Chandran, S. Gan, H.L.N. Lau, R. Raviadaran, M. Salim, M. Khalid // Thermal Science and Engineering Progress. – 2018. – 34 P.

INFLUENCE OF ALTERNATIVE AND MIXED FUELS ON ENGINE MATERIALS

Shevchenko O.B., PhD in technical sciences, Popytaylenko D.V., postgraduate student (SHEI "USUCT")

The use of fatty acid methyl esters as a fuel component solves a number of issues, from environmental to economic, but one of the disadvantages is the destructive effect of FAME on engine materials. The aggressiveness of FAME in relation to construction materials of fuel systems is investigated.

Key words: fatty acid methyl esters, corrosion aggressiveness, rubber, blended diesel fuel.

ВЛАСТИВОСТІ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ПАЛИВ ДЛЯ ГАЗОТУРБІННИХ ДВИГУНІВ НА ОСНОВІ СПИРТІВ

Яковлєва А.В.¹, Московчук М.В.², Слесаренко К.С.³, Бошков В.В.⁴

Національний авіаційний університет, 03058, м. Київ проспект Любомира Гузара 1, Україна

¹Яковлєва Анна Валеріївна, кандидат технічних наук, пров. наук. співроб., e-mail: anna.yakovlieva@nau.edu.ua

²Московчук Максим Вікторович, пров. фахівець, e-mail: max.moskovchuk@gmail.com

³Слесаренко Катерина Сергіївна, мол. наук. співроб., e-mail: kate.corp88@gmail.com

⁴Бошков Василь Васильович, мол. наук. співроб., e-mail: vasiliyboskov@ukr.net

Виконано аналіз сучасного стану виробництва та використання традиційних і альтернативних авіаційних палив. Проведено огляд технологічних процесів одержання альтернативних палив для газотурбінних двигунів зі спиртової сировини. Проведено експериментальні дослідження основних фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей альтернативних палив для газотурбінних двигунів на основі сиртової сировини. На основі експериментальних даних зроблено порівняльну характеристику властивостей традиційних і альтернативних авіаційних палив

Ключові слова: *паливо для газотурбінних двигунів, альтернативне паливо, експлуатаційні властивості, спиртова сировина, етанол, бутанол, фізико-хімічні властивості, технологічний процес*

Скорочення світових запасів нафти і продуктів її перероблення, погіршення стану навколишнього середовища визначає актуальність та потребу у використанні альтернативних видів палива, зокрема для авіаційного транспорту. У той же час, технологічні процеси виробництва та використання альтернативних авіаційних палив з відновлюваної сировини мають бути екологічно безпечними та не зумовлювати конкуренції іншим сферам промисловості.

Сьогодні досягнуто значний прогрес у галузі розроблення та використання альтернативних авіаційних палив. У той же час актуальним є розвиток та розширення сировинної бази для одержання альтернативних палив, удосконалення технологічних процесів її перероблення, лабораторні, стендові дослідження та льотні випробування нових видів палив, а також їх сертифікація

та допуск до використання. Враховуючи зазначене вище, метою даної роботи є аналіз технологічних процесів одержання компонентів палив для газотурбінних двигунів на основі спиртів та дослідженню їх впливу на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості палив для газотурбінних двигунів.

Технологічний процес одержання альтернативних палив для ГТД зі спиртів (AtJ) включає у себе три основні етапи (рис. 2.1):

1. зневоднення спирту біологічного походження до відповідного олефіну;
2. олігомеризація олефінів до нового олігомеризованого олефіну;
3. гідрування олігомеризованого олефіну до насиченого вуглеводневого продукту.

Ці три процеси є добре відомими і широко використовуються в нафтохімічній промисловості, і головною перешкодою на шляху розвитку цієї технології є їх інтеграція. Спирти, що зазвичай використовуються у технології AtJ, включають невеликі сполуки з кількістю атомів вуглецю C₂ – C₄, такі як етанол (спирт біологічного походження, що найбільш широко виробляється у світі) та бутанол (н-бутанол та ізо-бутанол). Ці спирти можуть бути отримані з цукровмісної біомаси за допомогою мікробних технологій бродіння, подібних до тих, що використовуються у пиві та виноробстві

Технологія одержання палива для ГТД зі спиртів, що містить синтетичні парафонові вуглеводні загально відома у світі як технологія *AtJ-SPK – Alcohol To Jet Synthesized Paraffinic Kerosene*. Дана аббревіатура технології стосується палива для ГТД на основі спиртів, що не містить ароматичних вуглеводнів.

Відомою є також технологія виробництва альтернативного палива для ГТД зі спиртів, що містить у своєму складі ароматичні вуглеводні. Ця технологія називається *AtJ-SKA – Alcohol To Jet - Synthesized Kerosene with Aromatics*. Принципово технологічний процес одержання палива *AtJ-SKA* є таким же, як технологічний процес *AtJ-SPK*, за винятком наявності додаткового етапу ароматизації вуглеводнів.

Комплекс фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей нових альтернативних палив для ГТД зі спиртів досліджували в ході лабораторних випробувань за стандартними методиками. Деякі з властивостей вважаються основними і можуть визначати та прогнозувати подальшу експлуатацію нових видів палива. Серед цих властивостей досліджено густину, фракційний склад, в'язкість, температуру замерзання та спалаху.

На першому етапі дослідження ці властивості були визначено для чистих традиційного нафтового палива та двох видів альтернативних авіаційних палив, одержаних зі спиртів. Отримані результати порівняно з вимогами нормативних документів ASTM D7655 і ASTM D1655 і представлено у таблиці 1.

З результатів у таблиці видно, що випробуваний зразок традиційного авіаційного палива для ГТД повністю відповідає стандартним вимогам. У той же час деякі властивості палив для ГТД на основі спиртів дещо відрізняються. Ми можемо спостерігати надзвичайно низьку температуру замерзання обох зразків палив, а також густину палива AtJ-SPK, що не відповідає стандартним вимогам.

Порівняльна характеристика досліджених зразків палив та вимог нормативних документів

Властивості палив	Одиниці вимірювання	ASTM D7655	ASTM D1655	Нафтове паливо для ГТД	Паливо AtJ-SPK	Паливо AtJ-SKA
Густина за температури 15 °С	кг/м ³	775–840	775–840	795	757	786
Фракційний склад:						
Температура початку кипіння, не більше	°С	визнач.	визнач.	155,6	174,6	164,8
Температура перегонки 10 %, не більше		205	205	169,8	178	174,8
Температура перегонки 50 %		визнач.	визнач.	195,1	180,9	186,7
Температура перегонки 90 %		визнач.	визнач.	238,9	220,1	205,6
Температура кінця кипіння, не більше		300	300	258,5	249,8	249,6
В'язкість за температури мінус 20 °С, не вище	мм ² /с	8.0	8.0	3,8	4,8	3,4
Температура початку кристалізації, не вище	°С	мінус 47	мінус 47	мінус 49	мінус 80	мінус 80
Температура спалаху, не нижче	°С	38	38	44	47,5	48,5

Розглянуто та проаналізовано технологічні процеси одержання альтернативних палив для газотурбінних двигунів зі спиртової сировини. Показано, що найбільш технологічно зрілими та комерційно доступними є технології одержання синтетичних парафінових вуглеводнів, а також синтетичних парафінових вуглеводнів з вмістом ароматичних сполук на основі спиртової сировини;

Досліджено фізико-хімічні та експлуатаційні властивості компонентів палив на основі спиртової сировини та їх сумішей з нафтовим паливом для газотурбінних двигунів. Показано, що введення біокомпонентів на основі спиртової сировини до складу авіаційного палива обмежується за показником густини і не має перевищувати 50 %; при цьому біокомпоненти на основі спиртової сировини з вмістом ароматичних сполук цілком відповідають вимогам до якості традиційних авіаційних палив і можуть використовуватися у необмеженій кількості.

Бібліографічний список

1. Lee DS, Fahey DW, Forster PM, Newton PJ, Wit RC, Lim LL, Owen B, Sausen R. Aviation and global climate change in the 21st century. *Atmos Environ.* 2009;43(22):3520–37.
2. Yakovlieva A., Boichenko S., Lejda K., Vovk O. Modification of jet fuels composition with renewable bio-additives. Monograph. K.: Center for education literature, 2019, 207 p.
3. G. R. Wilson, T. Edwards, E. Corporan, R. L. Freerks, *Energy and Fuels* 2013, 27, 962–966.
4. Boichenko S., Yakovlieva A. Systems, Energy Efficient Renewable Feedstock for Alternative Motor Fuels Production: Solutions for Ukraine. In: *Decision and Control in Energy I: monograph*, Springer, Swizerland, 2020, p. 247-259.
5. Yakovlieva A., Boichenko S., Vovk O. Overview of innovative technologies for aviation fuels production // *Journal of Chemistry and chemical technology*, 2013, Vol. 7, No. 3., P. 305–312.

PROPERTIES OF ALTERNATIVE JET FUELS BASED ON ALCOHOLS

Yakovlieva A.V., PhD in technical sciences, Boshkov V.V., Slesarenko K.S.,
Moskovchuk M.V. (National Aviation University)

The analysis of the current state of production and use of traditional and alternative aviation fuels is performed. The review of technological processes of obtaining alternative jet fuels from alcohol feedstock is carried out. Experimental studies of the basic physical-chemical and operation properties of alternative jet fuels based on alcohol feedstock is performed. On the basis of experimental data the comparative characteristic of properties of traditional and alternative aviation fuels is made.

Keywords: jet fuel, alternative fuel, operation properties, alcohol feedstock, ethanol, butanol, physical-chemical properties, technological process

УДК: 544.653.1

Purification of petroleum products by treating with Fuller earth

Figueiro B.K, Tulska A.G.

Benedito Figueira Caialo – National technical university “Kharkiv polytechnic institute”, post-graduate student; Kharkiv, Ukraine; e-mail: joixben@outlook.com

Alona Gennadiivna Tulska –National technical university “Kharkiv polytechnic institute”, PhD, associate professor; Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3982-6996>; e-mail: alona.tulska@khpi.edu.ua

Keywords: petroleum, purification, mineral adsorbents

Fuller’s Earth is a natural material with a high absorption capacity, consisting mainly of attapulgite. Refers to the bleaching and purifying clay species. Fuller’s earth has wide range of usage in different spheres: cosmetics production, chemistry, industry. Mainly this material is widely used for oil purification.

Origin. Fuller’s earth (also called Montmorillonite or Bentonite) is represented by clays of montmorillonite composition or siliceous rocks (diatomite, trapezoid, flask). Montmorillonite is a typical product of aluminosilicate weathering. It is one of the main minerals in many soils, the main component of bentonite.

Color. White or gray, in the presence of impurities, brown, red, greenish, with a pink or gray-blue hue.

Deposits. USA (Florida, Virginia, Alabama, California), France (Montmorillon), Germany, Japan, and Hungary (Tokaj).

Chemical composition of Fuller’s Earth

Component	Content, %
SiO ₂	53.42
Al ₂ O ₃	10.06
Fe ₂ O ₃	3.58
TiO ₂	0.52
CaO	1.29
MgO	9.18
Loss on ignition	9.42
Chemically free water	11.83

Oil Treatment technologies. Fuller's Earth is used to stabilize gasoline (Gray process) to remove resin-forming substances and when cleaning lubricating oils for clarification. In the latter case, it competes with bauxite. Fuller's earth is regenerated by burning at 538 h-649 ° C, but is sensitive to burning (sintering) and usually requires replacement after 5-15 regenerations.

Neutralization of highly viscous oils containing products of the reaction of sulfuric acid purification by aqueous alkali is almost impossible due to rapid emulsification, but it is easily accomplished by a contact method. Also used acid-activated bentonite or fine-grained fuller's earth. These adsorbents are used in the form of a powder in the size from 100 to 200 mesh in an amount from 12 to 120 grams per liter. The adsorption capabilities of Fuller earth have been successfully applied in CMM-R type of plants, which are used for the processing of electrical insulating, industrial and turbine oils.

References

1. Test Method for Measurement of Turbidity in Mineral Insulating Oil of Petroleum Origin (Withdrawn 2012) ASTM International, West Conshohocken, PA, USA (2005)
2. Structural modification of regenerated fuller earth and its application in the adsorption of anionic and cationic dyes Beltran-Pérez, Oscar Dario et al. DYNA(2015),82(189):165
3. Application of petroleum-based oil in power transformer N. David, T. Michel (Eds.), Natural Gas Research Progress, Nova Science Publishers Inc, Hauppauge, NY, USA (2008), pp. 229-251
4. Mineral Insulating Oils in Electrical Equipment – Supervision and Maintenance Guidance (2013)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Кафедра технологій переробки нафти, газу та твердого палива

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН

Тези доповідей
V МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ

Укладач
Відповідальний секретар
Технічний редактор

Мірошніченко Д.В.
Білець Д.Ю.
Білець Д.Ю.

Підписано до друку 25.04.2022.
Папір офсетний. Гарнітура Pt Serif
Умовн. друк. арк. 6,4. Умовн. фарбо-відб. 6,4.
Термін придатності необмежений,
зберігати в сухому місці.

Видавництво «Крок»
Свідоцтво ДК No.3538 від 30.07.2009 року
вул. Гайова, 56, м. Тернопіль, Україна, 47722
info@krokbooks.com
KrokBooks.com